

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук (УФИЦ РАН)
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уфимский государственный нефтяной
технический университет» (УГНТУ)

На правах рукописи



Жирнова Евгения Дмитриевна

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО
ЦЕОЛИТА МСМ-22 ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ
С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Травкина Ольга Сергеевна

Уфа – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 Литературный обзор.....	12
1.1 Химический состав, структура и физико-химические свойства цеолита МСМ-22.....	12
1.2 Способы получения порошкообразного цеолита МСМ-22	16
1.3 Способы получения иерархических цеолитных материалов структурного типа МWW	27
1.4 Способы синтеза гранулированного цеолита МСМ-22	35
1.5 Применение цеолитов структурного типа МWW в катализе и смежных областях.....	38
1.5.1 Применение в алкилировании бензола олефинами	38
1.5.2 Применение в других реакциях кислотного катализа.....	45
1.5.3 Применение в бифункциональном катализе	46
Заключение по главе 1	47
Глава 2 Объекты и методы исследования.....	49
2.1 Методика приготовления порошкообразного цеолита МСМ-22	49
из силикаалюмогидрогеля	49
2.2 Методика приготовления порошкообразного цеолита МСМ-22	50
из аморфного алюмосиликата.....	50
2.3 Синтез гранулированного цеолита МСМ-22.....	50
2.4. Условия приготовления H-форм цеолитов МСМ-22.....	52
2.5 Методики исследования физико-химических свойств полученных материалов	52
2.5.1 Определение химического состава образцов	52
2.5.2 Определение фазового состава и степени кристалличности образцов ..	52
2.5.3 Определение характеристик пористой структуры образцов.....	53
2.5.4 Изучение морфологии и размера образцов	53
2.5.5 Определение кислотных свойств образцов	54

2.5.6 Исследование адсорбционных характеристик образцов в статических условиях	55
2.5.7 Определение прочности гранул.....	56
2.6 Методика изучения каталитических свойств полученных материалов	56
в реакции алкилирования бензола пропиленом.....	56
Глава 3 Синтез и исследование физико-химических свойств порошкообразного и гранулированного цеолитов МСМ-22 высокой степени кристалличности	58
3.1 Синтез порошкообразного цеолита МСМ-22 высокой фазовой чистоты.....	58
и степени кристалличности из силикаалюмогидрогеля.....	58
3.2 Синтез порошкообразного цеолита МСМ-22 на основе синтетического алюмосиликата	68
3.3 Разработка способа кристаллизации гранулированного цеолита МСМ-22 высокой степени кристалличности.....	85
3.4 Сравнительные физико-химические характеристики гранулированных образцов цеолита МСМ-22, полученных разными способами	89
Глава 4 Кислотные и каталитические свойства цеолита МСМ-22	92
4.1 Кислотные свойства синтезированных образцов цеолита МСМ-22	92
4.2 Каталитические свойства синтезированных образцов цеолита МСМ-22 в реакции алкилирования бензола пропиленом.....	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
ВЫВОДЫ	103
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107
ПРИЛОЖЕНИЕ А	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Цеолит MCM-22 (структурный тип MWW) представляет собой один из наиболее востребованных микропористых материалов современной нефтехимии и катализа. Его топология характеризуется наличием двух независимых систем пор – двумерных синусоидальных десятичленных каналов и двенадцатичленных суперъячеек, а также «чаш» на внешней поверхности, что обеспечивает уникальную геометрическую селективность и высокую устойчивость к дезактивации. Благодаря этим особенностям цеолит MCM-22 играет ключевую роль в крупнотоннажных процессах алкилирования бензола олефинами (этиленом и пропиленом) при производстве этилбензола и кумола – важнейших мономеров для синтеза полистирола, фенола и ацетона.

В последние годы сфера применения MCM-22 активно расширяется в направлении «зелёной» энергетики и устойчивого развития. Материал демонстрирует высокую эффективность в качестве катализатора и носителя в процессах дегидрирования пропана в пропилен, переработки метанола в олефины (МТО), олигомеризации лёгких олефинов в компоненты высокооктановых топлив, а также гидрокрекинга возобновляемого сырья (растительных масел) для получения авиационного топлива. Кроме того, цеолит MCM-22 успешно применяется в мембранных и адсорбционных технологиях разделения газов (пропилен/пропан) и в природоохранных технологиях в качестве эффективного носителя фотокатализаторов для очистки сточных вод.

Несмотря на значительный промышленный спрос и обширный массив исследований, посвящённых синтезу порошкообразного MCM-22, его массовое промышленное использование сдерживается отсутствием эффективных и технологичных методов получения гранулированной формы катализатора. Использование порошка в промышленных реакторах с неподвижным слоем невозможно, а традиционная формовка с инертными связующими (бемит, силиказоль, глины) приводит к блокированию устьев микропор, снижению

удельной поверхности и ухудшению доступности активных центров. Альтернативные методы создания гранул без связующего (например, парофазная кристаллизация) либо не обеспечивают требуемой механической прочности, либо сложны в аппаратном оформлении и трудно масштабируемы.

Таким образом, центральной научно-технической проблемой остаётся разработка способа получения гранулированного цеолита MCM-22, сочетающего в себе три ключевых, но трудно совместимых свойства: высокую степень кристалличности и, как следствие, максимальное сохранение уникальных кислотных характеристик; развитую иерархическую (микро-, мезо- и макро-) пористую структуру, обеспечивающую эффективную диффузию объёмных молекул и снижающую скорость коксообразования; а также достаточную механическую прочность для эксплуатации в реакторах с неподвижным слоем. Решение этой фундаментальной и прикладной задачи имеет стратегическое значение для импортозамещения катализаторов, обеспечения технологического суверенитета Российской Федерации в области нефте- и газохимии, а также для развития перспективных «зелёных» химических технологий.

Степень разработанности темы исследования. Гидротермальному синтезу порошкообразного цеолита MCM-22 и исследованию его физико-химических и каталитических свойств посвящено значительное количество научных работ. Вместе с тем, данные о механизме и условиях кристаллизации аморфных алюмосиликатов в цеолиты структурного типа MWW остаются ограниченными.

Известны способы трансформации двухмерного слоистого предшественника MCM-22(P) в соответствующие ему 3D структуры с иерархической системой пор, основанные преимущественно на проведении постсинтетических модификаций, таких как деламинация, силанизация, пилларирование и рекристаллизация. В результате подобных обработок формируются материалы с иными структурами, такие как MCM-36, MCM-56, ITQ-2 и др. При этом в литературе практически отсутствуют сведения о формировании иерархической микро-мезо-макропористой структуры цеолита MCM-22 непосредственно в процессе синтеза, без применения постсинтетических модификаций.

Несмотря на обширный массив публикаций, посвящённых синтезу порошкообразного цеолита МСМ-22 высокой степени кристалличности, информация о разработке методов получения его гранулированной формы, сохраняющей высокую степень кристалличности и пригодной для использования в качестве промышленного катализатора в реакторах с неподвижным слоем, носит фрагментарный и отрывочный характер. Большинство известных подходов к формованию или приводят к снижению содержания цеолита в гранулах и блокированию микропор связующим материалом, или не обеспечивают требуемой механической прочности гранул и развитой вторичной пористости.

Таким образом, разработка эффективного способа получения гранулированного цеолита МСМ-22 с высокой степенью кристалличности и иерархической пористой структурой представляет собой недостаточно изученную научную задачу, решение которой имеет важное значение для создания отечественных высокоэффективных катализаторов алкилирования бензола пропиленом и других процессов нефтехимии.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствуют пункту 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности» и пункту 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах» паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Целью диссертационной работы является разработка перспективного для практической реализации способа приготовления гранулированного цеолита МСМ-22 высокой степени кристалличности и пористой структурой, состоящей из микро-, мезо- и макропор и создание на его основе каталитической системы для реакции алкилирования бензола пропиленом.

Для достижения сформулированной цели решали следующие наиболее важные задачи:

- совершенствование способа синтеза порошкообразного цеолита MCM-22 из силикаалюмогидрогеля;
- изучение влияния условий (состав реакционной среды, температура и продолжительность) кристаллизации аморфного алюмосиликата в водном растворе силиката натрия на характеристики формирующихся материалов;
- разработка перспективного для практической реализации способа синтеза гранулированного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности с микро-, мезо- и макропористой структурой (MCM-22h);
- изучение физико-химических, кислотных и каталитических свойств полученных гранулированных материалов в реакции алкилирования бензола пропиленом.

Научная новизна. Установлено влияние природы кремнийсодержащего сырья на кинетику его растворения в щелочной среде и последующие процессы зародышеобразования и роста кристаллов цеолита MCM-22. Показано, что использование высокодисперсных источников кремния («белая сажа» с удельной поверхностью 720 м²/г и молотый силикагель с удельной поверхностью 500 м²/г) способствует формированию цеолита с высокой фазовой чистотой и степени кристалличности ~98-100 %.

Определены оптимальные условия кристаллизации аморфного синтетического алюмосиликата в цеолит MCM-22. Установлено, что для получения фазово чистого цеолита со степенью кристалличности, близкой к 100 %, необходимо: обеспечить в реакционной смеси мольное отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=2,7$; гексаметиленмин (ГМИ)/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$; введение 20 масс. % кристаллической затравки и продолжительность кристаллизации 96 ч.

Впервые показана возможность кристаллизации гранул, содержащих порошкообразный цеолит MCM-22 и аморфный алюмосиликат, в растворе силиката натрия и гексаметиленмина с формированием гранулированного цеолита MCM-22h, представляющего собой единые сростки кристаллов с

иерархической микро-мезо-макропористой структурой. Установлено, что предложенный подход позволяет получать гранулированный материал без использования дополнительных связующих веществ.

Обнаружено, что гранулированный иерархический цеолит H-MCM-22h сохраняет высокую концентрацию сильных брэнстедовских кислотных центров (354 мкмоль/г), сопоставимую с порошкообразным аналогом, и значительно (на 26-54 %) превосходит по этому показателю образец, полученный традиционной грануляцией со связующими веществами. Это обусловлено отсутствием инертного связующего, блокирующего активные центры.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты диссертационного исследования вносят существенный вклад в развитие представлений о закономерностях гидротермальной кристаллизации цеолитов типа MWW. Расширены знания о влиянии кремнийсодержащего сырья на зародышеобразование и рост кристаллов цеолита MCM-22: показано, что высокодисперсные источники кремния («белая сажа» и молотый силикагель) обеспечивают более высокую скорость растворения в щелочной среде и позволяют получать цеолит со степенью кристалличности 98-100 %. Выявлены оптимальные условия кристаллизации аморфного алюмосиликата в цеолит MCM-22 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,7$; $\text{ГМИ}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$; 20 масс. % затравки; 96 ч), что подтверждает перспективность использования аморфных алюмосиликатов для синтеза цеолитов семейства MWW. Впервые продемонстрирована возможность получения гранулированного цеолита MCM-22h с иерархической микро-мезо-макропористой структурой без связующих веществ при сохранении высокой концентрации сильных брэнстедовских кислотных центров (354 мкмоль/г). Полученные результаты создают прочную научную основу для дальнейших исследований в области синтеза иерархических форм других цеолитов с использованием аморфных алюмосиликатов в качестве источника сырья и временного связующего, а также разработки гранулированных катализаторов без связующих веществ для процессов кислотного катализа.

Практическая значимость работы заключается в разработке перспективных для промышленного внедрения способов синтеза цеолита МСМ-22 в порошкообразной и гранулированной формах, а также высокоэффективного катализатора на его основе. Предложен упрощённый метод получения порошкообразного цеолита МСМ-22 с высокой степенью кристалличности (до 100 %) и фазовой чистотой, не требующий непрерывного механического перемешивания и отличающийся сокращённой продолжительностью кристаллизации и более простым аппаратным оформлением. Разработан способ получения гранулированного цеолита МСМ-22h с иерархической микро-мезо-макропористой структурой путём гидротермальной кристаллизации гранул, содержащих порошкообразный цеолит и аморфный алюмосиликат (в качестве временного связующего); полученный материал обладает высокой механической прочностью (5,39 Н/мм²), развитой пористостью (удельная поверхность 531 м²/г, объём пор 0,86 см³/г) и может быть напрямую использован в реакторах с неподвижным слоем. Создан гранулированный катализатор H-МСМ-22h, проявляющий высокую активность в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом (конверсия пропилена 92,7 %, селективность по кумолу 85,5 %), практически не уступающий порошкообразному аналогу и превосходящий традиционные образцы, полученные грануляцией со связующими веществами.

Результаты работы могут быть использованы на предприятиях нефтехимической промышленности в процессах алкилирования бензола олефинами, диспропорционирования толуола и др., в научно-исследовательских организациях при разработке новых гранулированных цеолитных катализаторов без связующих веществ, а также в учебном процессе при подготовке магистрантов и аспирантов по специальностям «Кинетика и катализ» и «Нефтехимия».

Методология и методы исследования. В основе исследований лежит методология системного анализа. Она предусматривает последовательное изучение с применением методов рентгенофлуоресцентной спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, адсорбции-десорбции азота и ТПД-NH₃ закономерностей синтеза цеолитов МСМ-22, а также

MCM-22h; дальнейшую разработку с использованием полученных результатов способов приготовления упомянутых выше материалов с требуемыми характеристиками; создание на их основе каталитических систем и исследование каталитических свойств в реакции алкилирования бензола пропиленом.

Положения, выносимые на защиту:

- влияние природы источника кремния на морфологию кристаллов и физико-химические характеристики порошкообразных образцов цеолита MCM-22;
- способ синтеза порошкообразного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты из синтетического алюмосиликата;
- перспективный для практической реализации способ синтеза гранулированного цеолита MCM-22h;
- каталитические свойства декатионированного цеолита MCM-22h в реакции алкилирования бензола пропиленом.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность научных положений и полученных результатов основывается на большом объеме взаимодополняющих экспериментальных исследований, проведенных с применением современных физико-химических методов (рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция N_2 , термопрограммируемая десорбция NH_3 , ИК-спектроскопия), реализованных на высокотехнологичных приборах с новейшим программным обеспечением. Полученные результаты согласуются с современными физико-химическими представлениями в области синтеза цеолитсодержащих материалов и литературными данными. Положения, выносимые на защиту, прошли рецензирование в ведущих российских и зарубежных журналах, а также обсуждены на всероссийских и международных конференциях.

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и российских научно-практических конференциях: XVI Научно-практическая конференция «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» (г. Москва, 2022), XVI Международной научно-

практической конференции молодых учёных и специалистов «Актуальные проблемы науки и техники-2023» (г. Уфа, 2023), 10-й Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Москва, 2024), V Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (г. Санкт-Петербург, 2025), X Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2025), IX Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (г. Плёс, 2025).

Личный вклад автора состоит в подготовке литературного обзора, постановке задач исследования, проведении экспериментов по синтезу цеолитов МСМ-22 и исследованию каталитических характеристик полученных материалов, а также в анализе полученных результатов, подготовке материалов к публикации и их апробации.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, тезисы 6 докладов на научных конференциях различного уровня, получен 1 патент РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков, 18 таблиц и библиографию из 173 наименований.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Химический состав, структура и физико-химические свойства цеолита MCM-22

Элементарная ячейка цеолита MCM-22 относится к гексагональной пространственной структуре $P6/mmm$ (Рисунок 1.1).

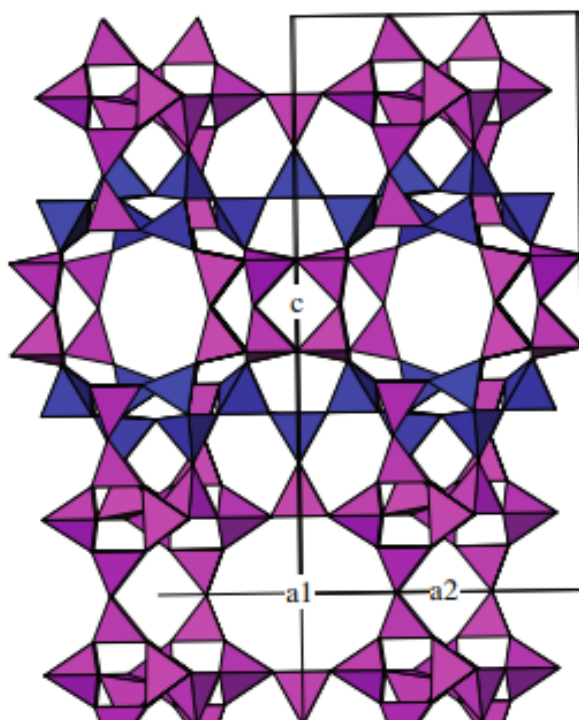


Рисунок 1.1 – Структура MCM-22 [1]

Элементарная ячейка содержит 72 тетраэдрических катиона в 8 кристаллографических неэквивалентных позициях [1]. Примечательным является то, что один из тетраэдрических атомов находится не на поверхности полости, а «скрыт» и связан с четырьмя атомами кислорода. Также структура содержит 144 атома кислорода в 13 кристаллографических неэквивалентных позициях (Рисунок 1.2).

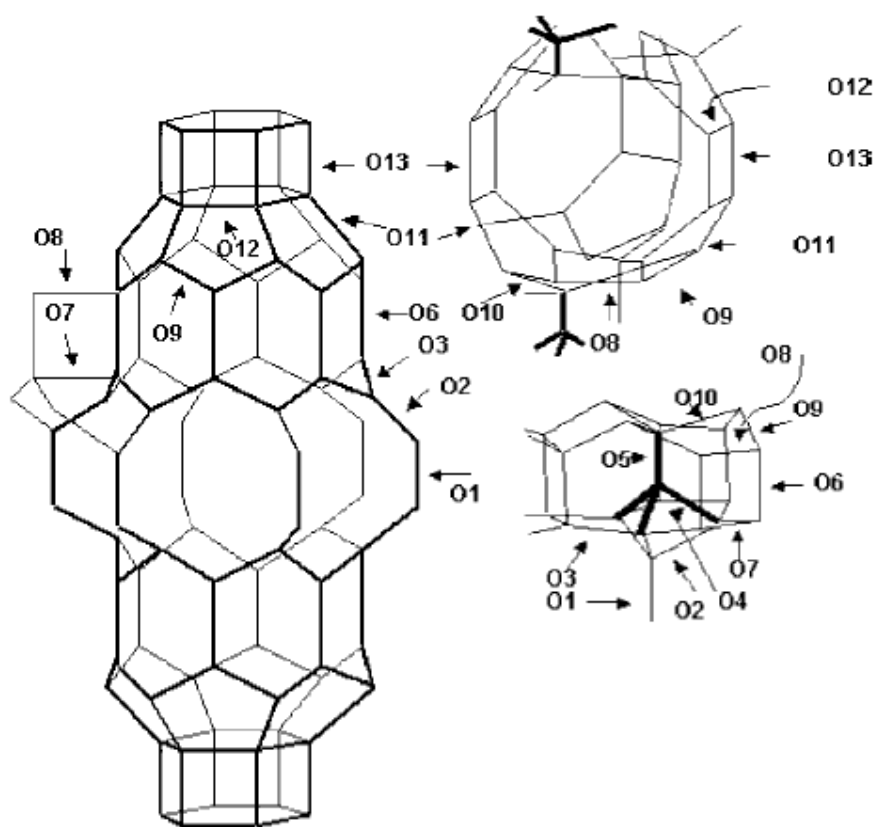


Рисунок 1.2 – Кристаллографические положения кислорода на стенках суперъячейки (слева), вокруг скрытого атома Т (вверху справа) и на стенках синусоидальных каналов (внизу справа) [2]

Кроме того, в элементарной ячейке MCM-22 имеется восемь неэквивалентных позиций Т (Si/Al), представленных на рисунке 1.3. Структурные сегменты Т₁ и Т₄ располагаются на двенадцатичленных кольцах суперъячеек, а Т₂, Т₃ и Т₈ – в десятичных синусоидальных системах, причем Т₂ и Т₃ сочленены с нижней частью суперъячеек. Структурный сегмент Т₅ находится на внутренней стенке суперъячеек, а Т₆ располагается в десятичных соединительных каналах. Единственным структурным сегментом, который внедрен внутрь кармана каркаса и недоступен для молекул-реагентов, является Т₇ [3-5].

Каркасная топология MCM-22 состоит из двух изолированных систем пор. Первая система является двумерной, и представляет собой два сегмента [4³5⁶6³] размером 6,4×6,9 Å (Рисунок 1.4а), соединенных одиночными мостиками Si-O-Si (через атомы Si1) (Рисунок 1.4б), образующими на пересечении «внутрислойной» синусоидальный карман из шести десятичных колец (4,0×5,5 Å) [3].

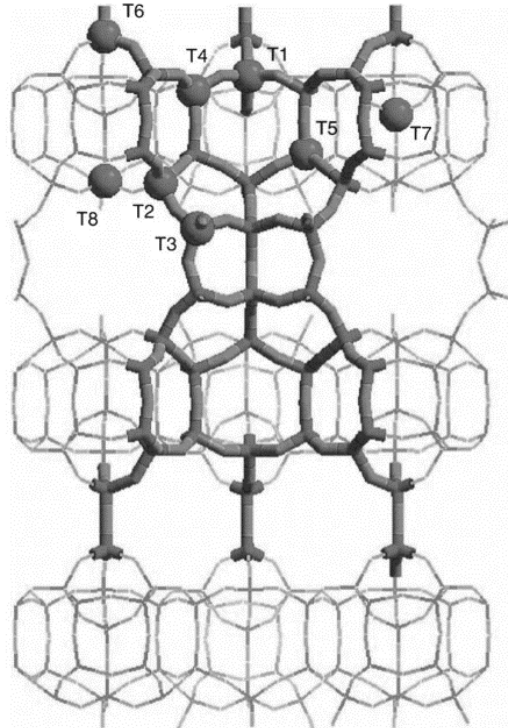


Рисунок 1.3 – Расположение позиций восьми Т–структурных сегментов в цеолите MCM-22 [3]

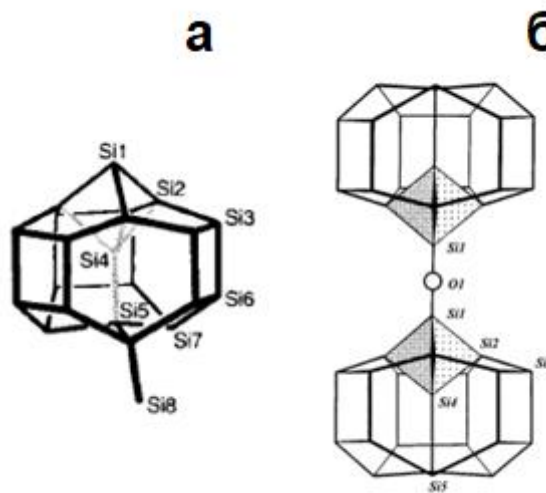


Рисунок 1.4 – (а) Структурный элемент $[4^3 5^6 6^3]$ [3]; (б) Схема связи между структурными элементами $[4^3 5^6 6^3]$ [6]

Вторая система каналов является трехмерной и состоит из большого суперкаркаса с внутренним диаметром двенадцатичленного кольца $\sim 7,1 \text{ \AA}$ и

высотой $\sim 18,2 \text{ \AA}$ (Рисунок 1.5). Суперъячейки располагаются друг над другом и соединяются каналами в виде двойных шестичленных колец, через которые молекулы практически не могут диффундировать. Доступ к суперъячейке осуществляется через искаженное эллиптическое десятичленное кольцо ($4,3 \times 5,1 \text{ \AA}$) в центральной секции. Комбинация из десяти- и двенадцатичленных колец создает большое эллипсоидное пространство в центре суперъячейки диаметром $16,4 \text{ \AA}$ и высотой $4,2 \text{ \AA}$ [1-2, 5-8].

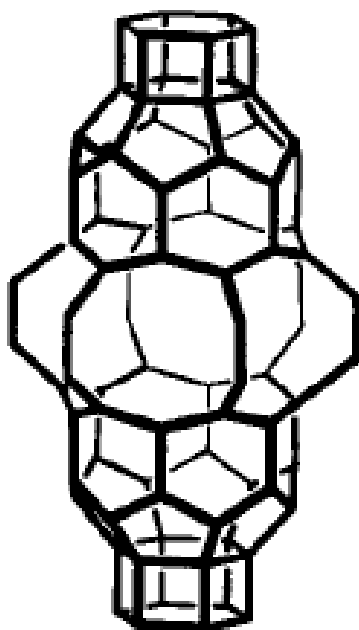


Рисунок 1.5 – Суперъячейка MCM-22 [3]

Структурный анализ показал [9-10], что внешняя поверхность MCM-22 покрыта двенадцатичленными полукарманами ($0,70\text{-}0,70\text{-}0,71 \text{ нм}$).

В работах [11-13] показано, что в суперъячейках цеолита MCM-22 расположено около 42 % протонных центров, в синусоидальных каналах – 36 % и в наружных двенадцатичленных чашах – 22 %.

Авторы работ [14-15] предполагают, что внекаркасный Al чаще всего располагается в двенадцатичленных кольцах суперъячеек в позициях T_1 и T_3 . По результатам расчёта атомы Al также располагаются в десятичленных кольцах синусоидальных каналов в позиции T_4 . Также авторами [1, 13, 15] установлено, что

наиболее стабильные и сильные кислотные центры локализованы в суперъяхейках, а слабые кислотные центры расположены в синусоидальной системе.

Согласно работам [16-17] основными активными центрами в реакции алкилирования бензола являются протонные центры, расположенные на внешней поверхности «чаш». Экспериментальные данные ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье после адсорбции ксилолов и нитрилов, приведенные в работе [2], позволяют предположить, что реакция алкилирования бензола пропиленом в кумол происходит как во внешних суперкаркасах, так и во внутренних полостях цеолита MCM-22.

1.2 Способы получения порошкообразного цеолита MCM-22

В 1990 году исследователи Mobil Oil Corporation разработали и запатентовали способ получения цеолита MCM-22 (MWW, код IZA) [18]. Его получают гидротермальным синтезом слоистого промежуточного предшественника MCM-22(P) из системы, содержащей источники кремния и алюминия, неорганический катион и структурообразующий агент. В дальнейшем, полученную смесь подвергали высокотемпературной кристаллизации с перемешиванием при 150 °С в течение 168 ч. Продукт кристаллизации отфильтровывали, промывали водой, сушили при 120 °С. Полученный при этом предшественник MCM-22(P) прокачивали с образованием цеолита MCM-22.

Известно [1], что на процесс кристаллизации оказывают влияние несколько факторов: концентрация и природа реагентов, температура старения и кристаллизации, а также продолжительность кристаллизации.

Опубликовано большое количество работ, посвященных кристаллизации цеолита MCM-22. Авторы работ [18-20] показали, что одним из основных факторов, влияющих на степень кристалличности и фазовую чистоту цеолита MCM-22, является перемешивание со скоростью не менее 60 об/мин, которое усложняет аппаратное оформление процесса. Согласно работам [21-22], цеолит с высокими значениями степени кристалличности и удельной поверхности может

быть получен в условиях без перемешивания. Авторы работы [21] в ходе своего исследования пришли к выводу, что синтез в условиях перемешивания позволяет сократить продолжительность кристаллизации при сохранении высокой степени кристалличности и фазовой чистоты. Предполагается, что перемешивание предотвращает агрегацию кристаллов, которая приводит к уменьшению удельной поверхности и ограничению массопереноса кремния и алюминия из раствора. Условия синтеза также оказывают значительное влияние на морфологию цеолита MCM-22 (Рисунок 1.6).

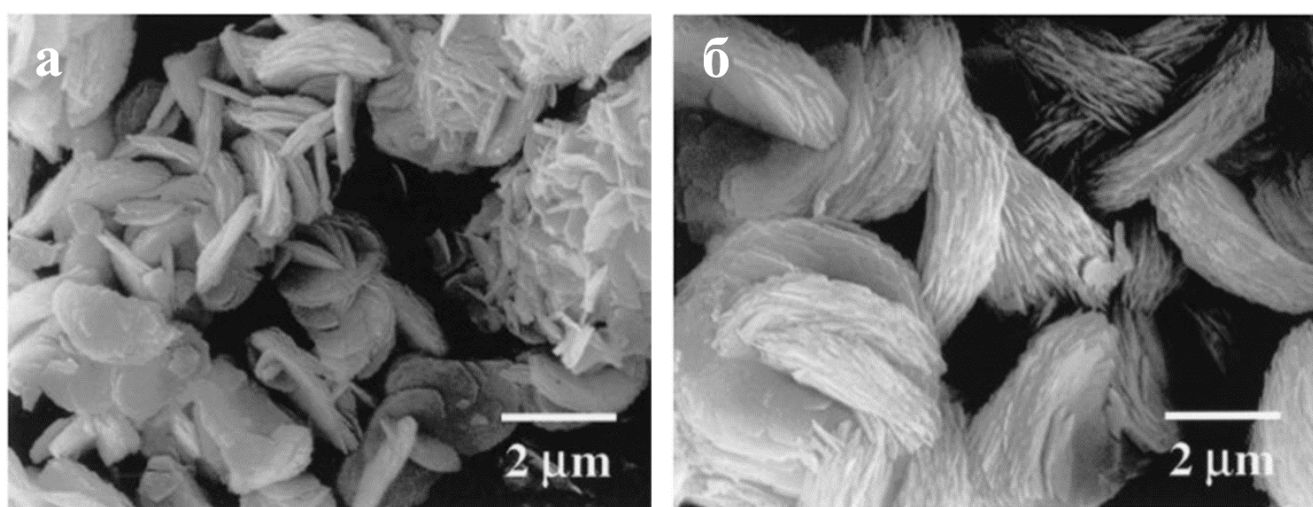


Рисунок 1.6 – Морфология цеолитов MCM-22, полученных в условиях (а) перемешивания и (б) без него [21]

Следует отметить, что кристаллизация в условиях без перемешивания позволяет получить цеолит MCM-22 только в очень узком диапазоне (около 10-30) атомных соотношений Si/Al. При уменьшении атомного соотношения Si/Al до 9 образуются конкурирующие фазы феррьерита (структурный тип FER) [1, 23] и морденита (структурный тип MOR) [24]. Согласно результатам работ [18, 21, 25], увеличение атомного соотношения Si/Al свыше 25 приводит к кристаллизации образцов с низкой кристалличностью или загрязненных конкурирующими фазами, такими как ZSM-5 (структурный тип MFI), феррьерит, морденит и кенияит.

Ряд исследований в литературе посвящен синтезу с соотношением Si/Al выше 25 для улучшения каталитических и адсорбционных свойств цеолита MWW. Получен аналог чистого кремнеземистого цеолита, известного как ITQ-1, прямым синтезом с использованием триметиладамантиламмония (TMAda⁺) в качестве структурообразующего агента [26].

Значительное влияние на кристаллизацию цеолита MCM-22 оказывает природа реагентов. В качестве источника алюминия в реакционной смеси обычно используют алюминат натрия [19, 22, 24, 27-31], гидроксид алюминия [32-33], нитрат алюминия [34], сульфат алюминия [35] или изопропоксид алюминия [36].

Самое большое количество исследований посвящено выбору источника кремния, так как степень его растворения влияет на процессы зародышеобразования и рост кристаллов. Авторами работы [24] изучено влияние природы четырёх источников кремния: кремниевой кислоты, золя кремнезёма, коллоидного силикагеля и приготовленного мезопористого кремнезёма SBA-15. Согласно полученным результатам, образцы цеолита MCM-22 характеризуются высокой степенью кристалличности (~95-99 %). Следует отметить, что выбор источника кремния оказывает влияние на морфологию получаемых кристаллов (Рисунок 1.7).

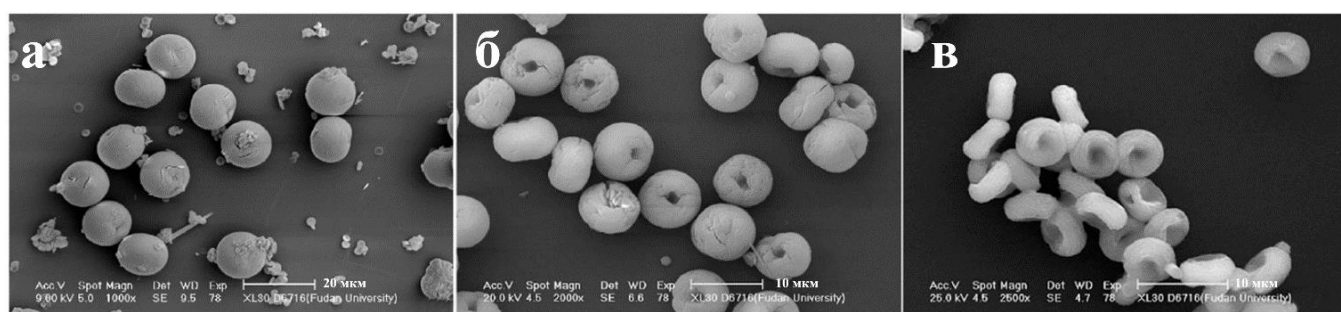


Рисунок 1.7 – Морфология цеолитов MCM-22(P), полученных из различных источников кремния: (а) силикагель, (б) мезопористый кремнезём SBA-15, (в) кремниевая кислота [24]

В работе [37] при синтезе цеолита MCM-22 в качестве источника кремния применяли гидратированный силикат натрия, осаждённый серной кислотой, золь

кремнезёма и коллоидный кремнезём. При использовании силиката натрия продолжительности кристаллизации цеолита МСМ-22 составляет от 80 до 90 ч, тогда как при использовании силиказоля кристаллизация завершается только через 120 ч.

В работе [22] сравнивали характеристики цеолитов, приготовленных с использованием трёх источников кремния, таких как кремниевая кислота ($750 \text{ м}^2/\text{г}$), силикагель ($500 \text{ м}^2/\text{г}$) и осаждённый диоксид кремния ($176 \text{ м}^2/\text{г}$). Установлено, что образец, полученный кристаллизацией в течение 168 ч с перемешиванием с использованием в качестве источника кремния кремниевой кислоты, характеризуется степенью кристалличности равной 100 %; силикагеля – 90 %; и осаждённого диоксида кремния – 80 %. Степени кристалличности всех образцов, полученных после 480 ч синтеза без перемешивания, не превышали 25 %. Однако, для образца, приготовленного с использованием кремниевой кислоты в качестве источника кремния, введение стадии предварительной выдержки геля позволило получить цеолит МСМ-22 со степенью кристалличности, равной 100 %. Таким образом, установлено, что удельная поверхность исследуемого источника кремния оказывает влияние на скорость кристаллизации и фазовую чистоту образующегося цеолита.

Применение метасиликата натрия, жидкого стекла и коллоидного кремнезёма в качестве источников кремния описано в работе [27]. Авторами установлено, что применение метасиликата натрия сокращает индукционный период до 12 ч, при этом продукт достигает 100 % степени кристалличности через 144 ч, тогда как для коллоидного кремнезёма и жидкого стекла индукционные периоды кристаллизации составляют 48 и 60 ч соответственно. Эти различия могут быть обусловлены разной растворимостью источников кремния в щелочной среде. Морфология полученных образцов представлена на рисунке 1.8.

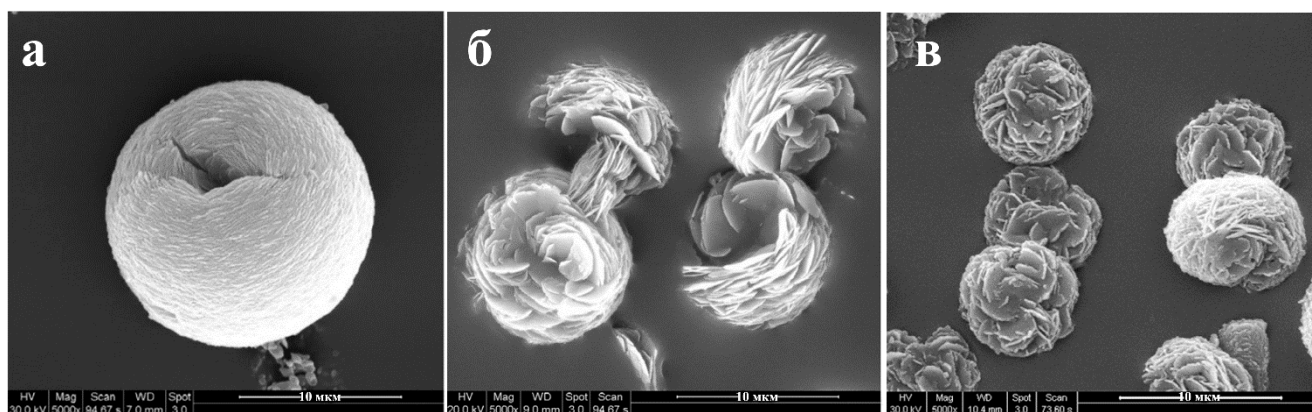


Рисунок 1.8 – Морфология цеолитов MCM-22, полученных из различных источников кремния: (а) коллоидный кремнезём, (б) метасиликат натрия, (в) жидкое стекло [27]

Были проведены исследования с использованием при кристаллизации органических источников кремния, таких как тетраметилортосиликат (ТМОС), тетрабутилортосиликат (ТБОС), тетрапропилортосиликат (ТПОС) и тетраэтилортосиликат (ТЭОС). Установлено, что применение ТПОС и ТБОС из-за небольшой скорости гидролиза приводит к низким значениям степени кристалличности продуктов синтеза [38]. ТМОС из-за чрезвычайной чувствительности к гидролизу также не нашел применение в качестве источника кремния [39]. В работе [28] при синтезе MCM-22 использовали ТЭОС. Эксперимент проводили в две стадии: предварительный гидролиз ТЭОС в кислой среде ($\text{pH} < 2$) и кристаллизацию с темплатом и источником алюминия при $\text{pH} = 11$. Это позволило сократить время кристаллизации по сравнению с традиционным методом синтеза, когда одновременно протекают реакции гидролиза, конденсации и кристаллизации. Цеолит MCM-22 со степенью кристалличности 98 % получен после 72 ч кристаллизации при 158 °С. Полученные результаты объясняются тем, что ТЭОС подвергается гидролизу до мономерных и низкоразветвленных силикатов. Как известно из работы [40], гели, содержащие большие количества мономеров кремнезёма, кристаллизуются быстрее, чем гели, в которых кремнезём содержится преимущественно в высокополимерной форме. Также ТЭОС не содержит ионов щелочных и щелочноземельных металлов, присутствие которых в

источнике кремния замедляет процесс зародышеобразования [41]. СЭМ-изображения образцов цеолита МСМ-22, полученных с использованием в качестве источников кремния ТЭОС и коллоидного кремнезёма, представлены на рисунке 1.9.

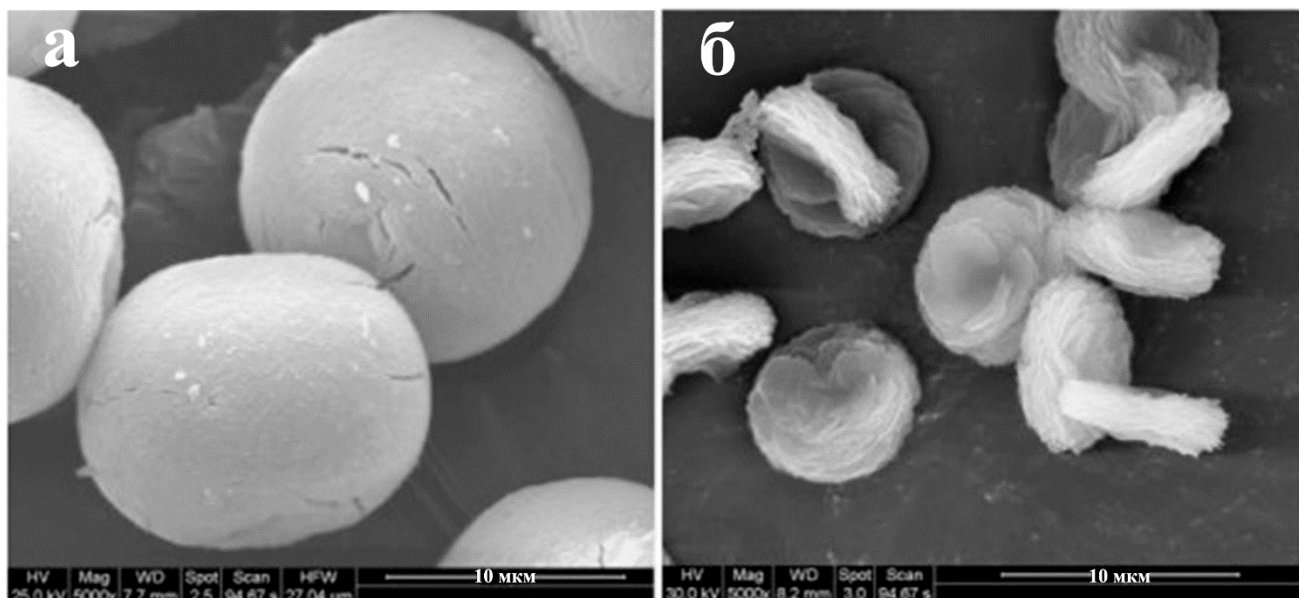


Рисунок 1.9 – СЭМ-изображения образцов МСМ-22, полученных с использованием в качестве источника кремния: (а) коллоидного кремнезёма; (б) ТЭОС [41]

В работе [42] авторы при синтезе цеолита МСМ-22 использовали в качестве источника аморфного кремнезёма обожжённую рисовую шелуху. Синтез проводили без перемешивания. Это позволило сократить продолжительность кристаллизации с 288 до 72 ч. Установлено, что синтезированный образец имел высокую степень кристалличности, удельную поверхность равную $382,8 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор $0,28 \text{ см}^3/\text{г}$.

На скорость кристаллизации и фазовую чистоту образующегося цеолита МСМ-22 оказывает влияние не только выбор источников кремния и алюминия, но и выбор щелочного компонента. Известно, что природа катиона щелочного металла играет также структуроопределяющую роль в гидротермальном синтезе высококремнистых цеолитов [43-44]. В качестве щелочного компонента

используются катионы натрия [19, 22, 24, 27, 28, 30-35], калия [19, 35, 52], рубидия [32], аммония [19] или цезия [21]. Катион Na^+ , источником которого является NaOH , наиболее широко используется в синтезе цеолита MCM-22. В работе [27] детально изучено влияние катионов Na^+ , K^+ и NH_4^+ на синтез цеолита в статических условиях. Гидроксид аммония в качестве источника неорганического катиона не приводит к кристаллизации цеолита MCM-22 даже через 192 ч по причине высокой щелочности реакционной смеси. Авторами также установлено, что при использовании гидроксида калия в качестве источника катиона K^+ наблюдается более длительный индукционный период по сравнению с использованием катионов Na^+ или NH_4^+ . Из анализа кривых кристаллизации следует, что образец, полученный через 168 ч в присутствии катионов K^+ , имел близкую к 100 % степень кристалличности, а образец, полученный в присутствии катионов Na^+ – близкую к 95 %. Также исследователи утверждают, что выбор источника неорганического катиона влияет на морфологию кристаллов (Рисунок 1.10).

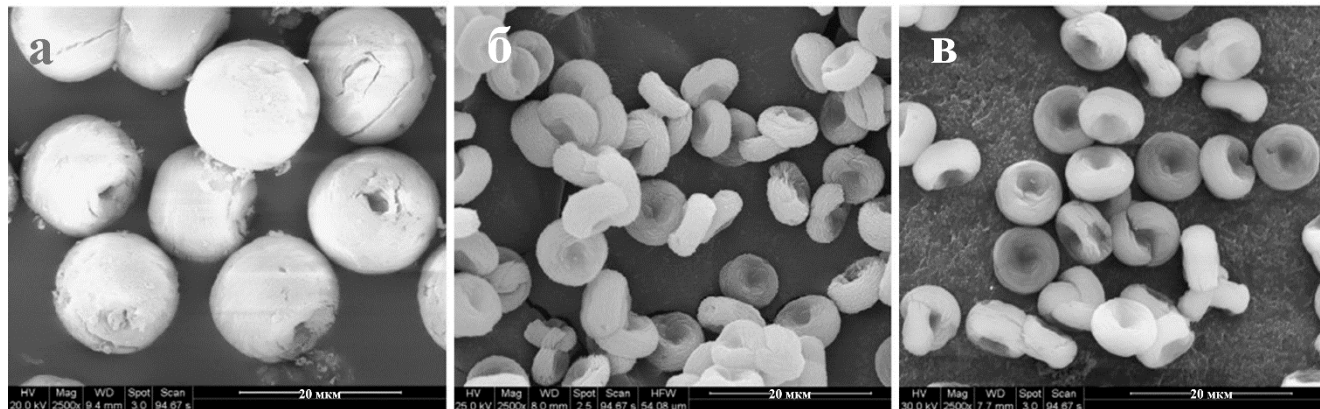


Рисунок 1.10 – Морфология цеолитов MCM-22, полученных из различных источников неорганического катиона: (а) Na^+ , (б) K^+ , (в) NH_4^+ [27]

Результаты, приведенные в работе [21], также подтверждают, что цеолит MCM-22 кристаллизуется быстрее при использовании в реакционной смеси катионов K^+ , чем при использовании катионов Na^+ . Также авторами этой работы изучено влияние катионов NH_4^+ и Cs^+ на синтез цеолитов, и показано, что кристаллический продукт не образуется даже после 336 ч. Однако, авторами более

раннего исследования [32] установлено, что цеолиты MCM-22, полученные в присутствии катионов Na^+ , имеют более длительный индукционный период по сравнению с образцами, полученными в присутствии катионов K^+ .

В работе [45] изучено влияние совместного присутствия катионов Na^+ и K^+ в различных мольных соотношениях на гидротермальный синтез цеолита MCM-22 в статических условиях (без перемешивания). Установлено, что частичная замена 45 % катионов Na^+ на K^+ позволяет сократить продолжительность синтеза цеолита до 144 ч, при этом величина степени кристалличности, равная 100 %, достигается после 240 ч. Вместе с тем, при содержании катионов K^+ в реакционной смеси выше 65 % даже после 240 ч синтеза наблюдается образование низкокристаллических или полностью аморфных материалов.

В качестве структурообразующего агента для формирования цеолитных каркасов структурного типа MWW применяются органические соединения, такие, как гексаметиленамин, N,N,N-триметил-1-адамантанаммония гидроксид, циклогексиламин, гидроксид диэтиламмония, гидроксид диметиламмония, ион N,N,N,N',N',N'-гексаметил-1,5-пентадиаммония, N,N,N,N',N',N'-гексаметилен-1,6-гександиаммоний, пиперидин и 1,4-бис(N-метилпирролидиний)бутан. Из анализа литературных данных следует, что наиболее предпочтительным структурообразующим агентом для синтеза цеолита MCM-22 является гексаметиленимин (ГМИ) [36].

В работе [48] успешно получен прекурсор MCM-22(P) с использованием в качестве структурообразующего агента N,N,N,N',N',N'-гексаметилен-1,6-гександиаммония. При этом показано, что синтез требует строгого соблюдения условий, так как есть возможность образования цеолита EU-1 (структурного типа EUO).

В поисках более дешевого и менее токсичного структурообразующего агента исследователями синтезирован цеолит MCM-22 с использованием пиперидина [46]. Каталитические свойства полученного образца изучены в реакции алкилирования бензола этиленом в этилбензол. Установлено, что в присутствии образца, полученного с применением пиперидина в качестве

структурообразующего агента, наблюдаются более низкие показатели конверсии этилена, чем на образце цеолита MCM-22, приготовленного с применением в качестве темплата ГМИ.

В работе [48] описан способ синтеза цеолита MCM-22, в котором 20 % раствор гексаметиленмина предлагается заменить на н-бутил-н-метилгексаметиленминий. Полученный материал, обозначенный как цеолит VMH, обладает структурой MWW. Кристаллы цеолита VMH характеризуются значительно меньшим размером по сравнению с кристаллами образца MCM-22, синтезированного с использованием только гексаметиленмина в качестве структурообразующего агента. Показано, что цеолит VMH проявляет более высокую каталитическую активность в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом: конверсия пропилена и выход кумола на образце VMH существенно превышают соответствующие показатели цеолита MCM-22.

В работе [49] для синтеза цеолитов MCM-22 и MCM-49 в качестве структурообразующих агентов применяли гексаметиленмин, циклопентиламин, циклогексиламин, циклогептиламин и пиперидин. С использованием гексаметиленмина получен прекурсор MCM-22 (P). Применяя в качестве темплата циклопентиламин, циклогексиламин и циклогептиламин удалось получить только образцы цеолита MCM-49. С использованием пиперидина был получен продукт, представляющий собой смесь из прекурсора MCM-22(P) и цеолита MCM-49 в соотношении 50:50.

Из анализа литературных данных следует, что кристаллизация цеолита MCM-22 может длиться от 48 ч при перемешивании [47] и до 552 ч в условиях без перемешивания [49]. Значительное влияние на скорость кристаллизации оказывает температура. Авторами [37] установлено, что при повышении температуры кристаллизации свыше 150 °C, образуются примесные фазы FER, MOR, MFI. При температуре ниже 150 °C образование фазы MCM-22 незначительно даже после длительной кристаллизации более 100 ч. Однако, другие авторы сообщают, что в интервале температур кристаллизации 135-150 °C образуется цеолит MCM-22, не содержащий примесных фаз [20, 29, 50, 51]. Согласно [52] для полной

кристаллизации цеолита MCM-22 необходимо от 120 до 168 ч для синтеза с перемешиванием и от 240 до 288 ч при синтезе без перемешивания [53].

Известно [54], что введение дополнительной стадии старения реакционной смеси перед высокотемпературной кристаллизацией значительно ускоряет синтез цеолитов. В работе [55] описан способ синтеза цеолита MCM-22, включающий стадию предварительного старения реакционной смеси в течение 2 часов и стадию кристаллизации при 170°C с перемешиванием. Авторы сообщают, что время кристаллизации сокращается до 72 ч.

Как уже отмечалось ранее, основным условием для получения цеолита MCM-22 с высокой степенью кристалличности является перемешивание во время высокотемпературной кристаллизации. Синтез в условиях без перемешивания является достаточно длительным и приводит к формированию примесных фаз других цеолитов. В работе [22] установлено, что введение стадии выдержки реакционной смеси при 45 °C в течение 24 ч приводит к сокращению продолжительности кристаллизации цеолита MCM-22 с высокой степенью кристалличности.

В работе [56] сообщают, что выдержка реакционного геля от 4 до 12 ч при 180 °C позволяет получить чистый цеолит MCM-22 за короткое время. Также в работе [24] исследовано влияние времени старения при 50 °C на синтез кристаллов цеолита MCM-22. Установлено, что введение стадии выдержки реакционной смеси способствует расширению диапазона мольных отношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 30 до 100, увеличивает продолжительность индукционного периода, при этом не оказывает влияние на продолжительность кристаллизации.

В работе [29] показано, что выдержка в течение 1 ч сокращает время кристаллизации цеолита MCM-22 с 168 ч до 132 ч, если выдержка проводится при перемешивании, то она сокращается до 120 ч. Авторами также предложено использование ультразвуковой обработки в течение 1 ч при 50 °C, что, согласно представленным результатам, способствует получению цеолита с высокой степенью кристалличности уже через 48 ч, а также расширению диапазона мольных отношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 50.

Согласно работам [57-59], ультразвуковая обработка ускоряет процессы растворения, зародышеобразования и роста кристаллов. Когда ультразвук проходит через реакционную смесь, его мощность инициирует важное явление, известное как кавитация. Прохождение звуковой волны через систему приводит к смещению слоев жидкости, что в свою очередь приводит к повышению давления. Сжатие одних слоев приводит к расширению других. Изменения положений и давлений растягивают связи между молекулами, в результате образуются пустоты, называемые кавитационными пузырями. Возвращение молекул в исходное состояние заставляет пузыри лопаться, что генерирует ударные волны, способствующие зародышеобразованию.

В работе [60] изучено влияние ультразвуковой обработки, микроволнового облучения и выдержки при перемешивании на процесс кристаллизации цеолита МСМ-22. Согласно результатам, образец, полученный введением стадии выдержки при перемешивании, сокращает время кристаллизации с 240 до 216 ч, применение ультразвука – до 144 ч, а микроволновое облучение – до 96 ч. Установлено, что увеличение температуры микроволнового облучения с 60 до 100 °С сокращает индукционный период с 48 до 24 часов, увеличение времени облучения с 15 мин до 1 ч сокращает продолжительность кристаллизации с 156 до 96 ч. Авторы работы [60] считают, что вода в реакционной смеси поглощает микроволны и передает микроволновую энергию гелю, в результате чего активированные молекулы воды атакуют связи Si-O, Al-O, что усиливает растворение ионов и ускоряет процесс зародышеобразования. Микроволновое облучение не только сокращает продолжительность кристаллизации, но и приводит к расширению диапазона мольных отношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 80.

Помимо введения стадии выдержки геля существуют другие методы, способствующие сокращению продолжительности кристаллизации. Авторы работы [21] установили, что добавление фторид-ионов в реакционную смесь является эффективным способом увеличения скорости кристаллизации. Предполагается, что ионы фтора с высокой электроотрицательностью действуют

как промоторы образования связей Si-O-Si, изменяют электронную плотность и кислотную силу цеолита [61-62].

Согласно работе [63], введение 10 масс. % кристаллической затравки способствует сокращению продолжительности индукционного периода. Сообщается, что цеолит MCM-22 со степенью кристалличности, равной 90 %, получен спустя 192 ч синтеза, в то время как для синтеза цеолита без добавления затравки в тех же условиях понадобилось 240 ч.

В работе [61, 64] предложено использовать в качестве кристаллической затравки слоистый цеолит ITQ-2, характеризующийся высокой реакционной способностью. Добавление в реакционную смесь 10 масс. % ITQ-2 позволило получить цеолит MCM-22 со степенью кристалличности 90 % после 96 ч синтеза. Авторы работы [61] также установили, что скорость кристаллизации у образцов, приготовленных с использованием ITQ-2 в качестве затравки, выше, чем у образцов, полученных с использованием затравки, представляющей собой кристаллы MCM-22.

1.3 Способы получения иерархических цеолитных материалов структурного типа MWW

Анализ литературных данных по синтезу иерархических цеолитных материалов структурного типа MWW опубликован в работе [65]. Построение каркаса цеолита MCM-22 происходит через образование слоистого предшественника MCM-22(P), который превращается в трехмерный каркас при температурах ~450 °C и удалении структурообразующего агента (Рисунок 1.11) [18, 66-67].

Предшественник имеет структуру, представляющую собой параллельные упорядоченные слои толщиной 2,5 нм, находящиеся на расстоянии 0,2 нм. Взаимодействие между слоями происходит посредством водородных связей между силанольными группами на поверхности предшественника и молекулами структурообразующего агента гексаметиленмина (ГМИ), заключенного в

синусоидальных каналах [68-71]. Кроме того, слои могут быть соединены за счёт Н-связей между силанольными группами смежных слоев [72].

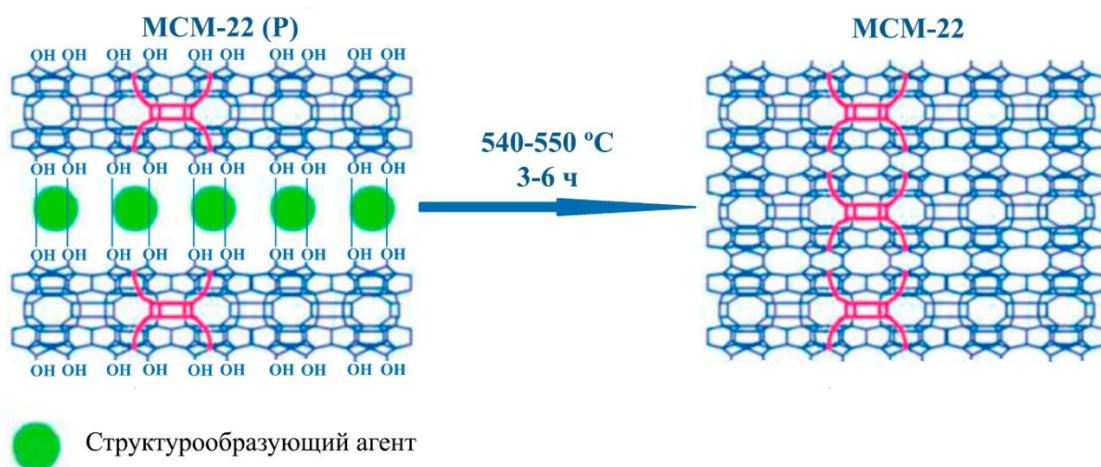


Рисунок 1.11 – Образование цеолита МСМ-22 путем прокаливания слоистого предшественника МСМ-22 (Р)

Согласно результатам рентгенофазового анализа [6], приведённым на рисунке 1.12, при прокаливании слоистого предшественника МСМ-22(Р) происходит сжатие между слоями элементарной ячейки с образованием цеолита МСМ-22, что связано с конденсацией силанольных групп Si-OH и образованием межслоевых перемычек Si-O-Si, как показано на рисунке 1.13.

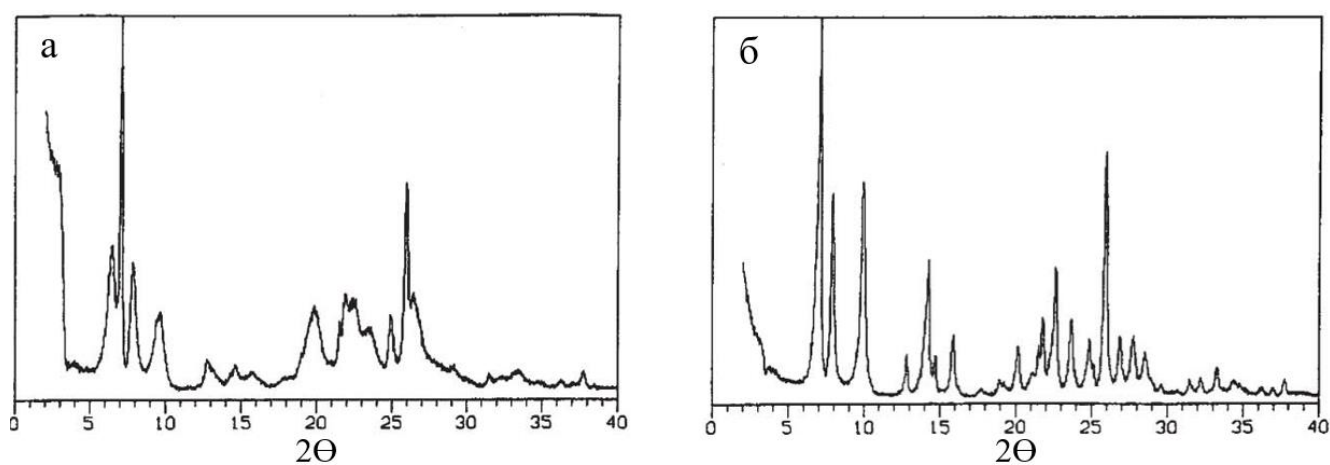


Рисунок 1.12 – Рентгенограммы образцов: (а) слоистого предшественника МСМ-22(Р) и (б) цеолита МСМ-22 [6]

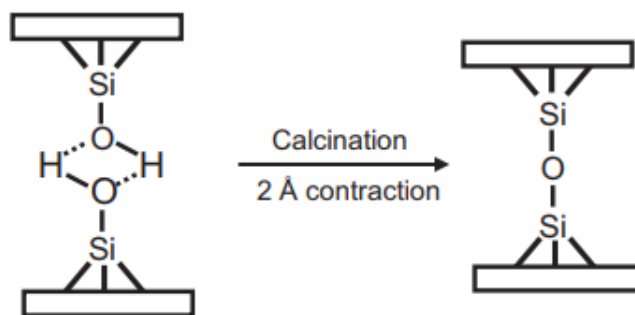


Рисунок 1.13 – Конденсация групп Si-OH с образованием связей Si-O-Si [66]

К структурному типу MWW помимо цеолита MCM-22 относятся также MCM-49, MCM-56, получаемые прямым гидротермальным синтезом, и цеолиты MCM-36, MCM-41 и ITQ-2, которые могут быть получены с помощью постсинтетических модификаций слоистого предшественника MCM-22 (P). В отличие от слоистого предшественника MCM-22 представляет собой трехмерную структуру, которая не может подвергаться структурным модификациям.

Возможно получение трехмерного аналога MCM-22 под названием MCM-49, который синтезируют прямым гидротермальным синтезом при оптимизации состава реакционной смеси. Известно, что для синтеза слоистого прекурсора MCM-22(P) в реакционной смеси должно соблюдаться мольное соотношение органического темплата к неорганическим катионам выше 2,0, в случае синтеза материала MCM-49 мольное соотношение должно быть снижено до значений менее 2,0. Согласно работе [33], для синтеза слоистого предшественника MCM-22(P) используется реакционная смесь следующего состава: $30\text{SiO}_2:2\text{Al}(\text{OH})_3:x\text{NaOH}:15\text{ГМИ}:1350\text{H}_2\text{O}$, где $x=2,7; 4,0$ или $5,4$, а для синтеза MCM-49 $x=9,0; 10,5$ или $12,0$. Цеолит MCM-49 также обычно имеет более низкое атомное соотношение Si/Al (<13) по сравнению с MCM-22(P) (>13). Структура синтезированного MCM-49 повторяет трехмерную структуру цеолита MCM-22, на что указывает сходство в рентгенограммах, приведенных на рисунке 1.14. При этом синтез MCM-49 не требует проведения процедуры прокаливания предшественника для уплотнения слоев, поскольку неорганические катионы имеют меньший размер, чем структурообразующий агент.

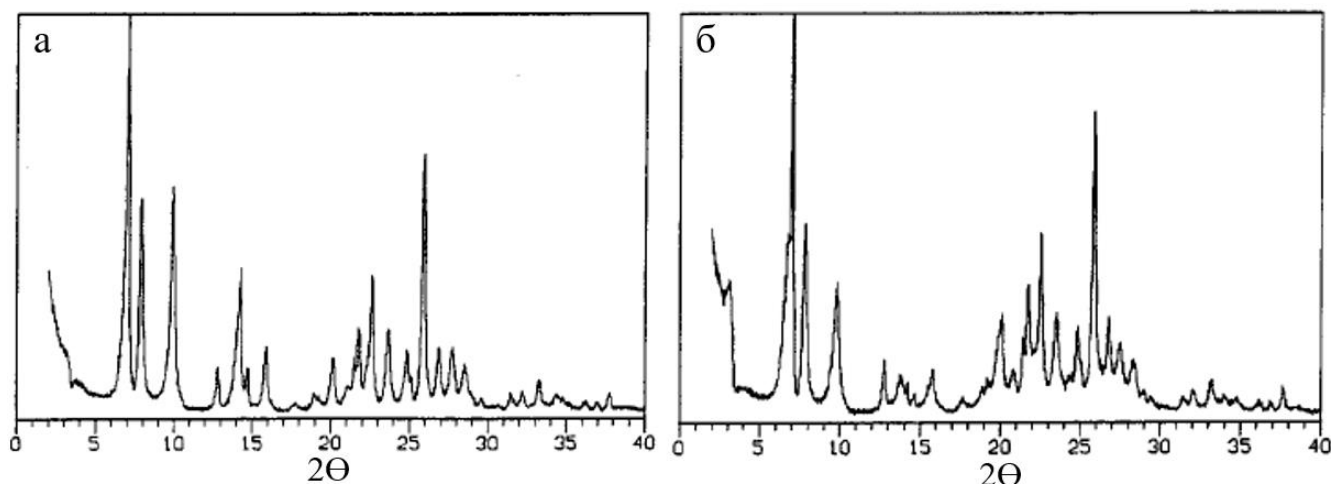


Рисунок 1.14 – Рентгенограммы образцов: (а) цеолита МСМ-22 и (б) цеолита МСМ-49 [6]

Известен другой материал, называемый МСМ-56, с частичным нарушением укладки неупорядоченных частично конденсированных слоев, который является полупродуктом кристаллизации МСМ-49 (Рисунок 1.15) [69].

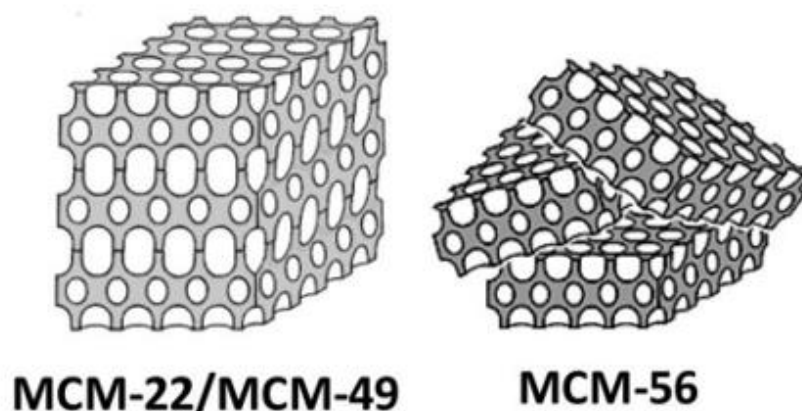


Рисунок 1.15 – Расположение слоев в цеолитах структурного типа MWW, полученных прямым гидротермальным синтезом [73]

Сообщается [74], что цеолит структуры МСМ-49 кристаллизуется при температуре 150 °С в течение 96 ч, в то время как для кристаллизации цеолита МСМ-56 требуется меньше 48 ч [75]. Согласно данным рентгенофазового анализа, приведенного на рисунке 1.16, цеолит МСМ-56 состоит из тонких слоев, которые

плотно скручиваются из-за отсутствия связей, соединяющих соседние слои, как в MCM-22 или MCM-49.

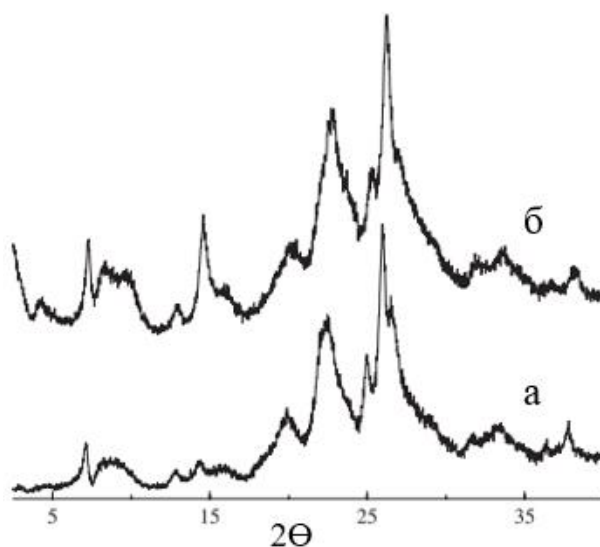


Рисунок 1.16 – Рентгенограммы образцов: (а) исходный образец цеолита MCM-56, (б) прокаленный цеолит MCM-56 [76]

Помимо рассмотренных структур MCM-22, MCM-49 и MCM-56, полученных прямым синтезом, известны также структуры MCM-36, ITQ-2 и MCM-41, которые можно получить из предшественника MCM-22(P) с помощью проведения дополнительных постсинтетических обработок.

Как правило, постсинтетические модификации слоистых материалов предполагают разрушение и расширение межслоевого пространства, которых можно добиться процедурой образования дополнительного предшественника MCM-22(PS). Разделение слоев осуществляется интеркаляцией в межслоевое пространство прекурсора органических молекул – поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих длинной цепью, обычно катионов ГМДА⁺ [77], C₁₂TMA⁺, C₁₆TMA⁺ [78], C₁₈TMA⁺ [50]. Процедура осуществляется при высоких температурах и в сильнощелочной среде, что способствует депротонированию силанольных групп и разрыву водородных связей между слоями (Рисунок 1.17) [79-81].

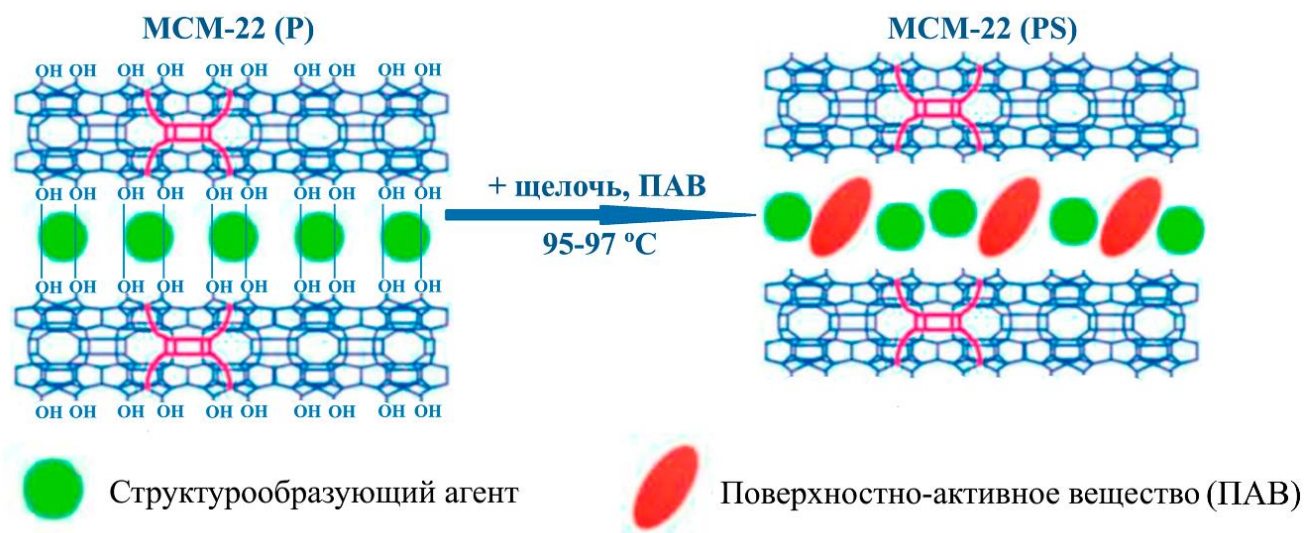


Рисунок 1.17 – Образование предшественника MCM-22(PS) из MCM-22(P)

В качестве щелочного агента преимущественно используется гидроксид тетрапропиламмония, так как применение гидроксида натрия способствует проникновению катионов Na^+ в межслоевое пространство и дальнейшей компенсации отрицательного заряда ПАВ [82].

Также проведен ряд исследований по проведению процедуры в мягких условиях (при пониженной температуре), что сохраняет целостность отдельных слоев, так как в ходе высокотемпературной процедуры происходит растворение кремния и в результате значительно снижается атомное отношение Si/Al [83-86].

Для получения цеолита структуры MCM-36 полученный предшественник MCM-22(PS) подвергают дальнейшей процедуре пилларирования (от англ. *«pillar»* – столб) путем его обработки ТЭОС и выдержки от 12 до 25 ч в инертной атмосфере при температуре от 80 до 95 °C и перемешивании. Затем смесь гидролизуют от 6 до 12 ч при температуре от 20 до 40 °C и pH=8-9, который поддерживается с помощью NaOH. Такая процедура позволяет включить в межслоевое пространство структуры цеолита MCM-36 полимерные частицы SiO_2 , которые будут в дальнейшем играть роль «столбов». Полученное сухое вещество фильтруют или центрифугируют, затем сушат при температуре от 25 до 60 °C и прокаливают при 550 °C от 3 до 12 ч [29, 77, 83-86]. В результате высокотемпературной обработки происходит удаление структурообразующего агента и ПАВ. Присутствие «столбов» позволяет избежать

межслоевой конденсации во время прокаливания, в результате чего образуется новый цеолитный материал с увеличенной удельной поверхностью и мезопорами диаметром 3,0-3,5 нм [87-88].

Проведение данной постсинтетической модификации делает цеолит MCM-36 перспективным для потенциального применения в качестве катализатора и адсорбента [12, 88-89] за счёт наличия в структуре как микро-, так и мезопор. Но, стоит отметить, что концентрация активных центров на поверхности цеолита MCM-36 ниже на 17-82 % [89-91], чем в цеолите MCM-22, так как он содержит до 50 масс. % инертного материала в виде кремниевых «столбов» [68]. Результаты рентгенофазового анализа цеолита MCM-36 приведены на рисунке 1.18.

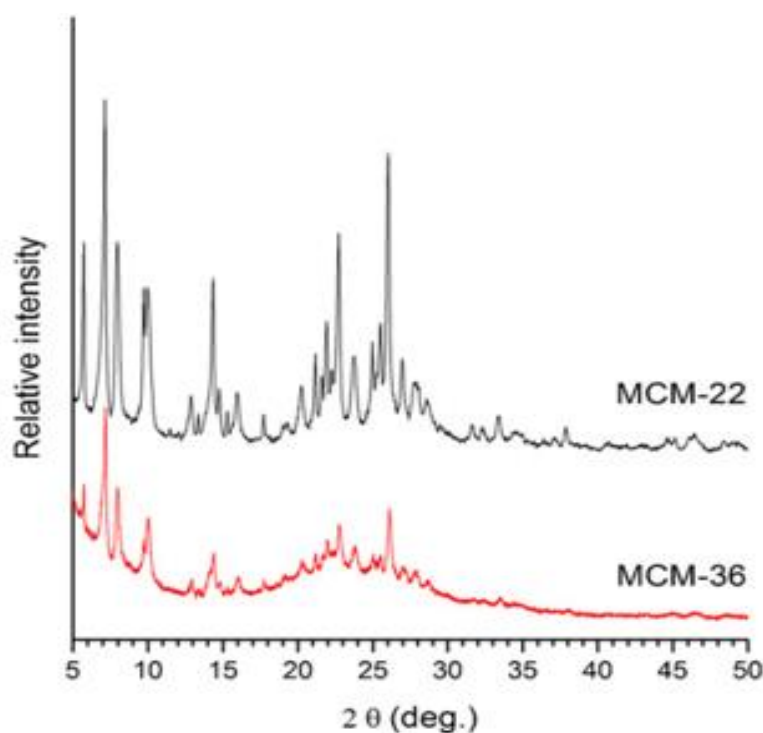


Рисунок 1.18 – Рентгенограммы цеолита MCM-22 и MCM-36 [92]

Кроме того, можно получить производные MCM-36 не только с SiO_2 в виде «столбов», но и с другими неорганическими оксидами: Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO_2 [53]. Также процедура пилларирования может быть проведена с двумя-тремя различными оксидами: $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и BaO-

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Выбор оксидов оказывает влияние на длину «столбов» и их стабильность.

Предшественник MCM-22(PS) может быть использован не только в процессе пилларирования для получения цеолита MCM-36, но и в процессе расслоения для получения цеолита ITQ-2 (Instituto de Tecnologia Quimica) (Рисунок 1.19). Согласно источникам [51, 91], процесс разделения слоев заключается в выдержке предшественника в течение 1 ч в ультразвуковой ванне (50 Вт, 40 кГц). С помощью соляной кислоты корректируется водородный показатель среды до $\text{pH} < 2$ с целью отделения полученного твёрдого осадка центрифугированием. Затем полученный материал подвергается высокотемпературной обработке при $540\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления молекул структурообразующего агента [76, 91].

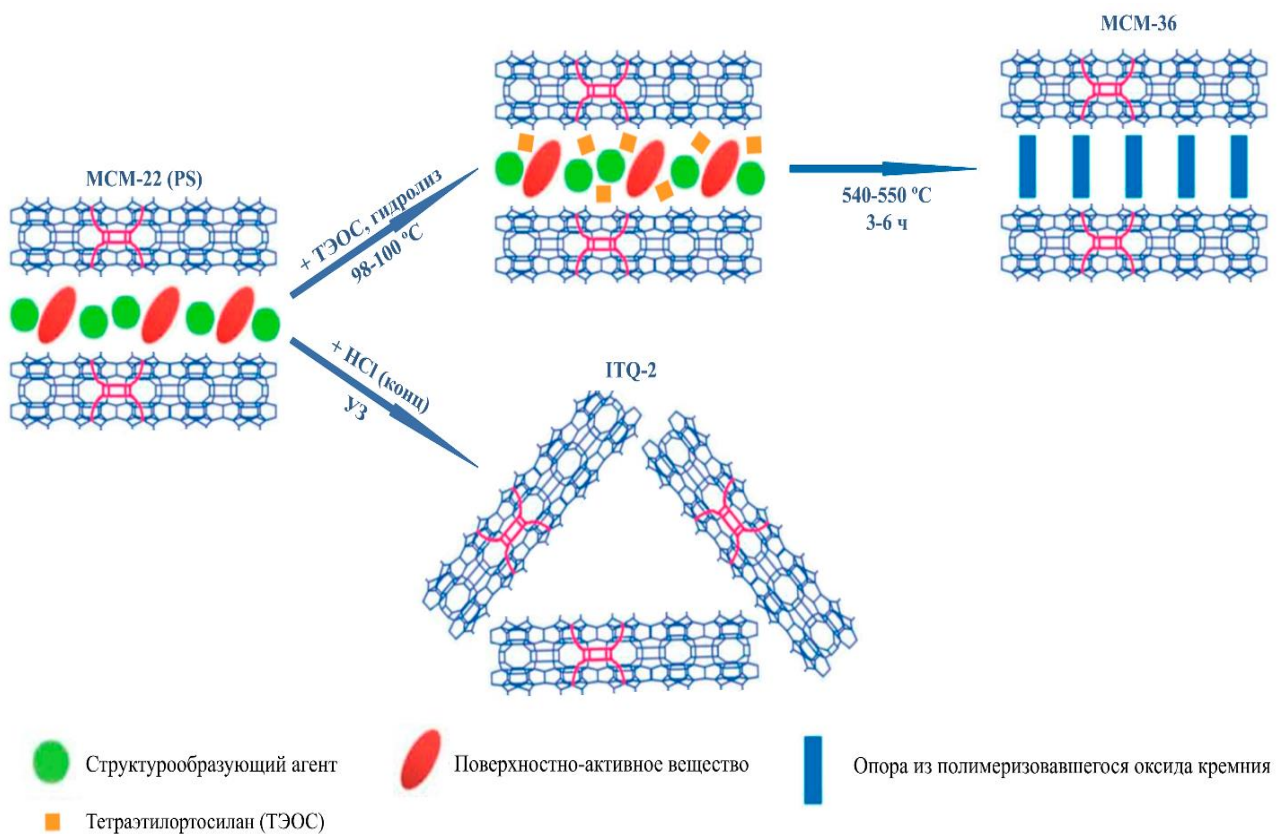


Рисунок 1.19 – Образование цеолитов MCM-36 и ITQ-2 из предшественника MCM-22(PS)

Полученный цеолит ITQ-2 представляет собой структуру в виде «карточного домика», образованную случайно ориентированными слоями толщиной 2,5 нм.

Результаты рентгенофазового анализа цеолита ITQ-2 представлены на рисунке 1.20.

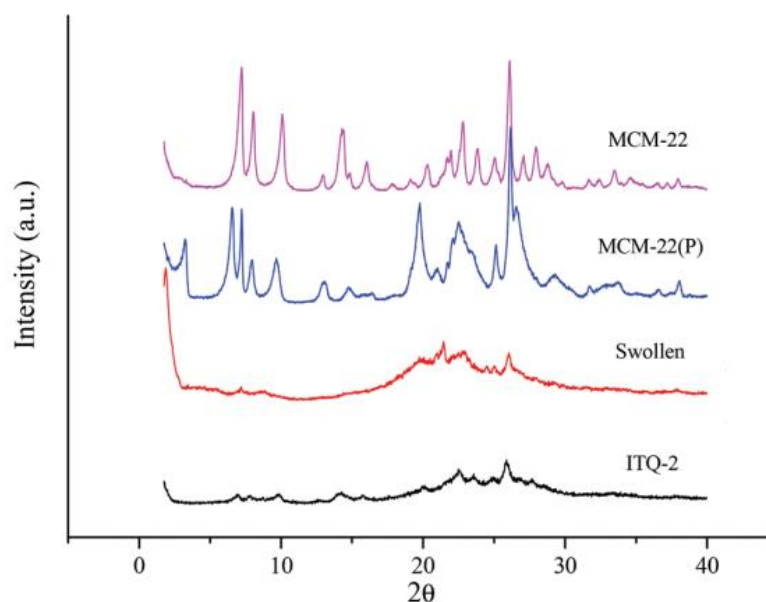


Рисунок 1.20 – Рентгенограммы образцов цеолитов MCM-22, MCM-22(P), MCM-22(PS) и ITQ-2 [94]

1.4 Способы синтеза гранулированного цеолита MCM-22

Синтетические цеолиты обычно получают в порошкообразном виде. Для оптимального использования цеолитов в качестве катализаторов в промышленности, они должны быть сформованы в гранулы. Традиционно процедура приготовления катализаторов на основе цеолита структурного типа MWW включает в себя следующие стадии:

1. синтез порошкообразного цеолита MCM-22;
2. проведение постсинтетических модификаций, направленных на создание иерархической пористой структуры;
3. формирование в цеолите каталитически активных центров за счёт модификации H (H-MCM-22), Ga (Ga-MCM-22), Zn (Zn-MCM-22) [93], Mo (Mo-MCM-22) [94].
4. формовка гранул с 20-30 масс. % связующих веществ.

Для получения экструдатов оптимальной формы и размера, а также обладающих высокой механической прочностью, традиционно в качестве связующих веществ используют бемит, силиказоль, оксид алюминия или каолин [95]. Добавленные связующие вещества являются каталитически инертными и уменьшают эффективность продукта, блокируя доступ к поверхности и устьям микропор, тем самым снижая долю доступных кислотных центров [96-97].

Чтобы решить проблемы, связанные с блокированием активных центров, в работах [98-99] предложен способ получения гранулированного цеолита МСМ-22, не содержащего связующего вещества. Согласно этому способу, алюмосиликатный гель состава $0.046\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:0.033\text{Al}_2\text{O}_3$, используемый в качестве связующего вещества, подвергали выдержке при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч, сушке при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 16 ч, формовке в экструдере с получением цилиндрических гранул диаметром 2-3 см, и кристаллизации в паровой фазе и растворе, содержащем гексаметиленмин и деионизированную воду, в течение 168 ч при $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 1.21). Способ обеспечивает получение цеолита в виде экструдатов цилиндрической формы с содержанием кристаллической фазы около 100 %, удельной поверхностью $487\text{ м}^2/\text{г}$, концентрацией кислотных центров равной $1,01 \times 10^{-3}$ моль/г и прочностью гранул 126 Н/см. К недостаткам данного способа относятся его трудоемкость и сложность аппаратного оформления при проведении кристаллизации для обеспечения контакта прекурсора с парами раствора, содержащего гексаметиленмин и деионизированную воду.



Рисунок 1.21 – Схематическое изображение автоклава, используемого для парофазной кристаллизации

В работе [100] описан способ получения цеолитов MCM-22 без связующего, включающий приготовление реакционной смеси на основе молекулярного сита MCM-22, в котором молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 20~200, коллоидного оксида кремния, сульфата алюминия и гидроксида натрия, формовку, сушку, гидротермальную обработку при 110~190 °С в течение 20~300 ч в парах водного раствора гексаметиленмина, фильтрацию, отмывку, сушку и прокаливание при 400~700 °С в течение 1~10 ч. Способ обеспечивает получение материала, содержащего цеолит MCM-22 в количестве 98,5 % и 1,5 % связующего. Механическая прочность катализатора после грануляции и прокалики составляет 50~180 Н/см. Недостатком приведенного способа получения цеолита MCM-22 без связующего является необходимость специальных технических решений на стадии кристаллизации, связанных с обеспечением контакта экструдатов только с парами водных растворов гексаметиленмина.

В работе [101] описан способ получения цеолита без связующего, который предусматривает смешение порошкообразного цеолита MWW с щелочным золев оксида кремния, порообразующей добавкой (порошок спаржи или метилцеллюлозы) и 5 %-ным водным раствором азотной кислоты, формовку смеси в экструдере с получением цилиндрических гранул, содержащих 70 масс. % молекулярного сита со структурой MWW, дальнейшую кристаллизацию полученных гранул в водном растворе алюмината натрия с добавлением 80 %-ного водного раствора гексаметиленмина в автоклаве при температуре 150 °С в течение 40 ч, фильтрование, промывку, сушку, прокалику при 550 °С в течение 5 ч. Способ обеспечивает получение цеолита MWW без связующего с содержанием кристаллической фазы 99,1 % и механической прочностью 75 Н/см. Недостатками приведенного способа получения цеолита MCM-22 без связующего являются: многостадийность способа и необходимость использования высокоскоростных смесителей для обеспечения гомогенности распределения компонентов реакционной смеси.

1.5 Применение цеолитов структурного типа MWW в катализе и смежных областях

Среди более чем 260 структур цеолитов, признанных Международной цеолитной ассоциацией (IZA), одним из немногих, нашедших коммерческое применение, является цеолит MCM-22 (структурный тип MWW). Его прикладное значение обусловлено уникальным сочетанием слоистой морфологии и каркасной топологии, состоящей из двух изолированных систем пор: внутрислоевых синусоидальных каналов из десятичленных колец и межслоевых суперъячеек из двенадцатичленных колец.

Слоистая морфология структуры MWW позволяет проводить постсинтетические модификации предшественника MCM-22(P), что открывает возможность получать структуры с расширенным межслоевым пространством. Это критически важно для реакций с участием объемных молекул.

1.5.1 Применение в алкилировании бензола олефинами

Наиболее широко цеолиты семейства MWW используются в кислотно-каталитических реакциях нефтехимии, прежде всего в алкилировании бензола олефинами, где они демонстрируют высокую активность и селективность по целевым ароматическим продуктам.

Производство кумола является одним из крупнейших процессов органического синтеза в мире. Основная сфера его потребления – производство фенола и ацетона [4, 102] и лишь небольшой процент используется в качестве сырья для получения ацетофенона, α -метилстирола и дикумилпероксида или в качестве присадки для повышения октанового числа авиационного топлива [103].

Кумольным методом получают порядка 90 % фенола в мире [104–105]. Первоначально кумольный метод был разработан в 1939-1945 гг. для удовлетворения потребностей в высокооктановом авиационном бензине во время Второй мировой войны. Следует отметить, что мировой спрос на фенол и его

производное бисфенол А связан с увеличением спроса в производстве поликарбонатов [106–107]. В 2024 году мировые мощности производства кумола в мире оценивались в 21 млн тонн, к 2030 году ожидается увеличение этого показателя до 25 млн тонн (Рисунок 1.22). Ожидается, что среднегодовой темп роста на рынке кумола в течение 2025-2030 гг. будет увеличиваться более чем на 4,5 %, чтобы удовлетворить спрос на нефтехимические промышленные материалы [108].

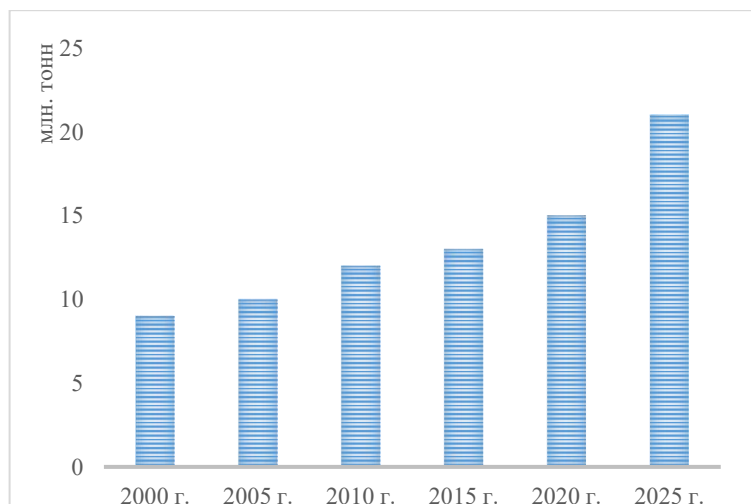


Рисунок 1.22 – Мировые мощности по производству кумола [108]

На сегодняшний день кумол получают в России на предприятиях, представленных в таблице 1.1, которые ежегодно обеспечивают объем производства свыше 600 тыс. тонн [109].

Таблица 1.1 – Производители кумола в России

Производитель	Технология	Примерная мощность, тыс. т/год
ПАО «Уфаоргсинтез» (Башнефть)	Badger	200
АО «Омский каучук» (ГК «Титан»)	Badger	160
ПАО «Казаньоргсинтез»	Badger	120
АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания»	ВНИИ олефин	120
Итого:		600

В литературе показаны различные способы получения кумола в промышленных масштабах, но в основном он производится путем каталитического алкилирования бензола пропиленом (Схема 1.1)

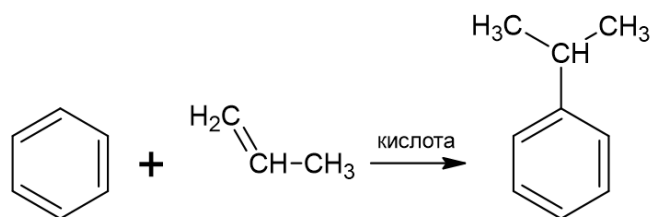


Схема 1.1 – Получение кумола

Алкилирование ароматических углеводородов относится к общему классу электрофильных реакций, известных как реакции Фриделя-Крафтса [110]. Реакция является необратимой и экзотермической ($-97,97$ кДж/моль при 250°C). Согласно [111] считается, что одним из наиболее распространенных способов алкилирования ароматического кольца является использование электрофила на основе алкилхлорида, полученного взаимодействием олефина с хлороводородом (Схема 1.2).

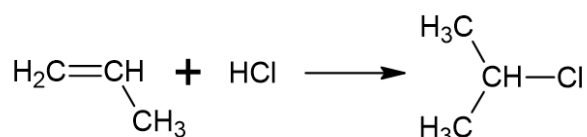


Схема 1.2

Алкилхлорид требует для активации добавления кислот Льюиса (например, AlCl_3), которые способны принимать электронную плотность от алкилхлорида, что приводит к увеличению диполя углерод-хлор, делая углеродный конец более электроположительным и, следовательно, более электрофильным, в результате чего происходит полная диссоциация до карбокатиона (Схема 1.3).

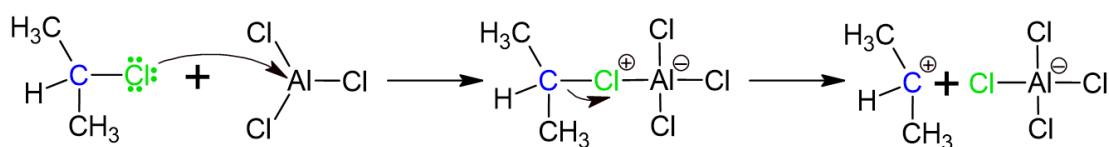


Схема 1.3

Следующей стадией после активации электрофила является его атака ароматическим кольцом (Схема 1.4). Эта стадия является лимитирующей, поскольку нарушает ароматичность кольца (энергия резонанса $\sim 150,5$ кДж/моль).

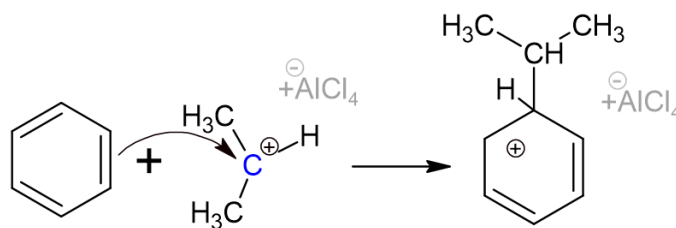


Схема 1.4

Последним этапом является депротонирование связи С-Н слабым основанием для восстановления ароматичности кольца (Схема 1.5).

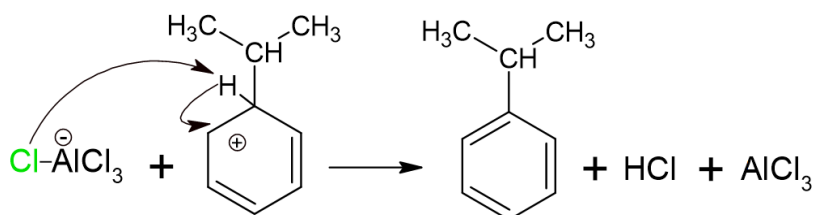


Схема 1.5

При изопротилировании бензола в кумол путем протонирования кислотных центров катализатора в качестве малоценного побочного продукта всегда образуется 5-10 масс. % изомеров полиизопротилбензола. Соотношение изомеров (орто-, мета- и параконфигураций изопротильных заместителей) во многом определяется используемым в процессе алкилирования катализатором. Орто-замещение обычно образуется в меньших количествах из-за стерических затруднений. Диизопротилбензол является доминирующим побочным продуктом, дальнейшее алкилирование которого приводит к образованию значительных количеств триизопротилбензола (Схема 1.6).

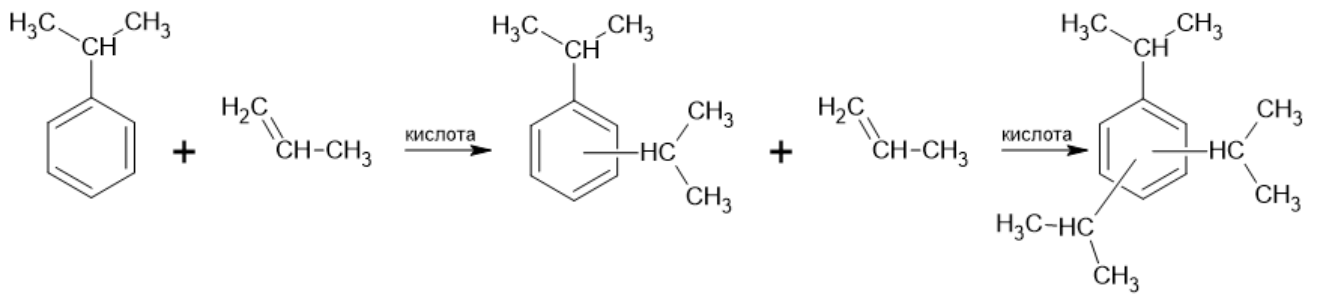


Схема 1.6

Изомеры полиизопропилбензола можно перерабатывать, подвергая их реакции трансалкилирования с рециркулирующим бензолом, для получения дополнительного количества кумола, что делает производственный процесс более экономичным [112].

Считается, что реакция трансалкилирования протекает по механизму нуклеофильного замещения S_{N1} в результате катализируемого кислотой переноса одной изопропильной группы от полиизопропилбензола к молекуле бензола с образованием молекул кумола (Схемы 1.7 и 1.8).

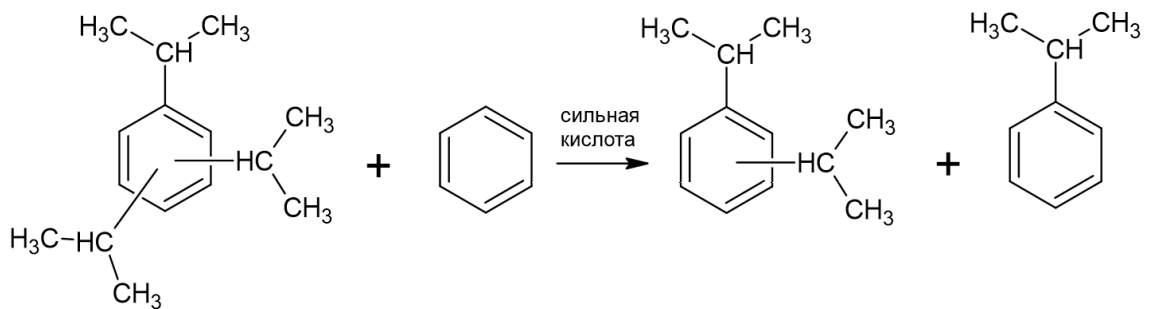


Схема 1.7

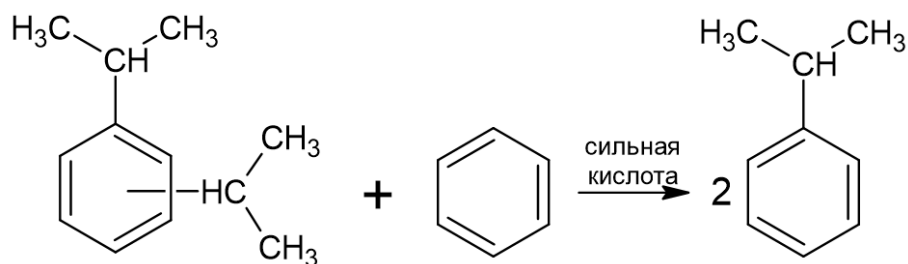


Схема 1.8

В результате реакции трансалкилирования возможно образование тяжелых побочных продуктов и *n*-пропилбензола (Схема 1.9).

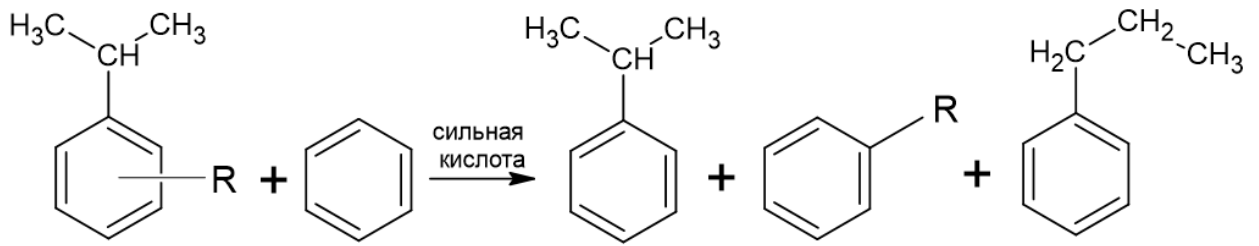


Схема 1.9

В процессе получения изопробилбензола кумольным способом образуются и другие побочные продукты, влияющие на выход и чистоту целевого продукта. На схеме 1.10 представлена схема побочных реакций и соответствующих им продуктов.

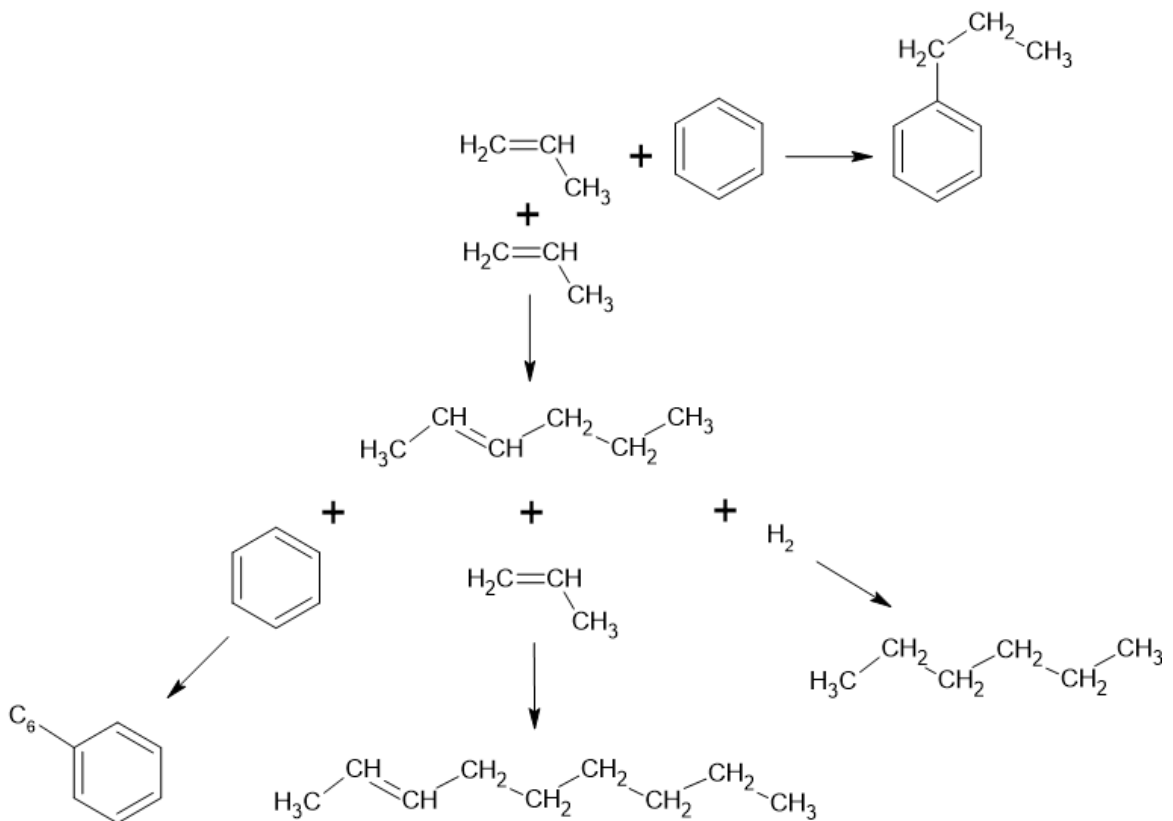


Схема 1.10 – Побочные реакции, характерные для катализируемой кислотой реакции взаимодействия бензола с пропиленом

В первых промышленных процессах алкилирования в качестве катализаторов использовались серная кислота, фосфорная кислота, нанесенная на кизельгур [113] и смесь хлороводорода и безводного хлорида алюминия [114–116]. Поскольку применение таких катализаторов не соответствует современным требованиям, были предприняты усилия для разработки новых катализаторов на основе цеолитов [117].

Цеолиты составляют более 40 % твердых катализаторов, используемых в нефтехимической промышленности [118]. В настоящее время более 80 % всего кумола производится с использованием цеолитных катализаторов.

Цеолит Beta часто упоминают среди наиболее подходящих катализаторов для работы в неподвижном слое. Хотя катализатор на основе Beta имеет более низкую селективность по полиизопропилбензолу по сравнению с цеолитом MCM-22, однако он образует значительно больше олигомеров пропилена (Таблица 1.2) [119].

Таблица 1.2 – Сравнение катализаторов на основе MCM-22 и Beta при однократном алкилировании бензола пропиленом

	MCM-22	Beta
Конверсия пропилена	98,0	94,4
Мольное соотношение бензол:пропилен	3	5
Общая селективность по продукту (масс. %):		
Олигомеры пропилена	1,7	9,2
Кумол	84,9	79,1
Полиизопропилбензол	13,4	11,7
Полиизопропилбензол/кумол (%)	11,3	10,8
Пропиленовый остаток, жидкие продукты (масс. %):		
Олигомеры пропилена	4,7	21,4
Алкилированные ароматические продукты	95,3	78,6

Высокая селективность цеолита MCM-22 в процессе алкилирования бензола пропиленом с получением изопропилбензола (кумола), объясняется уникальной

конфигурацией суперъячейки, которая обеспечивает геометрическую селективность в реакциях с участием объемных молекул, в то время как размер входных окон ограничивает диффузию крупных продуктов (например, ди- и триалкилбензолов). Этот процесс не только является исторически первым, для которого был запатентован цеолит MCM-22, но и служит модельной реакцией для изучения связи между структурой цеолита и его каталитическими свойствами.

На данный момент компания Badger Licensing является ведущим поставщиком катализаторов на основе MCM-22. По состоянию на начало 2018 года катализаторы использовались на 24 заводах по всему миру, которые произвели 10 млн тонн кумола, что составляет больше половины мировых мощностей [109].

Основным промышленным катализатором алкилирования бензола пропиленом, используемым на российских заводах, до сих пор является хлористый алюминий. В мае 2018 года на предприятии ОАО «Уфаоргсинтез» был проведен запуск установки с использованием цеолитсодержащих катализаторов. Известно, что модернизация позволила увеличить годовой объем производства по кумолу со 120 до 170 тыс. тонн [120]. В августе 2018 года была произведена такая же реконструкция на ОАО «Казаньоргсинтез». При этом известно, что новые технологии и применяемые цеолитные катализаторы, запатентованы компанией Badger Licensing [121]. В 2020 году был завершён монтаж технологического оборудования на ОАО «Омский каучук», что увеличило годовую производительность кумола до 160 тыс. тонн и сократило на 85 % вредный выброс в атмосферу [122–123].

Все цеолитные катализаторы для кумольного процесса, применяемые на территории Российской Федерации, импортируются из-за рубежа, в связи с отсутствием отечественных производств.

1.5.2 Применение в других реакциях кислотного катализа

Благодаря уникальной системе каналов цеолит MWW обладает особыми преимуществами во многих реакциях кислотного катализа по сравнению с другими

цеолитами. Помимо применения в реакции алкилирования, о которой говорилось в разделе 1.5.1, цеолит MWW также можно использовать в процессах каталитического крекинга [34, 124–127], изомеризации [128], ароматизации [129–131] диспропорционирования [132–134].

В процессах гидрокрекинга [126] цеолиты семейства MWW используются как материалы, способные обеспечивать расщепление тяжелых углеводородных молекул до более легких фракций. Их эффективность определяется сочетанием кислотных центров и пористой структуры, обеспечивающей доступ реагентов к активным участкам и отвод образующихся продуктов из внутреннего объема кристалла. Особенно перспективны иерархические формы MWW-цеолитов, в которых дополнительная мезопористость улучшает массоперенос и повышает устойчивость катализатора при работе с крупномолекулярным сырьем.

Цеолит MCM-22 также демонстрирует более высокую каталитическую активность, чем цеолит ZSM-5, при диспропорционировании толуола до *n*-ксилола [133]. Авторы утверждают, что высокая активность связана с наличием в MCM-22 дефицитных по электронам частиц InO^+ , благодаря чему происходило преимущественное образование PX за счёт усиленного процесса переноса метильных групп. При диспропорционировании толуола образование *n*-ксилола протекало в основном в суперъячейках MCM-22, а изомеризация *n*-ксилола в *o*- и *m*-ксилолы – в синусоидальных каналах MCM-22 при 473–573 К.

1.5.3 Применение в бифункциональном катализе

Высокая концентрация гидроксильных групп на поверхности, в сочетании с настраиваемыми кислотными центрами Бренстеда цеолита MCM-22, создаёт значительные преимущества для введения и закрепления активных центров металлов, что существенно расширило область его применения в последние годы [137–140]. Благодаря наличию концевых силанольных групп, катализаторы, полученные введением металла в межслоевое пространство цеолитов структуры MWW, проявляют исключительную активность в реакциях дегидрирования этана

[141–142], превращения спиртов в олефины [143], сухого риформинга метана [144], окислительной гидратации этилена [145], превращения углеводов [146–150], гидродеоксигенации [151], окисления летучих органических соединений [152–154] и селективного каталитического восстановления аммиаком [155].

Отмечены единичные работы по адсорбции CO_2 на катион-замещённых формах MWW [156–157], а также по использованию нанолитов MWW в составе мембран [158] и в качестве эмульгаторов Пикеринга [159]. Следует отметить, что перечисленные направления находятся на ранней стадии исследований. Их промышленная значимость в настоящее время невелика.

Заключение по главе 1

Цеолит MCM-22 (структурный тип MWW) представляет собой один из наиболее интересных и востребованных микропористых материалов благодаря уникальной комбинации двух независимых пористых систем: двумерных синусоидальных каналов из десятичленных колец и крупных суперъячеек, образованных двенадцатичленными кольцами. Наличие внешних двенадцатичленных «чаш» на поверхности кристаллов в сочетании с высокой концентрацией поверхностных силанольных (гидроксильных) групп и регулируемые кислотными центрами Бренстеда создаёт благоприятные условия для постсинтетических модификаций, иммобилизации металлов и обеспечения доступности активных центров для объёмных молекул.

Анализ литературных данных показал, что свойства цеолита MCM-22 сильно зависят от условий гидротермального синтеза. Ключевыми факторами, определяющими степень кристалличности, фазовую чистоту, морфологию и текстурные характеристики, являются: природа и концентрация источников кремния и алюминия, тип структурообразующего агента (преимущественно гексаметиленмин), соотношение Si/Al, наличие перемешивания, стадии предварительного старения, а также применение дополнительных активирующих воздействий (ультразвук, микроволновое облучение, введение затравки).

Однако микропористая природа MCM-22 имеет свои ограничения. Она затрудняет каталитические превращения молекул, чьи размеры превосходят диаметр входных пор цеолита. Более того, в определенных каталитических процессах микропористость способствует задержке реагентов внутри цеолитных каналов, что ускоряет дезактивацию катализатора из-за коксообразования. Как показывают исследования [7, 67-92], решением данной проблемы становится постсинтетическая модификация цеолитов, позволяющая сформировать иерархическую систему пор различного масштаба.

Важной технологической задачей остаётся получение цеолита MCM-22 в гранулированном виде. Традиционные методы с использованием связующих веществ, содержание которых составляет не менее 20-30 масс. % [96-99], снижают эффективность материала, поэтому активно развиваются способы получения гранул без связующих веществ [161-163]. В основе этих способов лежит процесс кристаллизации предварительно сформированных гранул, содержащих порошкообразный цеолит и аморфный алюмосиликат. Полученные гранулированные материалы характеризуются высокой кристалличностью (свыше 90 %) и микро-, мезо-, макропористой структурой.

Наиболее значимым промышленным применением цеолитов семейства MWW является алкилирование бензола пропиленом с получением кумола, который является ключевым процессом производства фенола и бисфенола А. Катализаторы на основе MCM-22 демонстрируют высокую активность, селективность и устойчивость к дезактивации, значительно превосходя по ряду показателей цеолит Beta и традиционные кислотные катализаторы.

Анализ опубликованных научных источников показывает, что до настоящего времени не описаны способы получения гранулированного цеолита MCM-22, который сочетал бы в себе три ключевых характеристики: максимальную кристалличность, монофазный состав и развитую (микро-, мезо- и макро-) пористую систему. Исходя из этого, настоящее исследование направлено на создание промышленно реализуемого способа синтеза каталитической системы на основе гранулированного MCM-22 с указанными выше характеристиками для применения в реакции алкилирования бензола пропиленом.

Глава 2 Объекты и методы исследования

2.1 Методика приготовления порошкообразного цеолита MCM-22 из силикаалюмогидрогеля

Синтез порошкообразного цеолита MCM-22 осуществлялся методом гидротермальной кристаллизации реакционной смеси следующего состава: $2,7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SiO}_2 \cdot 1347\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{-}15\text{ГМИ}$.

В качестве кремнийсодержащих компонентов применялись следующие материалы: аморфный кремнезем (SiO_2 , 99.9 %, Kanto Chemical Co), «белая сажа» (БС-100), силикагель (КГСК) и осаждённый диоксид кремния. Алюминий вводился в виде алюмината натрия ($\text{NaAlO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 55 %, Реахим), щелочной компонент – в виде гидроксида натрия (NaOH, 98 %, Реахим), в качестве структурообразователя использовался гексаметиленмин (ГМИ, 99 %, Aldrich). Реагенты использовались в исходном виде без дополнительной очистки.

Процедура приготовления аморфного щелочного силикаалюмогидрогеля включала следующие этапы:

1. Растворение гидроксида натрия в дистиллированной воде;
2. Добавление источника алюминия и темплата с последующей гомогенизацией;
3. Внесение кремнийсодержащего компонента и повторное перемешивание.

Полученные гели подвергались двухстадийной термической обработке: предварительной выдержке при 60 °С в течение 24 ч, затем кристаллизации при 145 ± 5 °С продолжительностью 168 ч. Кристаллизация проводилась в статических условиях в автоклавах из нержавеющей стали с фторопластовыми вкладышами.

Далее твердую фазу отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой (рН 6.0–7.0), сушили при 120–150 °С (3–4 ч) и прокаливали при 550–600 °С (2–5 ч).

2.2 Методика приготовления порошкообразного цеолита MCM-22 из аморфного алюмосиликата

Аморфные алюмосиликаты с атомными соотношениями Si/Al, близкими к 6 (далее AC-1) и 15 (далее AC-2), готовили смешением растворов сернокислого алюминия (7 масс. % Al_2O_3) и силиката натрия (77 масс. % SiO_2 , 23 масс. % Na_2O). На начальном этапе синтеза силикаалюмогидрогель выдерживали при температуре 30 °C в течение 24 ч. Затем осуществляли фильтрацию суспензии для отделения твёрдого продукта, который промывали дистиллированной водой до pH промывных вод ≈ 8.0 . Завершающей стадией являлась термическая обработка материала при 120-150 °C в течение 5 ч.

Для синтеза порошкообразного цеолита MCM-22 использовали следующую методику: аморфные алюмосиликаты вносили в реакционную смесь, содержащую раствор силиката натрия и структурообразующего агента (ГМИ). Реакционная смесь имела следующий мольный состав: $2,7-9,0Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 30SiO_2 \cdot 1347H_2O \cdot 5-20ГМИ$. В неё добавляли 10-20 масс. % затравки – высокочистого порошкообразного цеолита MCM-22 с соотношением Si/Al, близким 15.

Процесс кристаллизации проводился в два этапа: сначала смесь выдерживали при 60 °C в течение 24 ч, затем температуру повышали до 145 ± 5 °C и продолжали процесс от 48 до 168 ч.

Финальная обработка включала несколько стадий: отделение твёрдой фазы, промывку до нейтральной среды (pH = 6.0–7.0), сушку при 120–150 °C (3–4 ч) и прокаливание при 550–600 °C в течение 2–5 ч.

2.3 Синтез гранулированного цеолита MCM-22

Приготовление шихты осуществляли в смесителе MX 0.4 производства VINCI Technologies. В качестве основных компонентов использовали цеолит MCM-22 в порошкообразной форме в количестве 60 масс. % и аморфный

алюмосиликат с Si/Al, близким 15, в количестве 40 масс. %. Последний выполнял функцию временного связующего материала.

Экструзионное формование смеси осуществлялось на установке VINCI Technologies VTE1. После воздушной сушки экструдаты подвергались высокотемпературной обработке (550–600 °С) продолжительностью от 2 до 5 ч. На завершающем этапе полученные гранулы кристаллизовали в гидротермальных условиях в растворе силиката натрия при следующем составе реакционной смеси: $2,7\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{ГМИ} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 1347\text{H}_2\text{O}$. Процесс проводился при температуре 145 ± 5 °С продолжительностью от 72 до 168 часов.

После завершения кристаллизации полученный материал (MCM-22h) подвергался многоступенчатой обработке. Сначала проводили отмывку дистиллированной водой до достижения нейтральной среды (рН 6,0–7,0). Затем следовала двухстадийная термическая обработка: первая стадия при 120–150 °С в течение 3–4 ч, вторая – при повышенной температуре 550–600 °С продолжительностью 2–5 ч.

Принципиальная схема получения гранулированного цеолита MCM-22h представлена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Принципиальная схема получения гранулированного цеолита MCM-22h

2.4. Условия приготовления H-форм цеолитов MCM-22

Модификация цеолита MCM-22 с целью получения его протонной формы осуществлялась путем поэтапной обработки материала. Образец подвергался трехкратному ионному обмену с использованием 0.1 М раствора NH_4NO_3 . Ионный обмен проводился при 70–90 °С, каждый цикл длился 1 ч. После завершения ионного обмена материал подвергался двухэтапной термической обработке: сначала осуществлялась сушка при температурах 120–150 °С продолжительностью 3–4 ч, затем следовало прокалывание в атмосфере осушенного воздуха при 550–600 °С в течение 2–5 ч.

2.5 Методики исследования физико-химических свойств полученных материалов

2.5.1 Определение химического состава образцов

Элементный анализ синтезированных образцов проводили с использованием рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Исследования выполнялись на энергодисперсионном спектрометре EDX-720/900HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15-50 кВ, ток 20-1000 мкА, вакуум, коллиматор 3-5 мм).

2.5.2 Определение фазового состава и степени кристалличности образцов

Исследование кристаллической структуры полученных материалов осуществлялось методом рентгеновской дифракции с применением дифрактометра XRD 7000 (Shimadzu). Измерения проводились в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ излучении при следующих параметрах: диапазон углов 2θ составлял 5-40 °, скорость сканирования – 1 градус в минуту, время накопления сигнала в каждой точке – 2 сек.

Обработка экспериментальных дифракционных картин осуществлялась посредством программного комплекса Shimadzu PCXRD, интегрированного с современной версией базы PDF2 (2011 год). Количественную оценку кристалличности исследуемых материалов проводили с применением специального программного модуля Shimadzu XRD Crystallinity. Методика расчёта предусматривала анализ диффузного гало в температурном диапазоне от 15 до 30 °С, отражающего содержание аморфной составляющей в образцах.

2.5.3 Определение характеристик пористой структуры образцов

Анализ структуры пор проводился двумя взаимодополняющими методами. Первый метод базировался на ртутной порометрии с использованием порозиметра «Porosimeter-2000» (Carlo Erba), где исследовались кривые вдавливания ртути. Второй метод – низкотемпературная адсорбция и десорбция азота на приборе Quantachrome Nova 1200e – автоматизированном анализаторе газовой адсорбции.

Технические параметры адсорбционного анализа включали: использование одного адсорбера объемом 3,5 см³, допустимое отклонение температур не превышало 10 °С. Для исследования использовались образцы массой 0,2-0,3 г. Перед анализом проводилась дегазация образцов в вакууме при 350 °С продолжительностью 2–4 ч.

Расчёт удельной поверхности выполнялся методом БЭТ в одно- и многоточечном вариантах в интервале P/P_0 от 0,05 до 0,20. Для определения распределения пор по размерам применялась модель Barrett-Joyner-Halendy (ВЖН), основанная на данных десорбционной ветви изотермы. Объем микропор в присутствии мезопористой структуры оценивался с помощью t-plot метода Хэлси.

2.5.4 Изучение морфологии и размера образцов

Исследование морфологических особенностей и определение размеров кристаллов синтезированных образцов проводилось с применением современного

метода полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии. Визуализация осуществлялась на микроскопе Hitachi Regulus SU8220.

Получение изображений производилось путем детектирования вторичных электронов при следующих параметрах съёмки: величина ускоряющего напряжения составляла 10 кВ, дистанция до образца (рабочее расстояние) – 10 мм. Подготовка образцов к исследованию включала их размещение на алюминиевом держателе диаметром 25 мм с последующей фиксацией при помощи электропроводящей углеродной ленты.

2.5.5 Определение кислотных свойств образцов

Общая кислотность и распределение кислотных центров по силе оценивались методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃). Анализ проводили на установке Altamira AMI-400TPx. Десорбцию NH₃ регистрировали в диапазоне 100–600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина использовалась для идентификации и количественного определения Бренстедовских (БКЦ) и Льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров. Спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex-70V в интервале длин волн от 400 до 4000 см⁻¹ с точностью 4 см⁻¹. Образцы готовились в виде прессованных «таблеток» диаметром 10 мм. Насыщение образцов пиридином проходило при 423 К в течение 30 мин. Последующая дегазация при идентичных температурных условиях (423 К) и той же продолжительности позволяла избавиться от физически связанного пиридина.

Концентрацию кислотных центров определяли интегрированием специфических абсорбционных полос. Для Бренстедовских центров (БКЦ) анализировалась полоса 1545 см⁻¹, тогда как Льюисовские центры (ЛКЦ) идентифицировались по полосе 1454 см⁻¹. При вычислениях применялись опубликованные в литературе [165] значения интегральных коэффициентов молярной экстинкции пиридина, соответствующие обоим типам кислотных центров.

2.5.6 Исследование адсорбционных характеристик образцов в статических условиях

Исследование адсорбционных характеристик синтезированных материалов проводилось эксикаторным методом путём определения равновесных адсорбционных емкостей цеолитов по отношению к различным адсорбатам (вода, бензол и н-гептан).

Эксперименты выполнялись при стандартизированных условиях: температурный режим поддерживался в интервале 23-25 °С, относительное давление паров (P/P_0) составляло 0,7–0,8. Исследование проводилось поэтапно. Сначала образцы весом 0,2–0,3 г подвергались термической обработке в муфельной печи для удаления влаги. Процесс дегидратации осуществлялся при температурах 400-450 °С на протяжении 2–3 ч. Затем подготовленные материалы перемещались в эксикатор, где поддерживался заданный уровень влажности воздуха. Для обеспечения полного насыщения образцы выдерживались в термостатических условиях в течение 20 ч. На заключительном этапе проводился расчёт статической адсорбционной емкости по отношению к парам адсорбата в состоянии конденсации с использованием соответствующей математической формулы.

$$A_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{адс.}} * d_4^{20},$$

где: $m_{нав.}$ – масса навески прокалённого образца, г;

$m_{адс.}$ – масса поглощённого адсорбата (воды, бензола, или н-гептана), г;

d_4^{20} – относительная плотность адсорбата (воды, бензола или н-гептана), см³/г.

Результаты повторных испытаний показали минимальный разброс значений, при этом максимальная дельта между показателями оставалась в пределах 0,02 см³/г.

2.5.7 Определение прочности гранул

Механическую устойчивость гранулированного материала исследовали согласно стандартизированной методике Bulk Crushing Strength (метод SHELL SMS-1471), определяющей сопротивление гранул раздавливанию.

Процедура тестирования включала несколько этапов. Сначала проводили термическую подготовку образца путём его высушивания при 300 °С на протяжении часа. Затем материал просеивали через сито с размером ячеек 420 мкм. Отобранную пробу объёмом 20 см³ помещали в испытательную ячейку, где подвергали ступенчатому нагружению с помощью поршня. Каждая ступень давления длилась три минуты.

На каждом этапе нагружения образующуюся пыль отделяли просеиванием и определяли её массу. При этом все частицы крупнее 420 мкм классифицировались как пылевидная фракция. Показателем прочности служило значение давления, при котором образовывалось 0,5 % пыли от исходной массы образца.

$$P(\text{МПа}) = \frac{F}{A},$$

где: F – сила, приложенная к катализатору в ньютонах, для получения 0,5 % пыли;

A – площадь поперечного сечения держателя образца, мм².

2.6 Методика изучения каталитических свойств полученных материалов в реакции алкилирования бензола пропиленом

Каталитические испытания порошкообразных и гранулированных образцов МСМ-22 проводили на автоматизированной проточной каталитической установке (Рисунок 2.2).

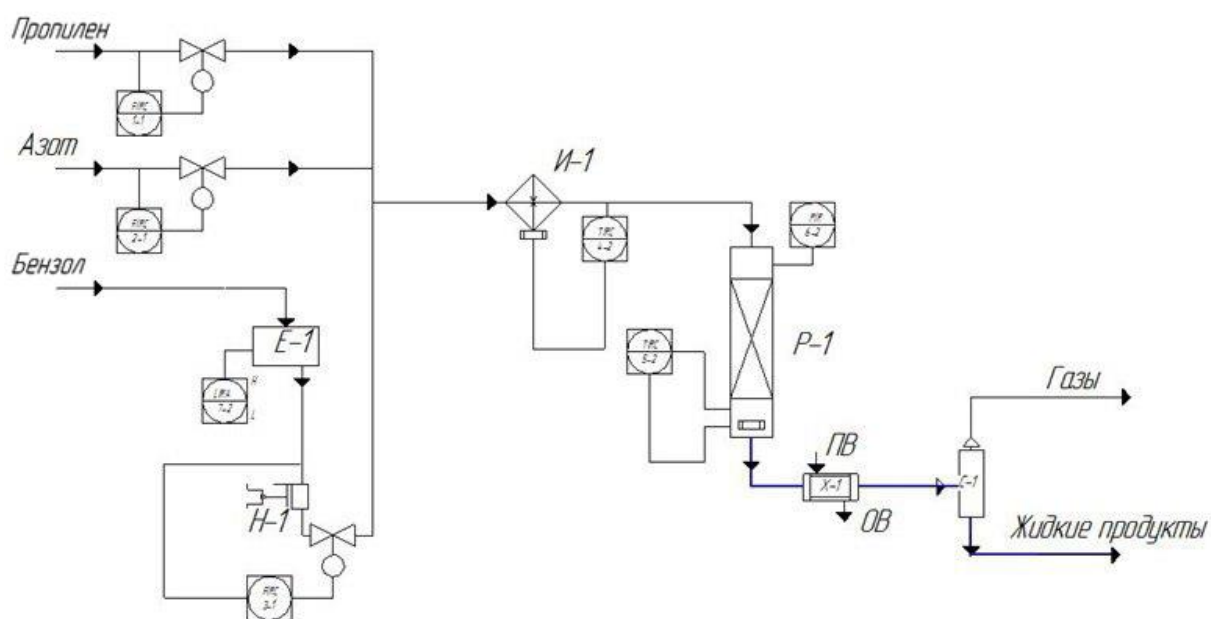


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема лабораторной каталитической установки

Реактор со стационарным слоем катализатора представлял собой стальной цилиндр с внутренним диаметром 20 мм. Реакцию проводили в диапазоне рабочих условий: температуре от 125-135 °С, давлении 3,0 МПа, скорости подачи сырья 6,8 ч⁻¹, мольном соотношении бензол:пропилен равным 3,0. В качестве газоносителя использовали азот.

Полученные продукты были разделены на газовую и жидкую фазу в сепараторе высокого давления и охарактеризованы методом газожидкостной хроматографии на приборе Agilent-6850 с применением пламенно-ионизационного детектора. Для анализа применяли капиллярную хроматографическую колонку типа HP-1 (60 м × 250 мкм × 1 мкм). Обработку хроматограмм проводили в программе «OpenLab ChemStation»

Глава 3 Синтез и исследование физико-химических свойств порошкообразного и гранулированного цеолитов MCM-22 высокой степени кристалличности

3.1 Синтез порошкообразного цеолита MCM-22 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности из силикаалюмогидрогеля

Как уже отмечалось, в литературе описано множество способов синтеза цеолитов структурного типа MWW. В работах [18-21] основным условием для получения цеолита MCM-22 является непрерывное перемешивание во время гидротермальной обработки реакционной смеси. Следует отметить, что перемешивание значительно усложняет аппаратное оформление процесса. Однако, согласно работам [22-26], синтез без перемешивания является достаточно длительным и влечёт за собой формирование примесных фаз других цеолитов.

В данной работе первоначально воспроизвели синтез цеолита MCM-22, описанный в работе [25], где кристаллизация происходит в статических условиях. Согласно данной методике, синтез осуществляется из реакционной смеси состава $2,7\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 30\text{SiO}_2\cdot 1347\text{H}_2\text{O}\cdot 15\text{ГМИ}$, полученной из растворов гидроксида и алюмината натрия, молотого силикагеля и гексаметиленimina. Кристаллизация является стадийным процессом, включающим предварительную выдержку при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч и высокотемпературную кристаллизацию при $145\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 168 ч. В результате проведенных экспериментов был получен фазовочистый цеолит MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) со степенью кристалличности, близкой к 100 %.

Следует отметить, что цеолиты структурного типа MWW в своем составе содержат до 90 % кремнийсодержащего сырья, степень растворения которого оказывает значительное влияние на процессы зародышеобразования и рост кристаллов. В дальнейшем исследована кинетика растворения трех источников кремния с различной удельной поверхностью: «белой сажи» ($720\text{ м}^2/\text{г}$), молотого силикагеля ($500\text{ м}^2/\text{г}$) и осаждённого диоксида кремния ($176\text{ м}^2/\text{г}$) – в щелочном

растворе с концентрацией 100 г/л при температуре 30 °С (Рисунок 3.1) и 60 °С (Рисунок 3.2).

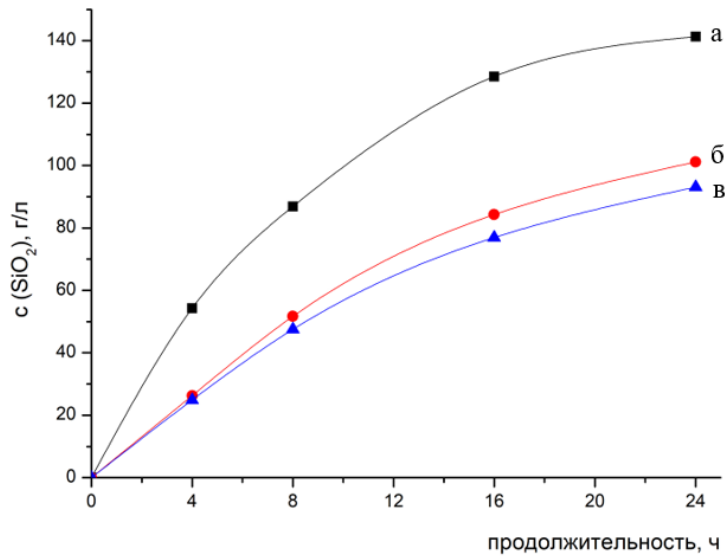


Рисунок 3.1 – Кинетическая кривая растворения в щелочном растворе при 30 °С: (а) «белой сажи», (б) молотого силикагеля, (в) осадённого кремнезёма

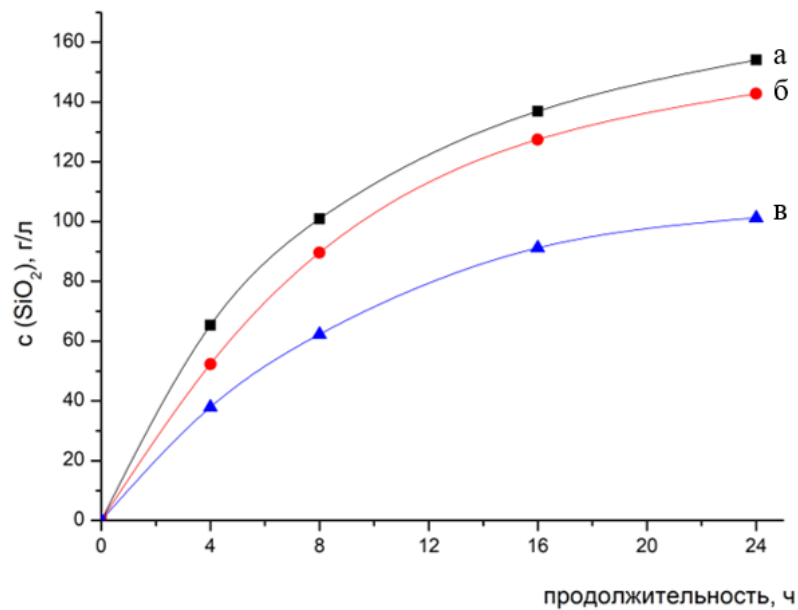


Рисунок 3.2 – Кинетическая кривая растворения в щелочном растворе при 60 °С: (а) «белой сажи», (б) молотого силикагеля, (в) осадённого кремнезёма

Согласно результатам, представленным на рисунках 3.1 и 3.2, самая высокая скорость растворения наблюдается у «белой сажи» и молотого силикагеля, которые и были выбраны в качестве источников для дальнейших исследований.

Предполагается, что высокие скорости растворения «белой сажи» и силикагеля приводят к ускоренному образованию алюмосиликатных комплексов в реакционной среде, способствующих сокращению периода зародышеобразования и, следовательно, сокращению продолжительности кристаллизации продукта.

На рисунке 3.3 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов цеолита MCM-22, полученных кристаллизацией реакционных смесей, приготовленных с использованием различных источников кремния. Видно, что основные интенсивные дифракционные рефлексы при углах 2θ : 7.17, 8.06, 10.04, 14.35, 22.76 и 26.11° соответствуют фазе цеолита MCM-22, других кристаллических фаз не обнаружено.

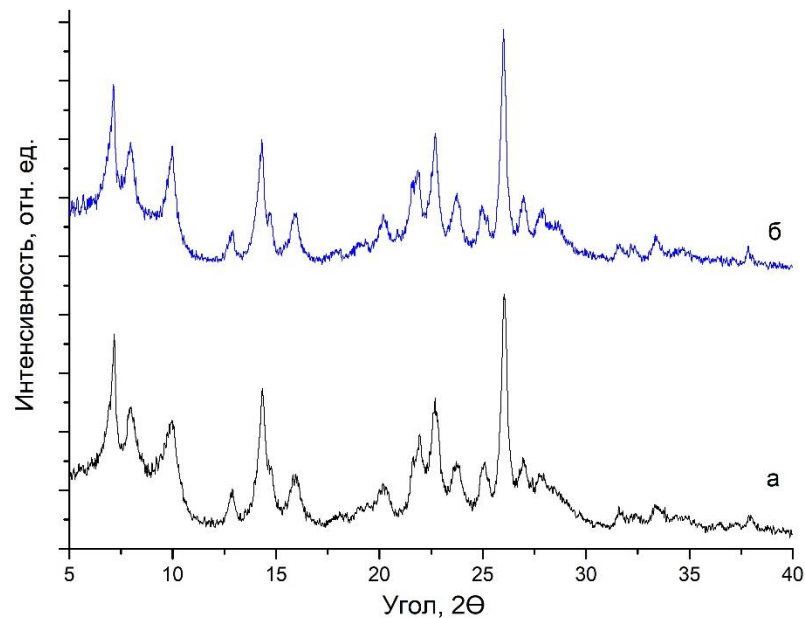


Рисунок 3.3 Рентгенограммы образцов цеолита MCM-22, полученных кристаллизацией реакционных смесей, приготовленных с использованием различных источников кремния: (а) «белой сажи», (б) силикагеля

В таблице 3.1 приведены значения степени кристалличности и адсорбционных характеристик образцов цеолита MCM-22, синтезированных из источников кремния различной природы.

Таблица 3.1 – Значения адсорбционных характеристик и степени кристалличности по данным РФА образцов цеолита МСМ-22, синтезированных из кремнийсодержащего сырья различной природы

Кремнийсодержащее сырье	Степень кристалличности по данным РФА, %	Равновесные* адсорбционные ёмкости (см ³ /г) по:		
		A _{H2O}	A _{C7H16}	A _{C6H6}
«белая сажа»	98	0,21	0,32	0,30
молотый силикагель	95	0,19	0,29	0,28
*P/P _s =0.8, T=25 °C Условия кристаллизации: предварительная выдержка при 60 °C в течение 24 ч, высокотемпературная обработка при 150 °C в течение 168 ч				

Установлено, что при использовании молотого силикагеля и «белой сажи» в качестве источников кремния в обоих случаях формируются цеолиты МСМ-22 со степенями кристалличности 95 и 98 % соответственно. Максимальные для цеолитов данного структурного типа значения равновесных адсорбционных ёмкостей служат косвенным доказательством высокой степени кристалличности образцов цеолитов МСМ-22, полученных с использованием «белой сажи».

На рисунке 3.4 представлены изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, для образцов цеолита МСМ-22, синтезированных с использованием «белой сажи» (Рисунок 3.4а) и силикагеля (Рисунок 3.4б) в качестве источников кремния. Кристаллы имеют сфероподобную форму, полученную из пластинок цеолита МСМ-22. Средний размер сростков составляет 4 мкм.

Известно, что добавление затравочных кристаллов в исходный алюмокремнегель позволяет увеличить скорость кристаллизации цеолитов и сократить индукционный период цеолитообразования [28]. Кривые кристаллизации цеолита МСМ-22 в зависимости от количества вводимой кристаллической затравки приведены на рисунке 3.5.

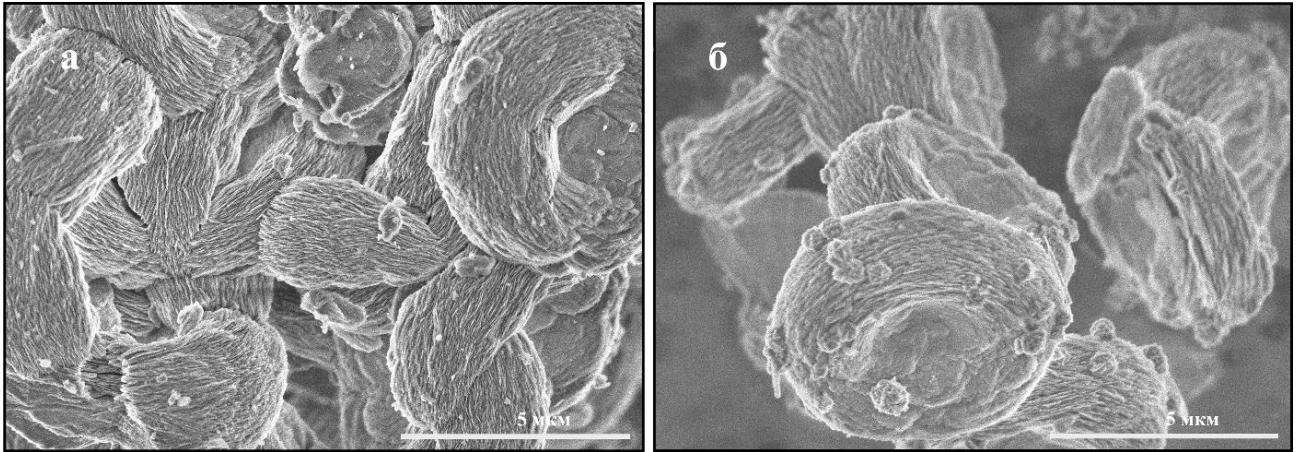


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображения образцов, синтезированных с использованием различных источников кремния: (а) «белая сажа», (б) силикагель

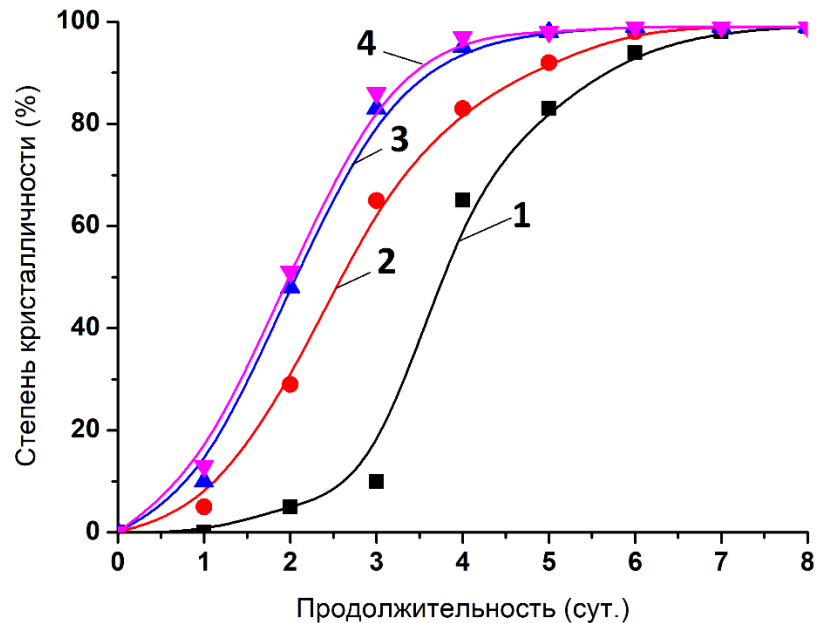


Рисунок 3.5 – Кривые кристаллизации цеолита МСМ-22 (1) без затравки; (2) в присутствии 2 масс. % затравочных кристаллов; (3) в присутствии 5 масс. % затравочных кристаллов; (4) в присутствии 10 масс. % затравочных кристаллов

В отсутствие затравки (Рисунок 3.5, кривая 1) процесс характеризуется продолжительным индукционным периодом, и степень кристалличности выше 90 % достигается только через 7 суток. Введение затравочных кристаллов существенно ускоряет кристаллизацию. Уже при содержании 2 масс. % затравки (Рисунок 3.5, кривая 2) наблюдается заметное сокращение индукционного периода

и увеличение скорости роста кристаллов. Дальнейшее повышение содержания затравки до 5 масс. % (Рисунок 3.5, кривая 3) и 10 масс. % (Рисунок 3.5, кривая 4) приводит к ещё более значительному ускорению процесса. При этом высокая степень кристалличности (более 90 %) достигается за 4-5 суток.

Таким образом, добавление кристаллической затравки в количестве 5-10 масс. % позволяет сократить продолжительность синтеза цеолита МСМ-22 более чем в 1,5 раза.

Для дальнейших исследований физико-химических характеристик были выбраны два образца, полученных без использования при синтезе затравочных кристаллов и с введением в реакционную смесь 5 масс. % затравки. Результаты рентгенофазового анализа образцов представлены на рисунке 3.6.

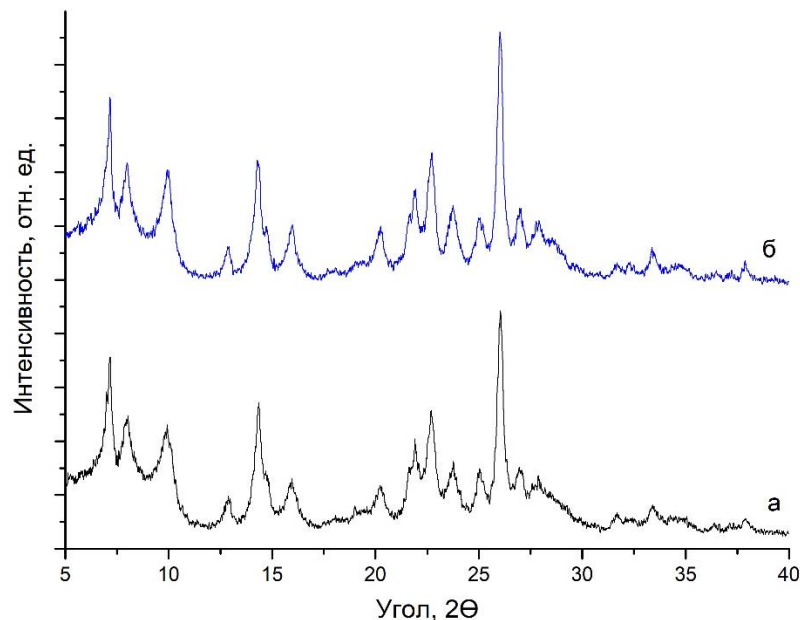


Рисунок 3.6 – Рентгенограммы образцов цеолита МСМ-22, синтезированных (а) без затравки (продолжительность 7 сут.) и (б) в присутствии 5 масс. % затравочных кристаллов (продолжительность 5 сут.)

Видно, что основные интенсивные дифракционные рефлексы при углах 2θ : 7.17, 8.06, 10.04, 14.35, 22.76 и 26.11° соответствуют фазе цеолита МСМ-22, других кристаллических фаз не обнаружено.

В таблице 3.2 представлены значения адсорбционных характеристик твёрдой фазы, формирующейся из реакционных смесей без добавления и с введением

затравки при разных продолжительностях синтеза в выбранных условиях кристаллизации.

Таблица 3.2 – Адсорбционные характеристики образцов цеолита MCM-22, полученных из реакционных смесей без добавления и с введением затравки

Количество кристаллической затравки, масс. %	Продолжительность кристаллизации, сут.	Равновесные* адсорбционные емкости (см ³ /г) по:		
		A _{H2O}	A _{C7H16}	A _{C6H6}
0	7	0,21	0,32	0,30
5	5	0,21	0,32	0,30

*P/P_s=0.8, T=25 °C
 Состав реакционной смеси: 2,7Na₂O·Al₂O₃·30SiO₂·1347H₂O·15ГМИ.
 Условия кристаллизации: предварительное старение при 60 °C в течение 24 ч, кристаллизация при 150 °C

Максимальные для цеолитов данного структурного типа значения адсорбционных ёмкостей служат косвенным доказательством высокой степени кристалличности образцов цеолитов MCM-22, полученных без затравки и с введением в реакционную смесь затравочных кристаллов.

Морфология частиц синтезированных цеолитов MCM-22, кристаллизованных из реакционных смесей без затравки и с введением затравочных кристаллов при разных продолжительностях синтеза в выбранных условиях кристаллизации, была изучена методом сканирующей электронной микроскопии, полученные изображения приведены на рисунке 3.7.

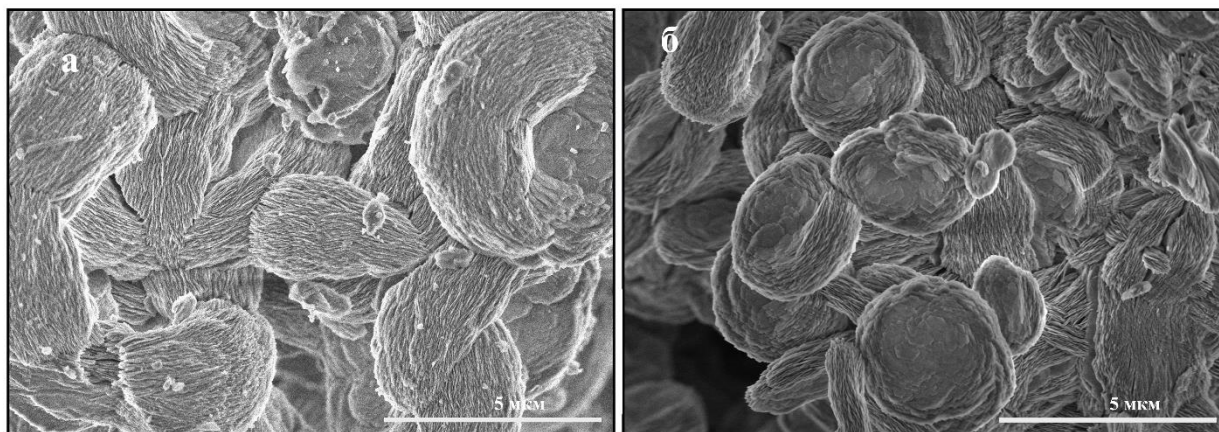


Рисунок 3.7 – Морфология образцов цеолита MCM-22, синтезированных (а) без затравки (продолжительность 7 сут.) и (б) в присутствии 5 масс. % затравочных кристаллов (продолжительность 5 сут.)

Морфология кристаллов, приготовленных без затравочных кристаллов (Рисунок 3.7а) и с ними (Рисунок 3.7б), представляет частицы сфероподобной формы, полученные из пластинок цеолита MCM-22. Необходимо отметить, что сростки, полученные из реакционной смеси, приготовленной с использованием 5 масс. % затравочных кристаллов, имеют меньший средний размер по сравнению со сростками, полученными из смеси без затравочных кристаллов.

Известно [28], что количество органического структурообразователя в реакционной смеси влияет на скорость кристаллизации и морфологию образующегося цеолита. Для дальнейших исследований были приготовлены реакционные смеси (РС) составов:

РС I: $2,7\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 30\text{SiO}_2 : 1347\text{H}_2\text{O} : \mathbf{5ГМИ}$

РС II: $2,7\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 30\text{SiO}_2 : 1347\text{H}_2\text{O} : \mathbf{10ГМИ}$

РС III: $2,7\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 30\text{SiO}_2 : 1347\text{H}_2\text{O} : \mathbf{15ГМИ}$,

где **ГМИ** – органический темплат (гексаметиленмин).

На рисунке 3.8 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных после кристаллизации в течение 168 ч реакционных смесей с различным содержанием органического темплата.

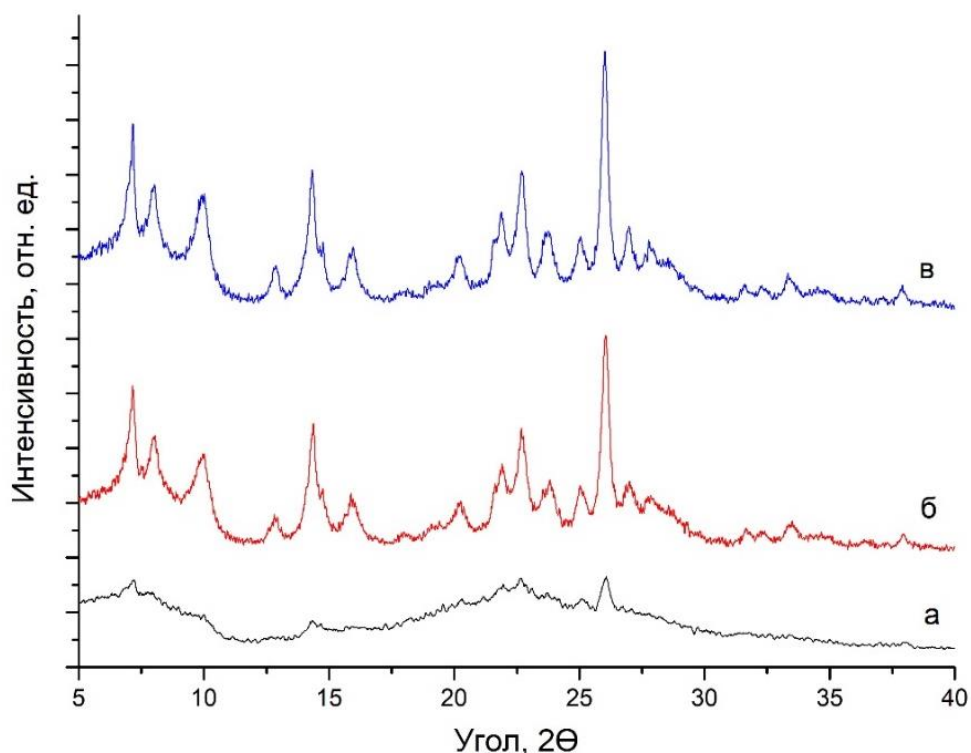


Рисунок 3.8 – Рентгенограммы продуктов кристаллизации реакционных смесей с различным содержанием органического темплата: а) РС I; б) РС II; в) РС III

Видно, что у образца, представленного на рисунке 3.8б, интенсивные дифракционные рефлексы при углах 2θ : 7.17, 8.06, 10.04, 14.35, 22.76 и 26.11° соответствуют фазе цеолита MCM-22, что свидетельствует об их высокой фазовой чистоте. Из данных, приведенных на рисунке 3.8а, следует, что при кристаллизации реакционной смеси с мольным соотношением ГМИ/ Al_2O_3 равным 5, фазово-чистый цеолит MCM-22 не образуется, продукт в этом случае представляет собой аморфную фазу.

Кривые кристаллизации реакционных смесей с мольным отношением ГМИ/ Al_2O_3 равным 10 и 15 приведены на рисунке 3.9.

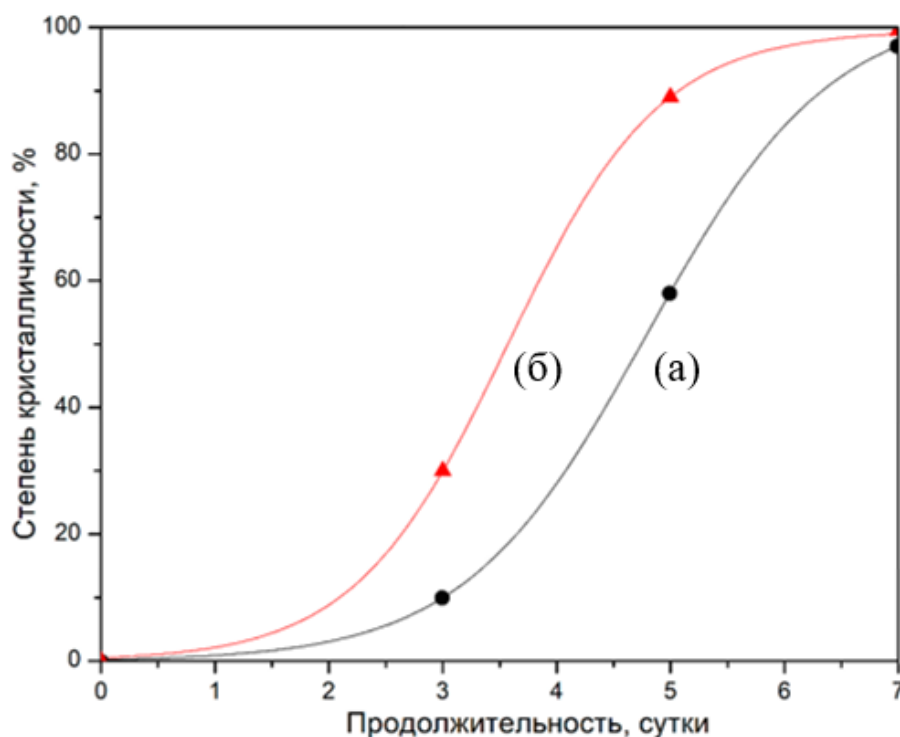


Рисунок 3.9 – Кривые кристаллизации реакционных смесей с различным содержанием органического темплата: а) РС II; б) РС III

Согласно результатам, представленным на рисунке 3.9, видно, что цеолит MCM-22 с высокой степенью кристалличности можно получить кристаллизацией РС III спустя 120 часов. В то время как для кристаллизации цеолита MCM-22 со степенью кристалличности, близкой 100 % из РС II, требуется 168 ч. Таким образом, при снижении мольного отношения ГМИ/ Al_2O_3 с 15 до 10 происходит увеличение индукционного периода, что приводит к снижению скорости кристаллизации цеолита MCM-22. Наблюдаемые результаты можно объяснить снижением количества структурообразующих катионов в реакционной смеси за счёт уменьшения количества добавляемого органического темплата.

Морфология образцов, синтезированных из реакционных смесей с различным мольным отношением ГМИ/ Al_2O_3 , изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии, полученные изображения приведены на рисунке 3.10.

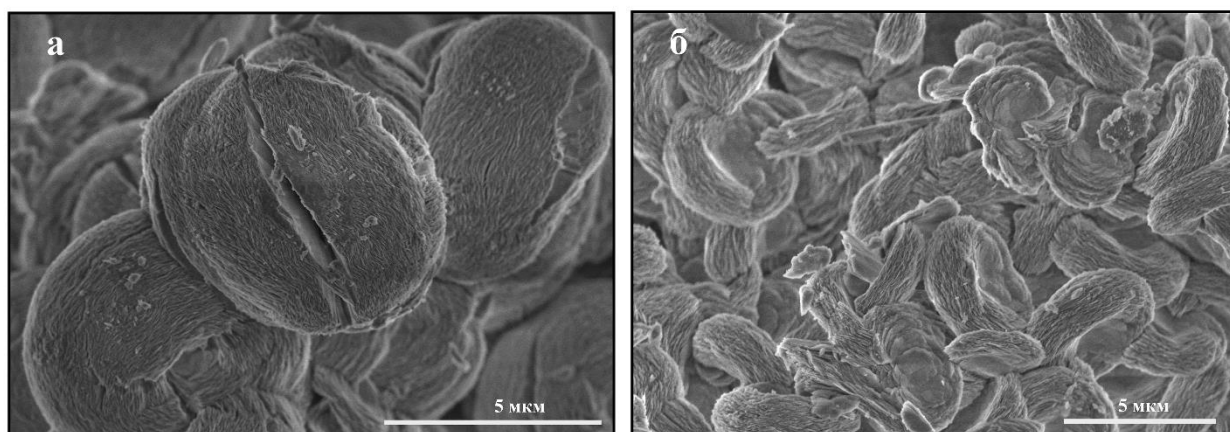


Рисунок 3.10 – Морфология образцов, синтезированных из реакционных смесей с различным содержанием органического темплата: а) РС II; б) РС III

Средний размер кристаллов цеолита МСМ-22, синтезированных из РС II, составляет 7-8 мкм. Согласно рисунку 3.10а, образец состоит из пластинчатых кристаллов, которые объединяются в крупные агрегаты. Образцы, синтезированные из РС III (Рисунок 3.10б), представляют собой сростки сфероподобной формы размером 5 мкм.

3.2 Синтез порошкообразного цеолита МСМ-22 на основе синтетического алюмосиликата

Как уже упоминалось в главе 1, значительное влияние на кристаллизацию цеолита МСМ-22 оказывает природа реагентов. Однако, несмотря на значительное количество исследований, посвященных выбору источников кремния и алюминия, информация о использовании синтетических алюмосиликатов для синтеза цеолита МСМ-22 на момент начала наших исследований отсутствовала. Результаты исследований, приведенные в данном разделе, опубликованы в [166].

Сырьем для дальнейших экспериментов служили осаждённые алюмосиликаты АС-1 и АС-2 с различными мольными отношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, которые были получены по методикам, представленным в главе 2. Результаты исследования их химического состава представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Химический состав синтезированных образцов алюмосиликатов

Образец	Химический состав, масс. %			Отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
АС-1	6,9	11,6	81,5	12
АС-2	2,7	5,3	92,0	29,5

Характеристики пористой структуры аморфных алюмосиликатов представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Характеристики пористой структуры аморфных алюмосиликатов

Образец	S _{БЭТ} ^a (м ² г)	V _{микро} ^b (см ³ г)	V _{мезо} ^c (см ³ г)
АС-1	160	0.01	0.56
АС-2	299	0.02	0.59

Условия: ^a площадь поверхности по методу БЭТ, ^b объем микропор, ^c объем мезопор.

Морфология частиц осажденных алюмосиликатов была изучена методом сканирующей электронной микроскопии, полученные изображения приведены на рисунке 3.11.

Согласно изображениям, представленным на рисунке 3.11, морфология образцов осажденных алюмосиликатов представлена агрегатами частиц разной формы и размера.

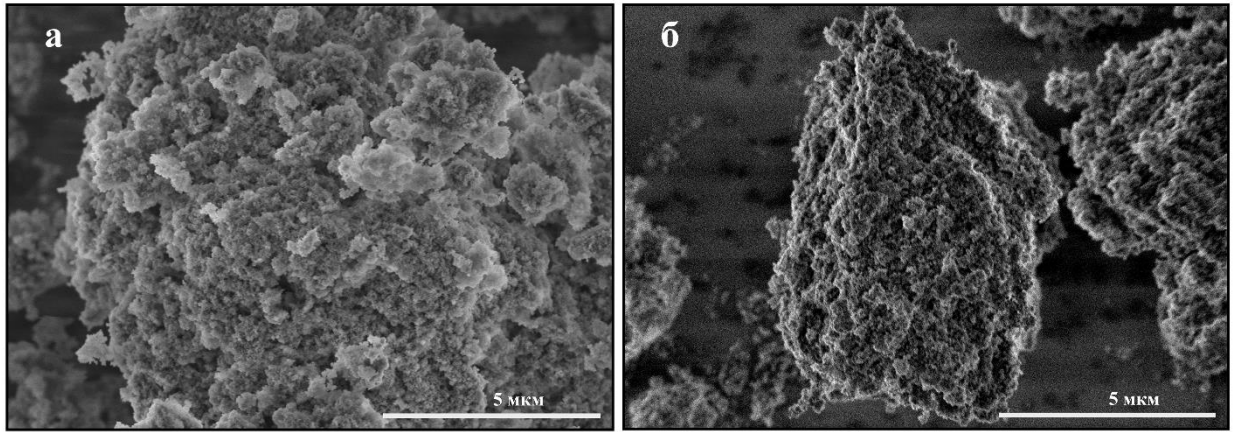


Рисунок 3.11 – СЭМ-изображения образцов осаждённых алюмосиликатов:
а) АС-1; б) АС-2

На рисунке 3.12 приведены рентгенограммы синтезированных алюмосиликатов АС-1 и АС-2 и продуктов их кристаллизации (МСМ-22 (АС-1) и МСМ-22 (АС-2)) при 150 °С в течение 168 ч в растворе силиката натрия при мольном составе реакционной смеси: $2,7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 1347\text{H}_2\text{O} \cdot 15\text{ГМИ}$.

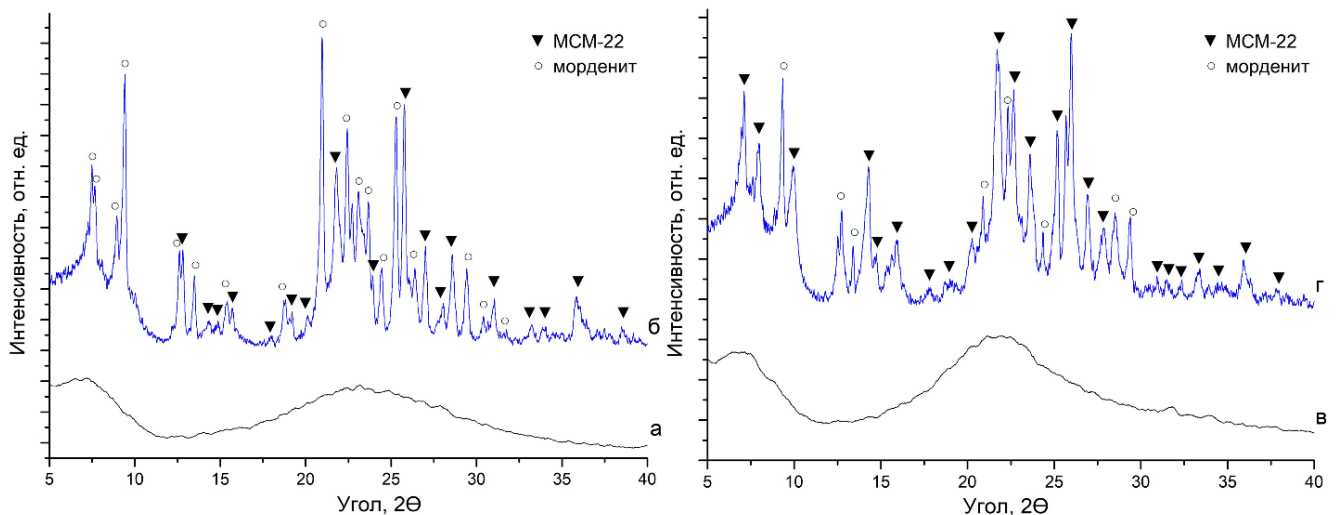


Рисунок 3.12 – Рентгенограммы образцов: (а) АС-1; (б) МСМ-22 (АС-1);
(в) АС-2; (г) МСМ-22 (АС-2)

Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА), образцы осаждённых алюмосиликатов представляют собой аморфную фазу (Рисунок 3.12 а, в), а образцы, полученные их кристаллизацией (Рисунок 3.12 б, г), представляют

собой смесь фаз цеолитов MCM-22 и морденита. Следует отметить, что содержание примесной фазы морденита в образце MCM-22 (АС-1) больше, чем в образце MCM-22 (АС-2). В соответствии с полученными результатами, для дальнейших исследований использовали образец синтезированного алюмосиликата АС-2 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, близким к 30.

Предполагается [28], что увеличение концентрации гидроксида натрия в реакционной смеси может ускорить растворимость силикатных частиц и облегчить образование зародышей кристаллов. На рисунке 3.13 приведены результаты изучения влияния мольного отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси на фазовый состав образующегося продукта кристаллизации.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при мольном отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,7$ в реакционной смеси формируется цеолит MCM-22 со степенью кристалличности, близкой к 100 % (Рисунок 3.13 а). На рисунке 3.13 б и в основные интенсивные рефлексы, наблюдаемые при углах дифракции 9.4, 12.6, 22.3, 25.6 и 26.4°, характерны для цеолита ZSM-35 (структурный тип FER) [12]. Согласно литературному источнику [53], образование ZSM-35 обычно происходит через формирование промежуточной фазы цеолита MCM-49, который имеет схожую цеолиту MCM-22 рентгенограмму из-за незначительных топологических различий в каркасах [5]. Стоит отметить, что при увеличении мольного отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси происходит сокристаллизация на основе структурных блоков пятичленных колец, которые являются схожими как для цеолита MCM-49, так и для ZSM-35. В результате образуется промежуточный композит, который в дальнейшем трансформируется из менее стабильного цеолита MCM-49 в более стабильный ZSM-35. Таким образом, увеличение мольного отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с 2,7 до 9,0 приводит к росту примесных фаз цеолита MCM-49 и ZSM-35, рост фазы цеолита MCM-22 полностью ингибируется.

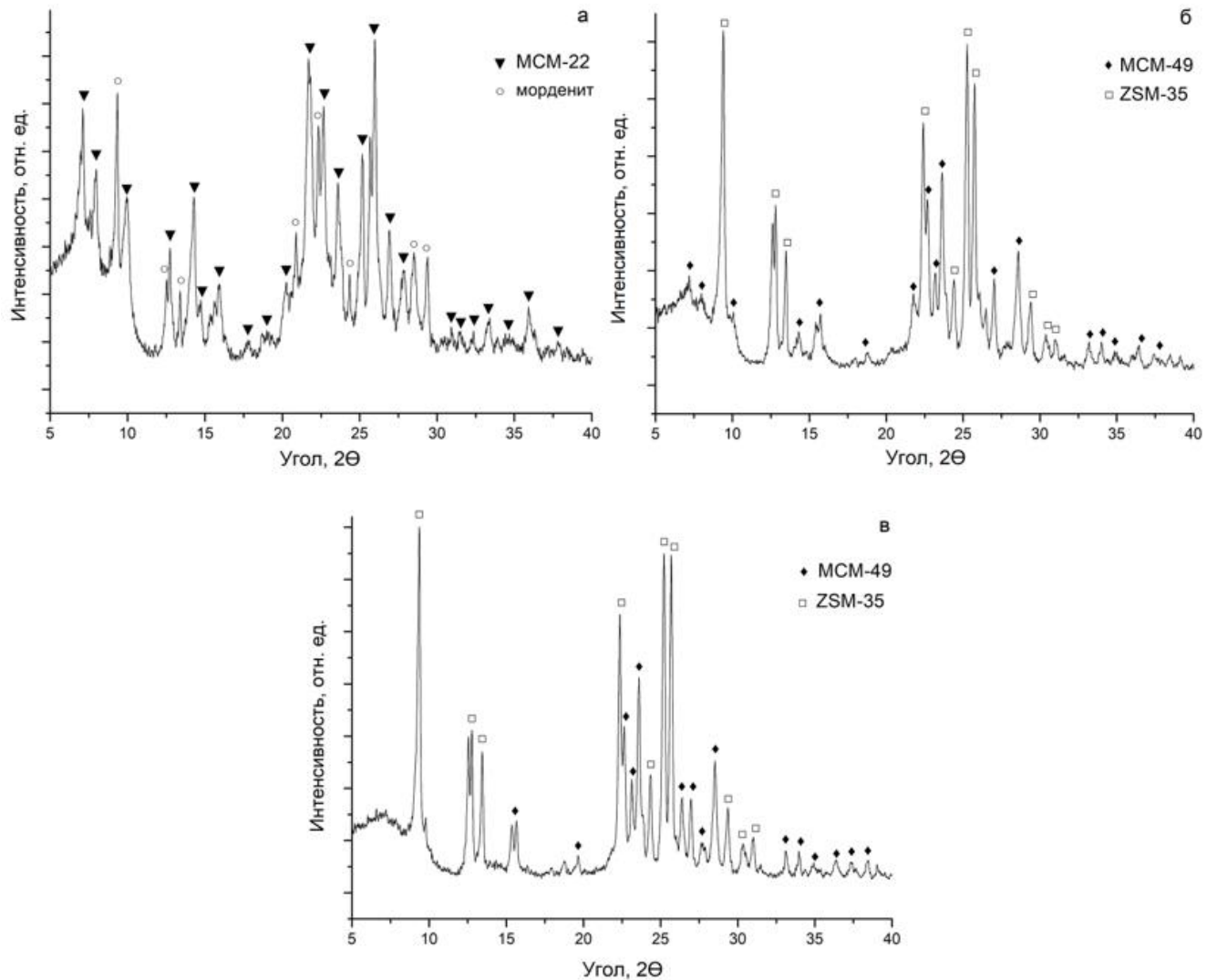


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы продуктов кристаллизации реакционных смесей с разным мольным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: а) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,7$; б) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,9$; в) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,0$

В таблице 3.5 приведены адсорбционные характеристики образцов, полученных кристаллизацией реакционных смесей с разным мольным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Видно, что увеличение концентрации гидроксида натрия в реакционной смеси приводит к снижению значений равновесных адсорбционных ёмкостей образцов, что связано с образованием примесной фазы цеолита ZSM-35, для которой характерны более низкие предельные значения, чем для цеолита MCM-22.

Таблица 3.5 – Влияние мольного отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси на адсорбционные характеристики формирующейся твёрдой фазы

Мольное отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Равновесные* адсорбционные емкости ($\text{cm}^3/\text{г}$) по:		
	$A_{\text{H}_2\text{O}}$	$A_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$	$A_{\text{C}_6\text{H}_6}$
2,7	0.21	0.32	0.30
5,9	0.14	0.28	0.27
9,0	0.14	0.20	0.19

* $P/P_s=0.8$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$
 Условия кристаллизации: предварительная выдержка при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч;
 температура кристаллизации – $150\text{ }^\circ\text{C}$; продолжительность кристаллизации – 168 ч

Из приведенных на рисунке 3.14 изображений видно, что мольное соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ оказывает существенное влияние на форму кристаллов продуктов кристаллизации.

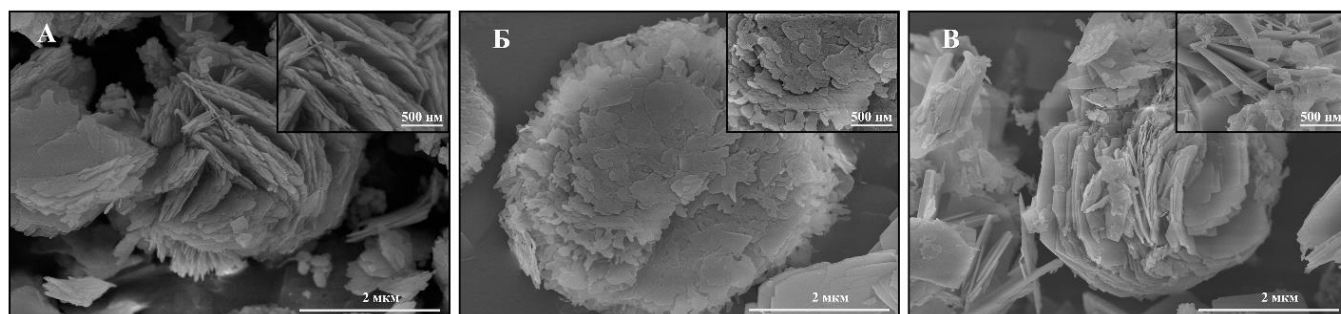


Рисунок 3.14 – СЭМ-изображения продуктов кристаллизации реакционных смесей с разным мольным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: а) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,7$; б) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,9$; в) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,0$

Образец, полученный из реакционной смеси при $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,7$ (Рисунок 3.14а), состоит из тонких нитевидных или игольчатых кристаллов, которые объединяются в крупные хаотичные агрегаты. Следует предположить, что кристаллизация реакционной смеси при мольном соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,7$ приводит к образованию удлинённых кристаллитов, вероятно, из-за недостатка

натрия для полной стабилизации более сложных кристаллических структур. Тонкая форма кристаллитов может быть обусловлена высокой скоростью роста в одном направлении, что часто наблюдается при низком содержании катионов натрия, которые необходимы для регулирования кристаллизации и предотвращения чрезмерного роста в одном направлении.

На рисунке 3.14б представлен образец, синтезированный при увеличении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси до 5,9. Он представляет собой округлые агрегаты с радиально-симметричной структурой, напоминающие «розетки» или концентрические слои. Следовательно, увеличение мольного отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 5,9 способствует формированию более компактных и упорядоченных структур. Это указывает на то, что достаточное количество катионов натрия помогает стабилизировать кристаллическую решётку и контролировать процесс кристаллизации. Радиальная симметрия и слоистая структура могут быть следствием поэтапного роста кристаллитов, где натрий играет роль структуроопределяющего агента, регулирующего скорость и направление кристаллизации.

При дальнейшем увеличении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 9,0 (Рисунок 3.14в) формируются кристаллы, имеющие сложную, разветвлённую или «коралловидную» структуру с множеством мелких частиц, объединённых в крупные агрегаты. Высокое значение мольного отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к значительному увеличению количества катионов натрия, что вызывает чрезмерное разрушительное воздействие щелочи на формирование кристаллической структуры. Избыток натрия может препятствовать нормальному росту кристаллов, вызывая их фрагментацию и образование мелких частиц. Это проявляется в виде сложной, разветвлённой структуры с высокой степенью дисперсности.

После сопоставления полученных результатов, был сделан вывод, что для дальнейших исследований необходимо использовать состав реакционной смеси $2,7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 1347\text{H}_2\text{O} \cdot 15\text{ГМИ}$.

С целью снижения вероятности образования примесной фазы морденита при синтезе цеолита MCM-22 из аморфного алюмосиликата AC-2 были проведены

исследования по изучению влияния количества введённой в реакционную смесь кристаллической затравки на процесс кристаллизации и характеристики образующегося продукта. Рентгенограммы полученных образцов приведены на рисунке 3.15.

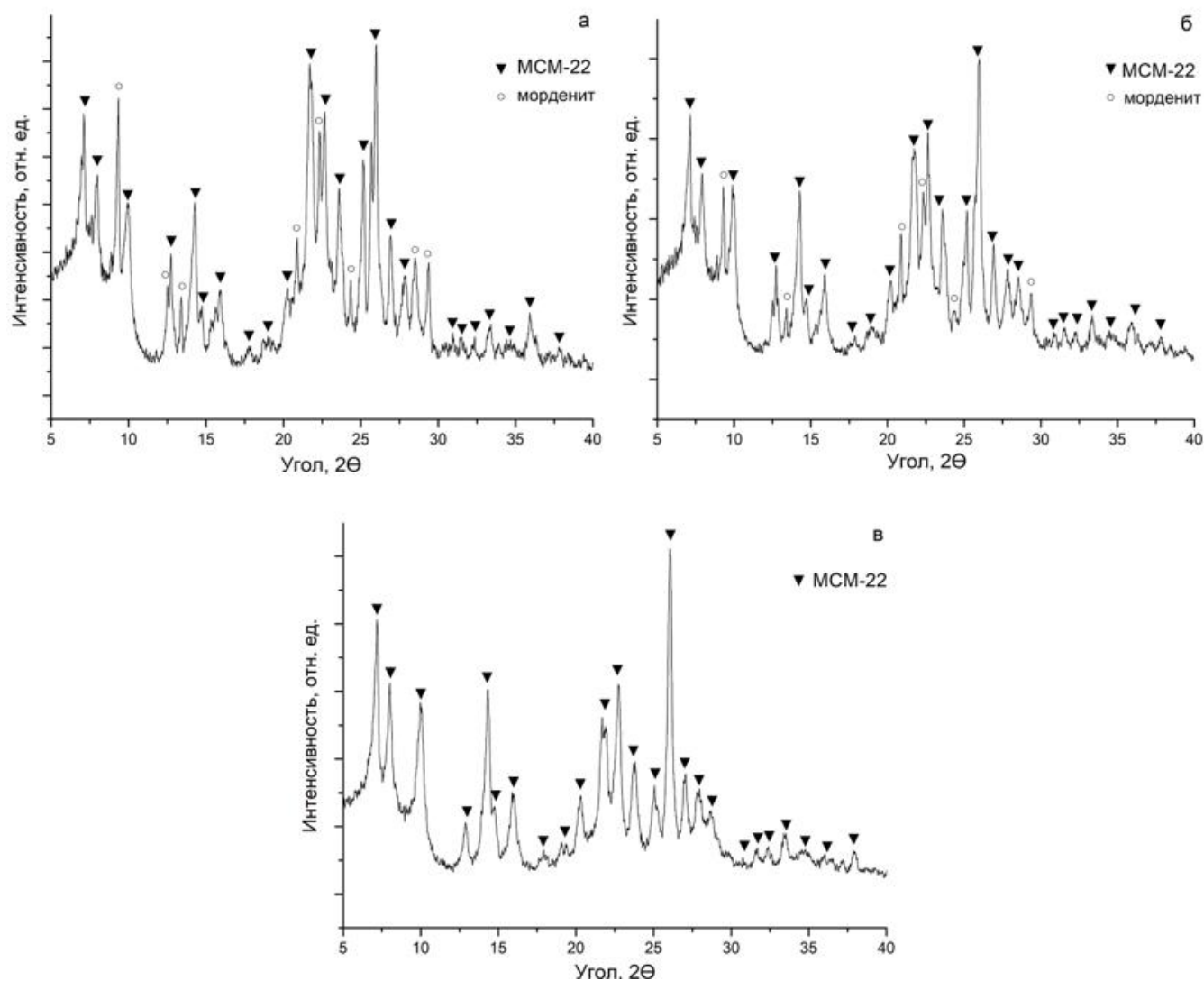


Рисунок 3.15 – Рентгенограммы образцов, синтезированных (а) без затравки; (б) в присутствии 10 масс. %; (в) в присутствии 20 масс. % затравочных кристаллов

Из приведенных результатов видно, что с увеличением содержания кристаллической затравки в реакционной смеси происходит ингибирование роста примесной фазы морденита. При введении в реакционную смесь 20 масс. % затравочных кристаллов в выбранных условиях кристаллизации формируется

фазовочистый цеолит МСМ-22 со степенью кристалличности, близкой к 100 % (Рисунок 3.15 в).

В таблице 3.6 представлены значения адсорбционных характеристик твёрдой фазы, формирующейся из реакционных смесей, содержащих разное количество кристаллической затравки.

Таблица 3.6 – Влияние количества вводимой в реакционную смесь кристаллической затравки на значения равновесных адсорбционных характеристик образовавшейся твёрдой фазы

Количество кристаллической затравки, масс. %	Равновесные* адсорбционные емкости (см ³ /г)		
	по:		
	A _{H2O}	A _{C7H16}	A _{C6H6}
Без затравки	0.16	0.28	0.27
10	0.17	0.30	0.29
20	0.21	0.32	0.32
*P/P _g =0.8, T=25 °C Условия кристаллизации: низкотемпературная выдержка при 60 °C в течение 24 ч; высокотемпературная кристаллизация при 150 °C в течение 168 ч			

Рост значений равновесных адсорбционных ёмкостей, представленных в таблице 3.6, свидетельствует о повышении фазовой чистоты образцов цеолитов МСМ-22, связанной с увеличением количества вводимой в реакционную смесь коллоидной заправки. Установлено, что цеолит МСМ-22 высокой фазовой чистоты со степенью кристалличности, близкой к 100 %, кристаллизуется из реакционной смеси, содержащей синтетический алюмосиликат АС-2 и 20 масс. % затравочных кристаллов.

На рисунке 3.16 представлены результаты исследования влияния количества введённой в реакционную смесь кристаллической затравки на морфологию продуктов кристаллизации.

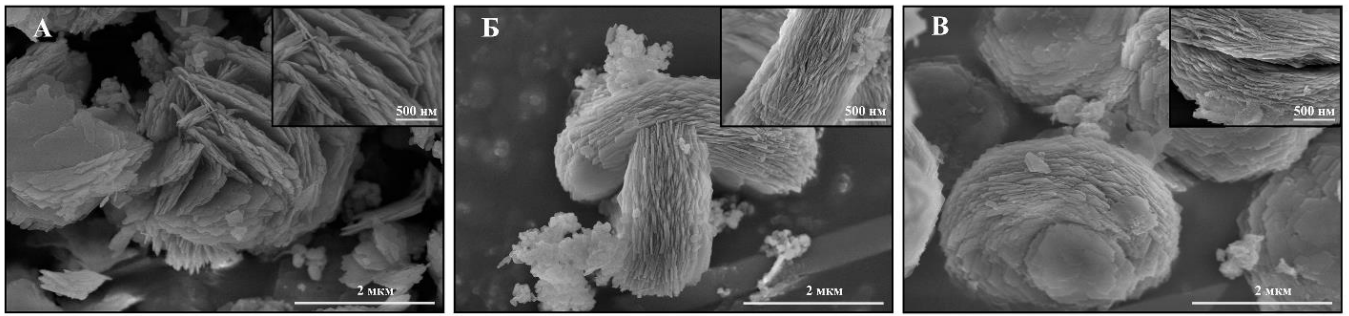


Рисунок 3.16 – СЭМ-изображения образцов, синтезированных (а) без затравки; (б) в присутствии 10 масс. %; (в) в присутствии 20 масс. % затравочных кристаллов

Установлено, что отсутствие затравки приводит к хаотичному росту кристаллов, которые выглядят как тонкие нитевидные или игольчатые кристаллы, беспорядочно объединённые в крупные агрегаты (Рисунок 3.16а). Введение в реакцию смесь 10 масс. % затравочных кристаллов оказывает существенное влияние на морфологию образца (Рисунок 3.16б). Кристаллы представляют собой сложные и разветвлённые структуры. Гранулярная структура поверхности на микроуровне свидетельствует о том, что затравка способствует формированию более мелких кристаллитов, которые затем объединяются в более крупные агрегаты. При увеличении содержания затравки до 20 масс. % (Рисунок 3.16в) наблюдается образование агрегатов округлой формы с радиально-симметричной организацией. Гладкая поверхность на макроуровне свидетельствует о том, что затравка эффективно регулирует рост кристаллов, предотвращая их чрезмерное разрастание и обеспечивая более равномерное распределение. Компактная структура агрегатов может быть связана с тем, что повышенное количество затравочных кристаллов создаёт пересыщение по зародышам кристаллизации и способствует формированию более мелких и упорядоченных кристаллитов.

Следовательно, введение 20 масс. % кристаллической затравки в выбранных условиях кристаллизации способствует формированию фазовистых кристаллов цеолита МСМ-22 в виде агрегатов округлой формы с радиально-симметричной организацией.

В таблице 3.7 приведены данные фазового состава, степени кристалличности и адсорбционных характеристик твёрдой фазы, формирующейся в результате кристаллизации реакционных смесей при различной продолжительности процесса.

Таблица 3.7 – Зависимость фазового состава, степени кристалличности и адсорбционных характеристик формирующейся твёрдой фазы от продолжительности кристаллизации аморфного алюмосиликата

Продолжительность кристаллизации, ч	Равновесные*			Фазовый состав	Степень кристалличности по данным РФА, %
	адсорбционные емкости (см ³ /г) по:				
	A _{H2O}	A _{C7H16}	A _{C6H6}		
48	0.18	0.28	0.29	МСМ-22	86
72	0.19	0.29	0.30	МСМ-22	91
96	0.21	0.31	0.30	МСМ-22	100
120	0.21	0.32	0.31	МСМ-22	100

*P/P_s=0.8, T=25 °C
 Условия кристаллизации: низкотемпературная выдержка при 60 °C в течение 24 ч; высокотемпературная кристаллизация при 150 °C; кристаллическая заправка – 20 масс. %

Согласно результатам, приведенным в таблице 3.7, фазовочистый цеолит МСМ-22 с высокой степенью кристалличности был получен через 96 ч кристаллизации реакционной смеси. Об этом свидетельствуют максимальные для цеолитов данного структурного типа значения адсорбционных ёмкостей. Для дальнейших исследований образцы цеолита МСМ-22 кристаллизовали в течение 96 часов.

На рисунке 3.17 и в таблице 3.8 приведены результаты исследования влияния мольного отношения ГМИ/Al₂O₃ реакционной смеси на данные РФА и значения адсорбционных характеристик формирующейся твёрдой фазы.

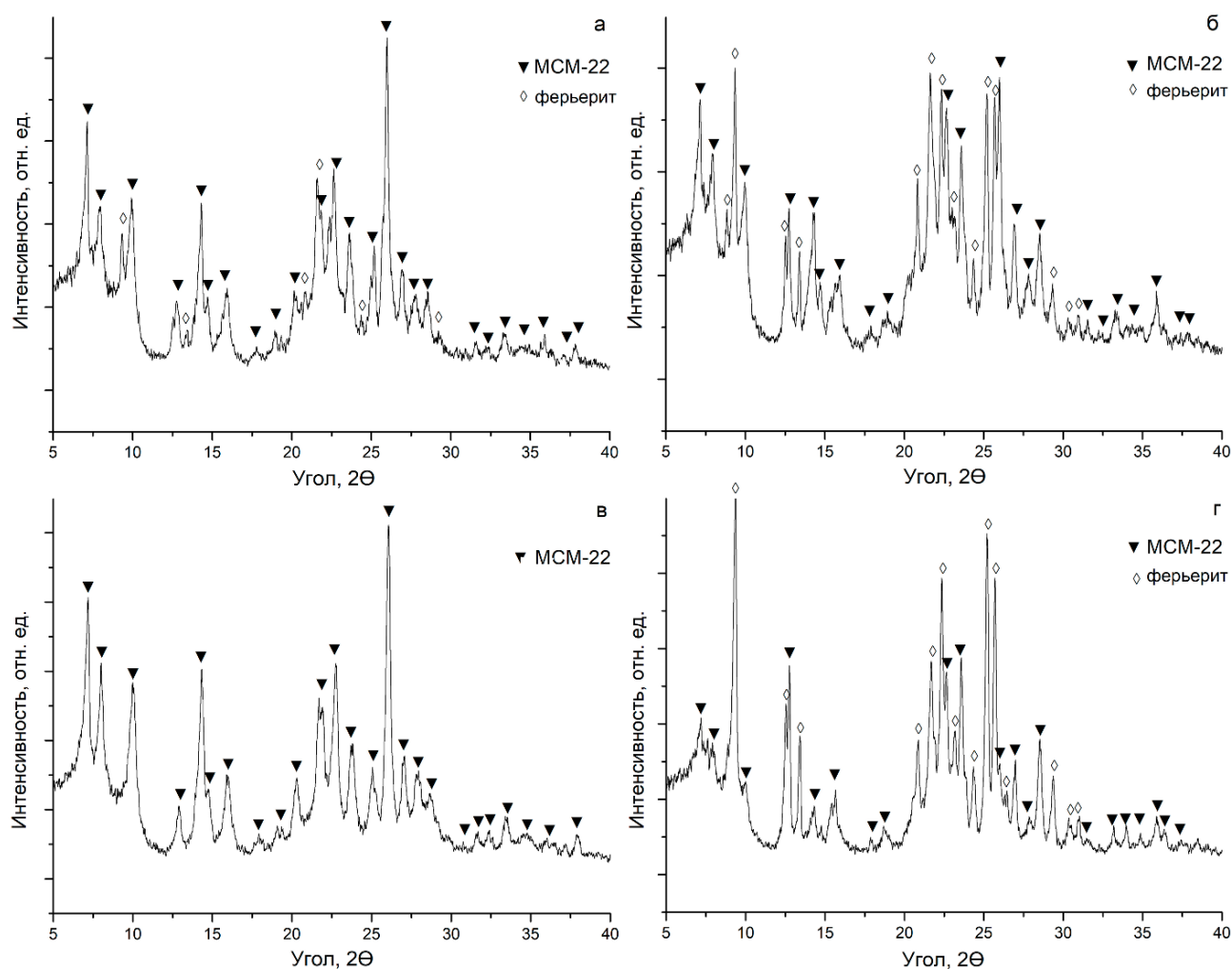


Рисунок 3.17 – Рентгенограммы образцов твёрдой фазы, полученной после кристаллизации аморфного алюмосиликата в реакционной смеси с различным содержанием темплата: (а) ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$; (б) ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$; (в) ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$; (г) ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$

На всех рентгенограммах (Рисунок 3.17) присутствуют характерные рефлексы для цеолита МСМ-22, что свидетельствует о его наличии во всех образцах. Уменьшение соотношения ГМИ/ Al_2O_3 до 5 (Рисунок 3.17а) приводит к образованию, кроме фазы МСМ-22, примесной фазы ферьерита, что объясняется недостаточным количеством темплата для стабилизации структуры МСМ-22. Увеличение соотношения ГМИ/ Al_2O_3 до 10 (Рисунок 3.17б) способствует подавлению образования побочной фазы ферьерита и повышению доли фазы МСМ-22 в образце. При соотношении ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ образование ферьерита практически полностью подавляется, достигается оптимальное соотношение

между стабилизирующими заряд кристаллической решетки катионами темплата и алюминием, что обеспечивает формирование фазово-чистого цеолита MCM-22. При соотношении ГМИ/Al₂O₃ = 20 наблюдается присутствие интенсивных рефлексов цеолита MCM-22, однако они начинают уширяться, что может указывать на избыток темплата, который вызывает деформацию структуры MCM-22. Рефлексы фазы ферьерита остаются практически незаметными, подтверждая, что даже при высоком содержании темплата рост побочной фазы продолжает подавляться.

Таким образом, с увеличением содержания темплата (ГМИ/Al₂O₃ с 5 до 15) в реакционной смеси наблюдается увеличение кристалличности цеолита MCM-22 и подавление формирования побочной фазы ферьерита. Избыток темплата (ГМИ/Al₂O₃ = 20) может привести к деформации структуры.

Таблица 3.8 – Влияние количества темплата на адсорбционные характеристики образующейся твёрдой фазы

Мольное отношение ГМИ/Al ₂ O ₃	Равновесные* адсорбционные емкости (см ³ /г) по:		
	A _{H2O}	A _{C7H16}	A _{C6H6}
5	0.12	0.16	0.15
10	0.13	0.22	0.21
15	0.21	0.32	0.30
20	0.18	0.22	0.21

*P/P_s=0.8, T=25 °C
Условия кристаллизации: низкотемпературная выдержка при 60 °C в течение 24 ч; высокотемпературная кристаллизация при 150 °C в течение 96 ч; кристаллическая заправка – 20 масс. %

Из представленных в таблице 3.8 данных следует, что при отношении ГМИ/Al₂O₃ = 15 образуется продукт с максимальными для цеолита MCM-22 значениями адсорбционных ёмкостей, в остальных случаях наблюдается их снижение, что является косвенным подтверждением результатов РФА.

На рисунке 3.18 представлены результаты исследования влияния мольного отношения ГМИ/Al₂O₃ реакционной смеси на морфологию образующейся твёрдой фазы.

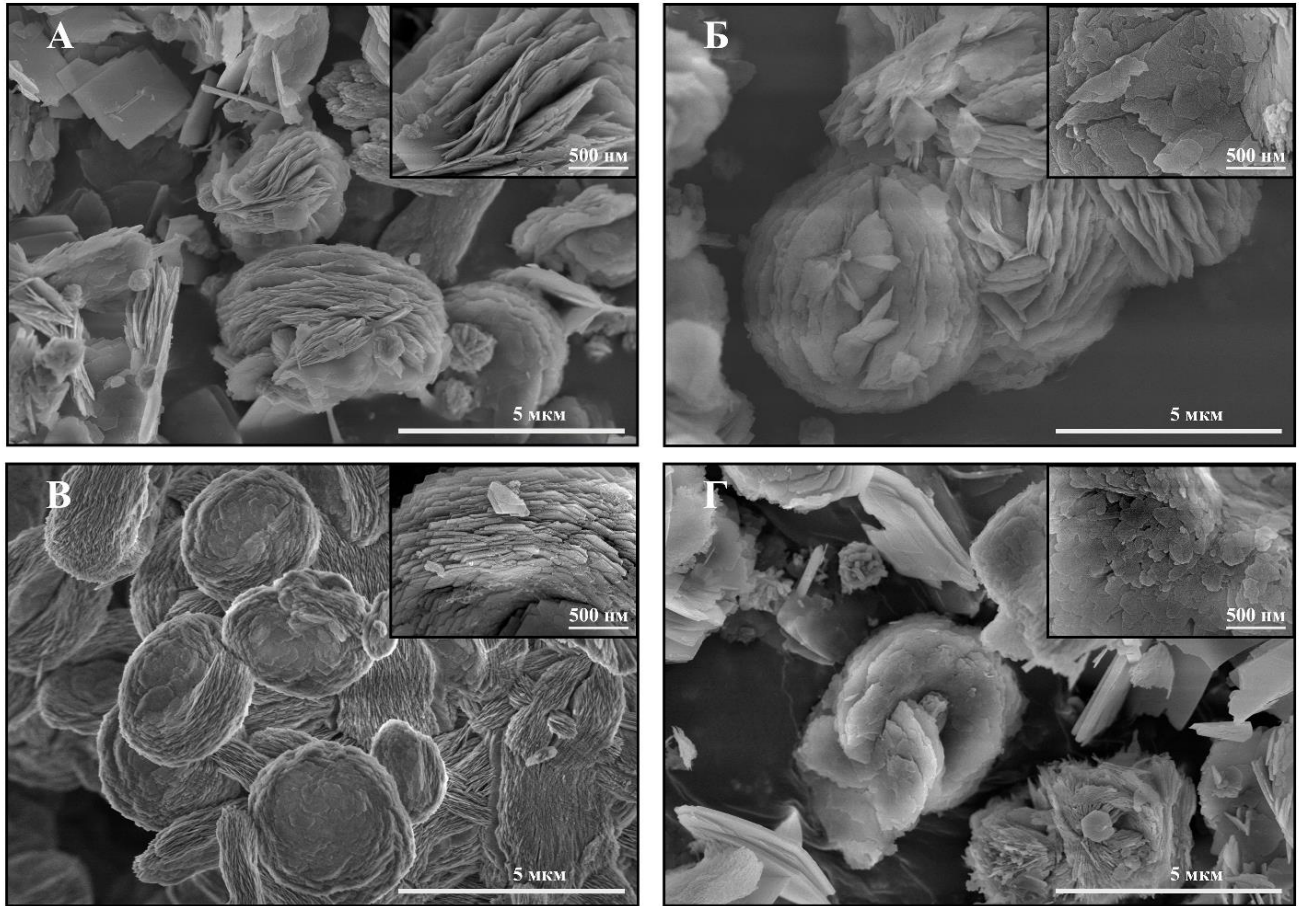


Рисунок 3.18 – СЭМ-изображения образцов твёрдой фазы, полученной после кристаллизации аморфного алюмосиликата в реакционной смеси с различным содержанием темплата: (а) ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$; (б) ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$; (в) ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$; (г) ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$

Из представленных данных видно, что изменение отношения ГМИ/ Al_2O_3 в реакционной смеси существенно влияет на морфологию образцов, особенно на их упорядоченность. Низкое содержание темплата (ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$) в реакционной смеси приводит к хаотичному росту кристаллитов и формированию неравномерных агрегатов. Увеличение содержания темплата (ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$) способствует упорядочиванию структуры. Агрегаты приобретают более правильную форму с радиально-симметричной организацией. Оптимальным содержанием темплата является отношение ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$, где наблюдается формирование агрегатов с максимальной компактностью и упорядоченностью

структуры. При избытке темплата ($\text{ГМИ}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$) возникают деформации формы частиц и разрушение структуры, что согласуется с результатами РФА.

В таблице 3.9 приведены результаты исследования химического состава осаждённого алюмосиликата АС-2 и синтезированного из него порошкообразного цеолита МСМ-22(АС). Согласно полученным результатам, мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в обоих образцах близко к 30. Было обнаружено, что мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите МСМ-22(АС) немного ниже, чем в реакционной смеси, что можно объяснить неполным включением алюминия при кристаллизации.

Таблица 3.9 – Химический состав синтезированных образцов алюмосиликата и кристаллизованного из него цеолита МСМ-22

Образец	Химический состав, масс. %			Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	
АС-2	2,7	5,3	92,0	29,5
МСМ-22(АС-2)	3,2	5,2	91,6	29,9

На рисунке 3.19 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам, а в таблице 3.10 – характеристики пористой структуры образцов осаждённого алюмосиликата и синтезированного из него цеолита МСМ-22.

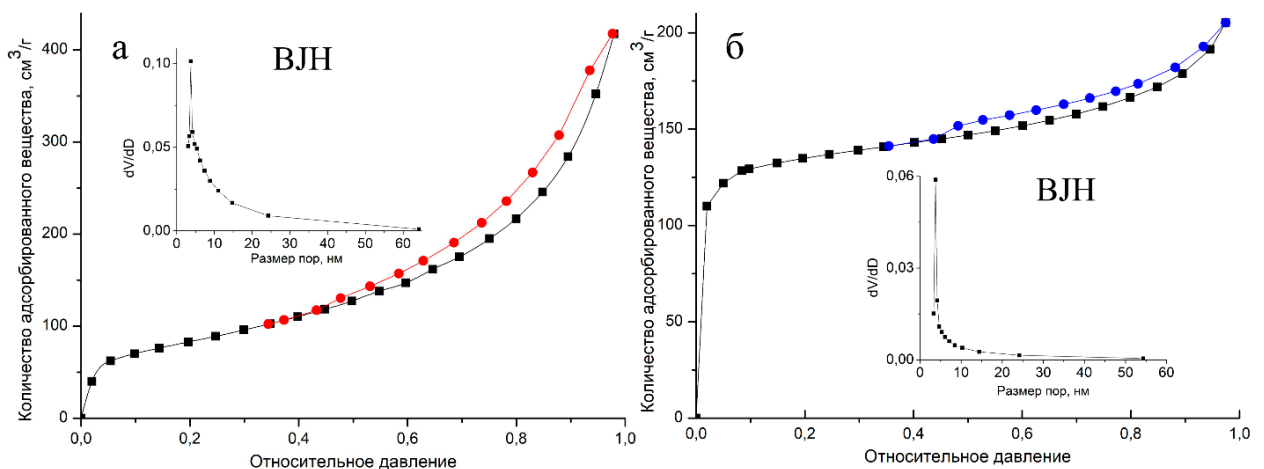


Рисунок 3.19 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для: (а) АС-2; (б) МСМ-22(АС)

Для образцов АС-2 и МСМ-22(АС) наблюдаются изотермы типа IV с петлёй гистерезиса типа H3 по классификации IUPAC в диапазоне давлений от 0.4 до 1.0, что свидетельствует о наличии капиллярной конденсации в мезопорах щелевидной формы (Рисунок 3.19). Размер мезопор, определенный методом ВЖН, находится в диапазоне от 3 до 20 нм.

Таблица 3.10 – Характеристика пористой структуры образцов осаждённого алюмосиликата и синтезированного из него цеолита МСМ-22

Образец	$S_{\text{БЭТ}}^{\text{a}}$ (м ² /г)	$V_{\text{микро}}^{\text{b}}$ (см ³ /г)	$V_{\text{мезо}}^{\text{c}}$ (см ³ /г)
АС-2	299	0,02	0,59
МСМ-22(АС-2)	410	0,17	0,14
Условия: ^a площадь поверхности по методу БЭТ, ^b объем микропор, ^c объем мезопор			

Согласно результатам, представленным в таблице 3.10, пористая структура образца АС-2 характеризуется площадью поверхности 299 м²/г и объемом микро- и мезопор 0,02 и 0,59 см³/г соответственно. Образец МСМ-22(АС-2) имеет площадь поверхности 410 м²/г и объем микро- и мезопор 0,17 и 0,14 см³/г соответственно. Таким образом, в данной работе синтезирован порошкообразный цеолит МСМ-22 структура которого имеет микро-, мезопористую структуру.

Морфология частиц алюмосиликата АС-2 и кристаллизованного из него цеолита МСМ-22 была изучена методом сканирующей электронной микроскопии, полученные изображения приведены на рисунке 3.20.

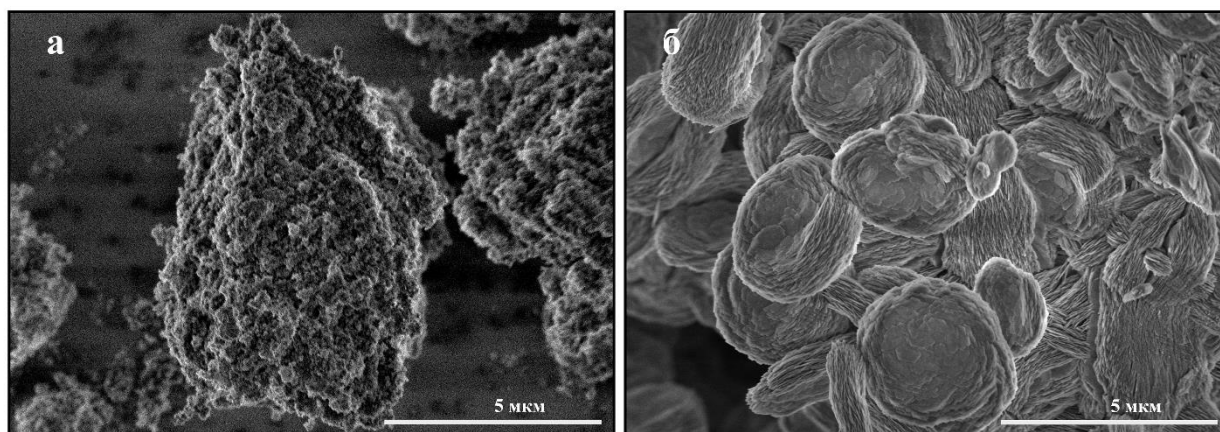


Рисунок 3.20 – СЭМ-изображения для алюмосиликата (а) АС-2 и (б) цеолита МСМ-22(АС-2)

На рисунке 3.20б видно, что кристаллы синтезированного порошкообразного цеолита представлены сферическими частицами, полученными плотной агрегацией первичных кристаллов цеолита MCM-22. Средний размер кристаллов образца составляет 3-4 мкм.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан способ синтеза порошкообразного цеолита MCM-22 из синтетического алюмосиликата с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ близким 30, который использовался в качестве источника кремния и алюминия (Рисунок 3.21).



Рисунок 3.21 – Синтез порошкообразного цеолита MCM-22 с использованием синтетического алюмосиликата в качестве источника кремния и алюминия

Способ включает следующие стадии: осаждение аморфного алюмосиликата с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ близким 30 из растворов силиката натрия и сернокислого алюминия, отмывка до нейтральной среды; выдержка при 30 °C в течение 24 часов полученного продукта в присутствии 20 масс. % кристаллической затравки в растворе силиката натрия и температура при следующем мольном составе реакционной смеси: $2,7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 1347\text{H}_2\text{O} \cdot 15\text{ГМИ}$; последующая кристаллизация при 150 °C в течение 96 часов.

3.3 Разработка способа кристаллизации гранулированного цеолита МСМ-22 высокой степени кристалличности

Результаты исследований, приведенные в данном разделе, опубликованы в [167-168].

Целью исследований являлась разработка перспективного для практической реализации способа приготовления гранулированного цеолита МСМ-22 (МСМ-22h).

В таблице 3.11 приведены данные фазового состава, степени кристалличности и адсорбционных характеристик гранул после их высокотемпературной кристаллизации при 145-150 °С в растворе силиката натрия и гексаметиленмина в течение 72-168 ч.

Таблица 3.11 – Влияние продолжительности кристаллизации гранул в растворе силиката натрия и темплата на данные фазового состава, степени кристалличности и адсорбционных характеристик

Продолжительность кристаллизации*, ч	Фазовый состав	Степень кристалличности, %	A _{H2O} , см ³ /Г	A _{C6H6} , см ³ /Г
72	МСМ-22 + аморфная фаза	90	0,18	0,48
96	МСМ-22 + аморфная фаза	98	0,20	0,45
120	МСМ-22 + аморфная фаза	99	0,20	0,43
144	МСМ-22 + аморфная фаза	99	0,20	0,41
168	МСМ-22 + аморфная фаза	99	0,20	0,37

* Условия: состав реакционной смеси 2,7Na₂O·15ГМИ·Al₂O₃·40SiO₂·1347H₂O; низкотемпературная выдержка при 60 °С в течение 24 ч; высокотемпературная кристаллизация при 150 °С

Согласно полученным результатам, гранулы цеолита МСМ-22 со степенью кристалличности 98 % были получены кристаллизацией в растворе силиката натрия и структурообразующего агента при температуре при 145±5 °С в течение

96 ч. Дальнейшее увеличение продолжительности кристаллизации гранул привело к заметному снижению значений адсорбционных ёмкостей по парам бензола, что связано с «зарастанием» пористого пространства кристаллами цеолита.

В таблице 3.12 приведены результаты исследования химического состава и степени кристалличности по данным рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа порошкообразного цеолита МСМ-22 и гранулированного образца МСМ-22h. Исследования показали, что отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в синтезированных образцах МСМ-22 близко к 30.

Таблица 3.12 – Химический состав и степень кристалличности синтезированных образцов цеолита МСМ-22

Образец	Химический состав, масс. %			Степень кристалличности по данным РФА, %
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	
МСМ-22	3,0	5,2	91,8	100
МСМ-22h	2,7	5,1	92,2	98

На рисунке 3.22 представлены рентгенограммы синтезированных образцов. После кристаллизации и ионного обмена в образцах наблюдаются сигналы, характерные только для цеолита МСМ-22, что свидетельствует о высокой фазовой чистоте полученных образцов. Полученные материалы обладают высокой степенью кристалличности.

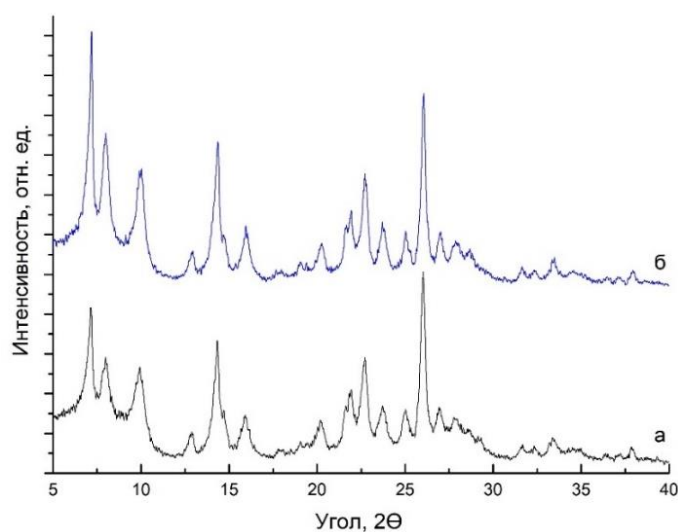


Рисунок 3.22 – Рентгенограммы синтезированных образцов цеолита МСМ-22: (а) МСМ-22, (б) МСМ-22h

На рисунке 3.23 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов НМСМ-22 и НМСМ-22h.

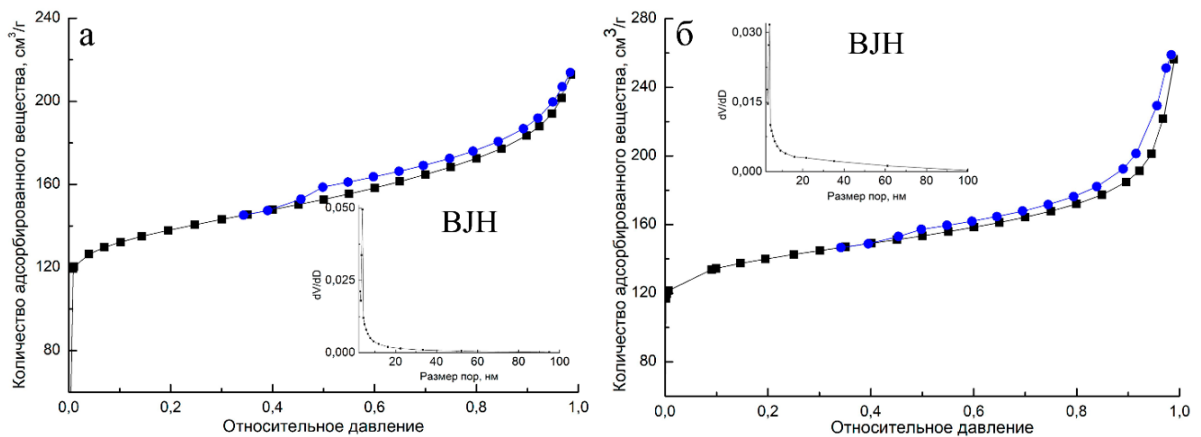


Рисунок 3.23 – Изотермы сорбции азота и распределение пор по размерам для цеолита MCM-22: (а) НМСМ-22, (б) НМСМ-22h

Для образцов наблюдаются изотермы типа IV с петлей гистерезиса типа H1 по классификации IUPAC в диапазоне давлений от 0.4 до 1.0, что свидетельствует о появлении крупных мезопор (Рисунок 3.23). Для образца НМСМ-22h также наблюдается резкий подъём при давлении P/P_0 1, характерный для мезо–макропористых материалов (Рисунок 3.23б). Размер мезопор, определённый методом ВДН, находится в диапазоне от 2 до 10 нм для образца НМСМ-22 и в диапазоне от 2 до 50 нм для образца НМСМ-22h.

В таблице 3.13 приведены характеристики пористой структуры, полученные по данным адсорбции–десорбции азота и ртутной порометрии.

Таблица 3.13 – Характеристика пористой структуры образцов НМСМ-22 и НМСМ-22h

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}^a$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	V_{micro}^b ($\text{см}^3/\text{г}$)	V_{meso}^b ($\text{см}^3/\text{г}$)	$V_{\text{macro}}^{\text{г}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)	$V_{\Sigma}^{\text{д}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)
НМСМ-22	532	0,17	0,15	–	0,32
НМСМ-22h	531	0,18	0,22	0,46	0,86

Примечания: ^a – площадь поверхности по методу БЭТ, ^б – объем микропор, ^в – объем мезопор, ^г – объем макропор, ^д – общий объем пор.

Согласно результатам БЭТ, пористая структура образца НМСМ-22 характеризуется площадью поверхности $532 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом микро- и мезопор 0.17 и $0.15 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Образец НМСМ-22h имеет площадь поверхности $531 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем микро-, мезо- и макропор 0.18 , 0.22 и $0.46 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

Таким образом, в данной работе синтезирован порошкообразный цеолит НМСМ-22, пористая структура которого состоит из микро- и мезопор, гранулированный образец цеолита НМСМ-22h имеет микро-, мезо-, макропористую структуру.

Морфология частиц порошкообразного цеолита НМСМ-22 и гранулированного цеолита МСМ-22 была изучена методом сканирующей электронной микроскопии, полученные изображения приведены на рисунке 3.24.

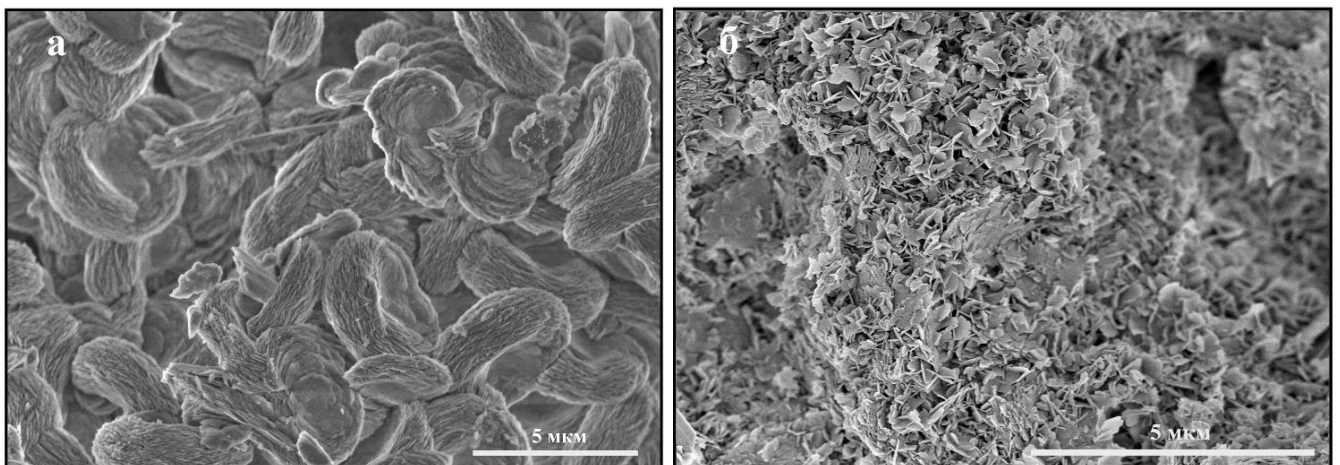


Рисунок 3.24 – СЭМ-изображения цеолита МСМ-22: (а) НМСМ-22; (б) НМСМ-22h

Видно, что кристаллы порошкообразного цеолита НМСМ-22 имеют сферическую форму, полученную в результате агрегации пластинок цеолита МСМ-22 (Рисунок 3.24а). Средний размер кристаллов образца НМСМ-22 составляет 5 мкм . Образец НМСМ-22h представляет собой сrostки, образованные хаотически связанными тонкими пластинками с размером менее 1 мкм (Рисунок 3.24б).

Таким образом, в результате проделанной работы был разработан способ приготовления гранулированного цеолита МСМ-22, представляющего собой

единый сросток кристаллов с пористой структурой, состоящей из микро-, мезо- и макропор.

3.4 Сравнительные физико-химические характеристики гранулированных образцов цеолита MCM-22, полученных разными способами

В таблице 3.14 представлены результаты сравнительных исследований физико-химических свойств полученного в данной работе гранулированного цеолита MCM-22 и образца, гранулированного со связующими материалами.

Таблица 3.14 – Сравнительные физико-химические характеристики гранулированных образцов цеолита MCM-22

Гранулированный MCM-22wb со связующим	Характеристики	Гранулированный MCM-22h без связующего
4,26	Прочность на раздавливание, Н/мм ²	5,39
370	$S_{\text{БЭТ}}^{\text{a}}$, м ² /г	531
0,16	$V_{\text{микро}}^{\text{б}}$, см ³ /г	0,18
0,18	$V_{\text{мезо}}^{\text{в}}$, см ³ /г	0,22
0,38	$V_{\text{макро}}^{\text{г}}$, см ³ /г	0,46
80	Степень кристалличности, %	98

Примечания: ^a – площадь поверхности по методу БЭТ, ^б – объем микропор, ^в – объем мезопор, ^г – объем макропор.

Анализ полученных данных показывает, что образец MCM-22h, полученный без использования связующих веществ, обладает более высокой механической прочностью. Прочность на раздавливание составила 5,39 Н/мм², что на 26,5 % превышает значение для образца, полученного по традиционной технологии со

связующим ($4,26 \text{ Н/мм}^2$). Такое повышение прочности свидетельствует об эффективном формировании прочного цеолитного каркаса в гранулах. Содержание цеолитных кристаллов в таких гранулах увеличивается до 98 %.

Особенно значимые преимущества наблюдаются в текстурных характеристиках. Удельная поверхность по методу БЭТ у образца МСМ-22h достигает $531 \text{ м}^2/\text{г}$, что на 43,5 % выше по сравнению с гранулированным цеолитом со связующим ($370 \text{ м}^2/\text{г}$). Увеличение удельной поверхности напрямую связано с сохранением кристаллической структуры цеолита и минимизацией блокирования микропор инертным связующим материалом. Объем микропор возрос с 0,16 до 0,18 $\text{см}^3/\text{г}$, объем мезопор – с 0,18 до 0,22 $\text{см}^3/\text{г}$, а объем макропор увеличился с 0,38 до 0,46 $\text{см}^3/\text{г}$. Увеличение объема транспортных (мезо- и макро-) пор особенно важно, поскольку способствует улучшению диффузионных характеристик гранул и повышению доступности активных центров для реагентов в каталитических процессах.

Морфология частиц гранулированных цеолитов МСМ-22, синтезированных без использования связующих веществ и по традиционной методике, изучена методом сканирующей электронной микроскопии, полученные изображения приведены на рисунке 3.25.

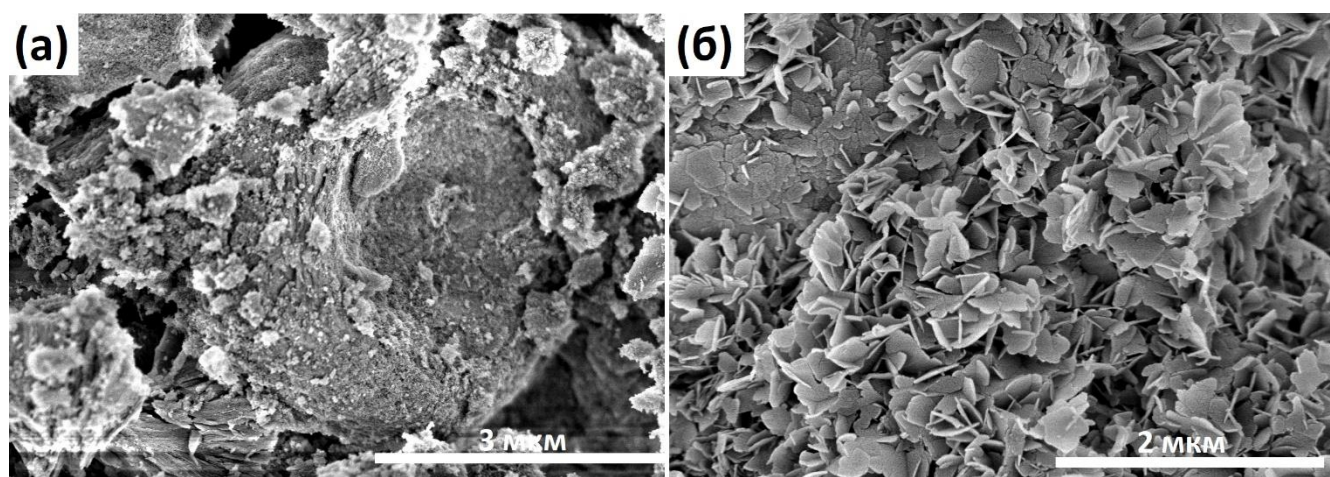


Рисунок 3.25 – СЭМ-изображения гранулированных образцов: (а) МСМ-22wb; (б) МСМ-22h

На представленных снимках видно, что морфология образца MCM-22wb (Рисунок 3.25 а) характеризуется наличием агломератов в виде «розеток», которые являются кристаллами цеолита MCM-22, окружённые слоистыми и пластинчатыми частицами связующего материала. Частицы связующего вещества частично маскируют исходную текстуру цеолитных кристаллов и формируют относительно плотную, неоднородную поверхность. В отличие от него, образец MCM-22h (Рисунок 3.25 б) обладает значительно более рыхлой, открытой и высокоразвитой морфологией. Структура представлена множеством тонких, изогнутых и переплетённых пластинчатых частиц, формирующих хаотичную трехмерную сетку с большим количеством межчастичных пор и пустот. Такая морфология обеспечивает существенно большую доступность внутренней поверхности цеолита и более развитую систему транспортных пор по сравнению с образцом, содержащим связующий материал.

Таким образом, сравнительный анализ физико-химических характеристик демонстрирует превосходство гранулированного цеолита MCM-22h перед гранулированным цеолитом, полученным по традиционной технологии. Новый материал одновременно превосходит традиционный гранулированный аналог по механической прочности, удельной поверхности и развитости пористой структуры, что делает его перспективным для дальнейшего использования в качестве основного компонента высокоэффективного катализатора в промышленных процессах.

Глава 4 Кислотные и каталитические свойства цеолита MCM-22

4.1 Кислотные свойства синтезированных образцов цеолита MCM-22

Цеолиты в Na-форме не обладают каталитической активностью в кислотно-катализируемых реакциях. Это обусловлено отсутствием протонных (Бренstedовских) кислотных центров, необходимых для протекания кислотно-катализируемых превращений. Формирование таких активных центров требует практически полного удаления катионов натрия из структуры цеолита и перевода его в H-форму. Данная процедура обычно осуществляется путем многократного ионного обмена катионов Na^+ на H^+ с последующей термической обработкой образцов.

С целью определения оптимального числа ионообменных операций было изучено влияние количества обработок на степень обмена Na^+ на H^+ в порошкообразных и гранулированном образцах цеолита MCM-22. Степень ионного обмена определяли по остаточному содержанию натрия в цеолите после каждой обработки. Результаты экспериментов представлены на рисунке 4.1.

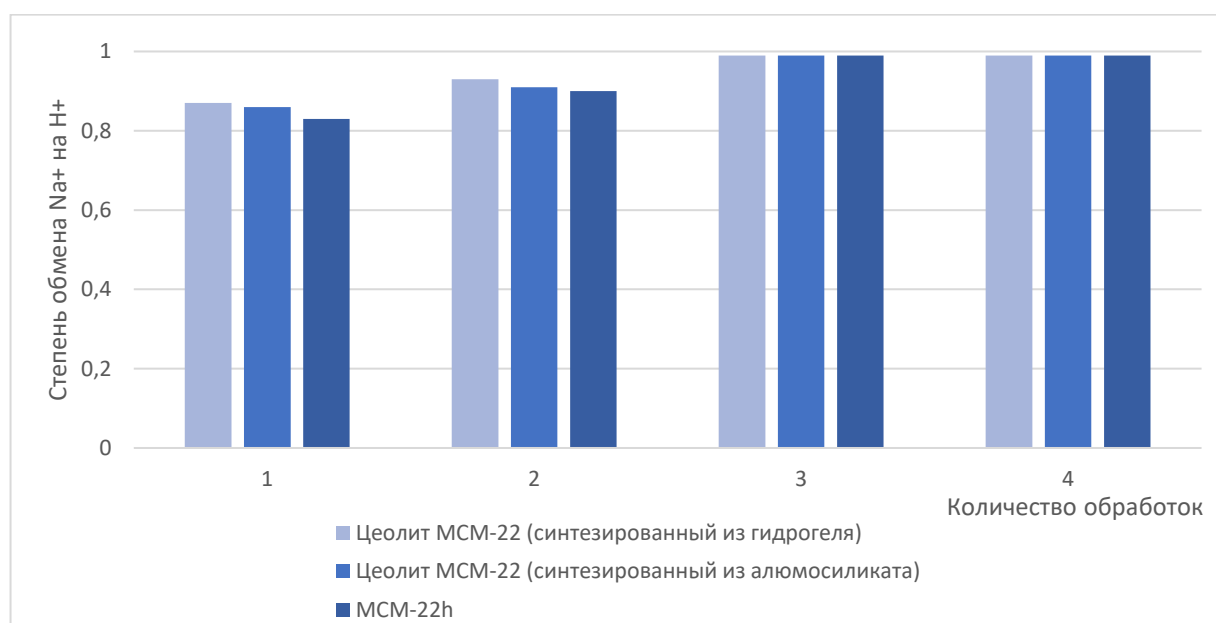


Рисунок 4.1 – Влияние количества обработок на степень обмена катионов Na^+ на H^+ в порошкообразных и гранулированном образцах цеолита MCM-22

Анализ полученных данных показал, что ионный обмен протекает достаточно интенсивно уже на начальных стадиях. После первой обработки степень обмена достигает 0,83-0,87, что соответствует остаточному содержанию катионов Na^+ на уровне 13-17 % от исходного содержания. Вторая ионообменная обработка позволяет повысить степень обмена до 0,90-0,93 (остаточное содержание натрия составляет 7-10 %). После третьей обработки во всех исследованных образцах степень обмена достигает значения 0,99, что свидетельствует о практически полном удалении катионов натрия (остаточное содержание Na^+ менее 1 %). Проведение четвертой обработки не приводит к дальнейшему увеличению степени декатионирования.

Таким образом, для достижения высокой степени декатионирования ($\geq 0,99$), необходимой для формирования достаточного количества брэнстедовских кислотных центров и проявления каталитических свойств цеолита МСМ-22, достаточно проведения трёх последовательных ионообменных обработок.

Кислотные свойства Н-форм порошкообразного и гранулированного иерархического образцов цеолита МСМ-22 были изучены методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3) (Рисунок 4.2, Таблица 4.1). Для сравнения данные исследования были проведены на гранулированном образце цеолита МСМ-22, полученным традиционным способом, грануляцией со связующим материалом (Н-МСМ-22wb).

На кривых ТПД- NH_3 (Рисунок 4.2) видны три характерных пика с максимумами при 200 °С, 250 °С и 420 °С, соответствующих десорбции аммиака со «слабых» (преимущественно Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) и слабых Брэнстедовских центров (БКЦ)), «средних» и «сильных» БКЦ, соответственно.

Анализ данных NH_3 -ТПД (Таблица 4.1) выявил, что образец Н-МСМ-22h обладает наиболее высокой концентрацией «сильных» кислотных центров (354 мкмоль/г) по сравнению с Н-МСМ-22wb (328 мкмоль/г) и исходным микропористым Н-МСМ-22 (299 мкмоль/г). Суммарная концентрация кислотных центров иерархического образца Н-МСМ-22h также имеет высокое значение (820

мкмоль/г), что свидетельствует о сохранении значительного количества доступных БКЦ.

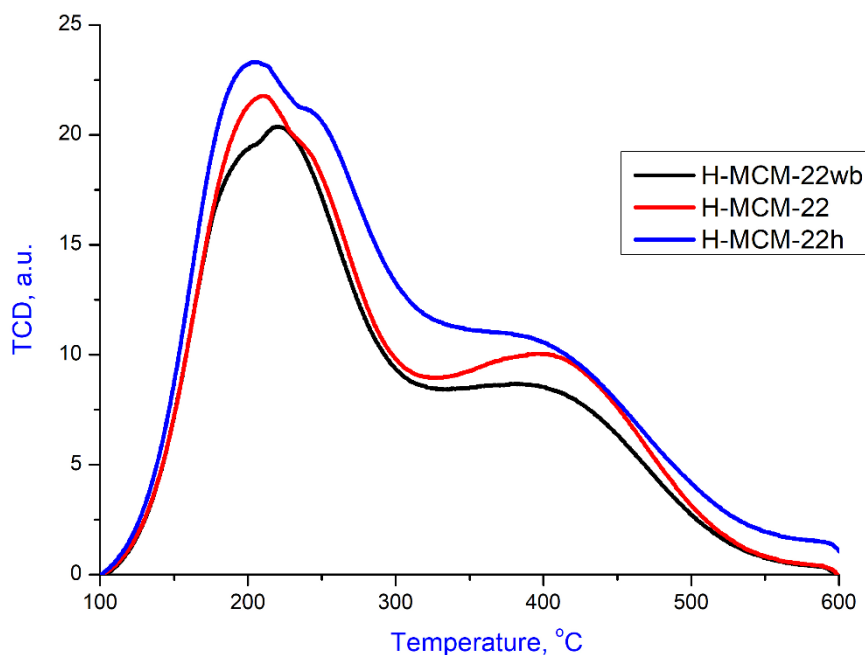


Рисунок 4.2 – Кривые ТПД-NH₃ для образцов: порошкообразного H-MCM-22; гранулированных без связующего (H-MCM-22h) и со связующими веществами (H-MCM-22wb)

Таблица 4.1 – Кислотные свойства порошкообразных и гранулированных образцов цеолитов MCM-22

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г			
	«Слабые» ^а	«Средние» ^б	«Сильные» ^в	ΣКЦ ^г
Порошкообразный H-MCM-22 (синтезированный из алюмосиликата)	362	134	299	795
Гранулированный иерархический H-MCM-22h	346	120	354	820
Гранулированный со связующим H-MCM-22wb	167	228	328	723

^а Количество десорбируемого аммиака в интервале температур 100-250 °С, мкмоль/г

^б Количество десорбируемого аммиака в интервале температур 250-400 °С, мкмоль/г

^в Количество десорбируемого аммиака в интервале температур 400-600 °С, мкмоль/г

^г Суммарная концентрация кислотных центров, мкмоль/г

Полученные результаты подтверждают, что формирование иерархической пористой структуры в Н-МСМ-22h существенно повышает доступность кислотных центров по сравнению с микропористым Н-МСМ-22. В свою очередь, образец Н-МСМ-22wb демонстрирует наименьшую суммарную концентрацию кислотных центров (723 мкмоль/г), что обусловлено частичной блокировкой активных центров частицами связующего вещества.

Результаты изучения кислотных свойств порошкообразного и гранулированных цеолитов МСМ-22 определены также методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и представлены на рисунках 4.3, 4.4 и в таблице 4.2.

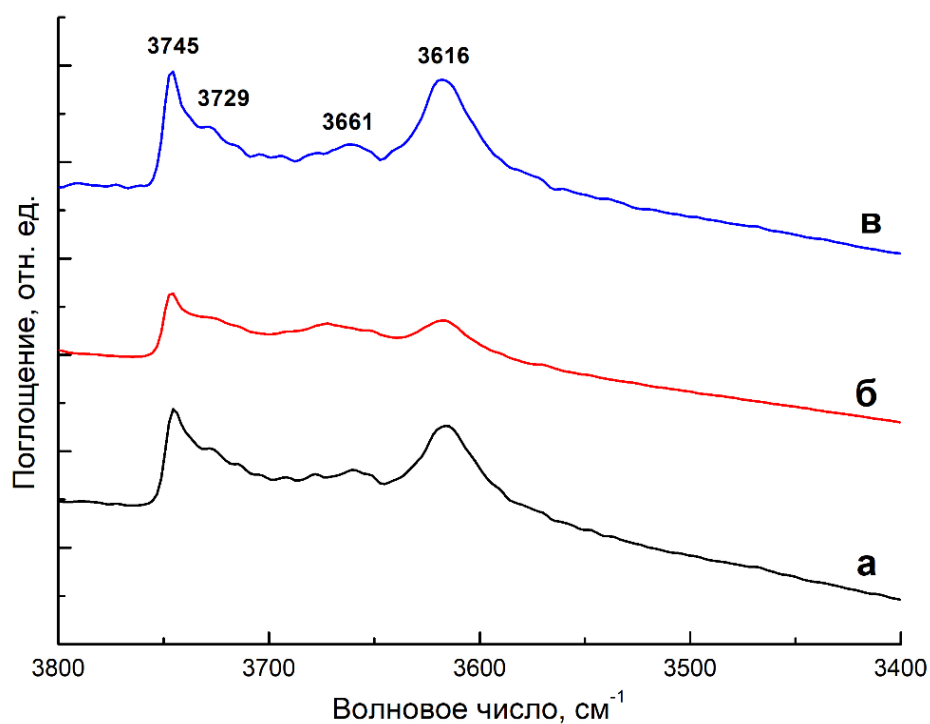


Рисунок 4.3 – ИК–спектры в ОН–области образцов цеолита МСМ-22: а) Н-МСМ-22; б) Н-МСМ-22wb и в) Н-МСМ-22h

Природу ОН-групп синтезированных образцов цеолита МСМ-22 исследовали с помощью ИК-Фурье-спектроскопии путем адсорбции-десорбции пиридина. На рисунке 4.3 широкая полоса 3616 см^{-1} соответствует колебаниям мостиковых гидроксильных групп Si-OH-Al, расположенным в суперъячейках. Полосы 3745 см^{-1} и 3729 см^{-1} соответствуют колебаниям внешних и внутренних

силанольных групп (Si-OH). OH-группа при 3661 см^{-1} относится к гидроксильным группам Al(OH), связанным с внекаркасными центрами алюминия [153]. ИК-спектры адсорбированного пиридина представлены на рисунке 4.4.

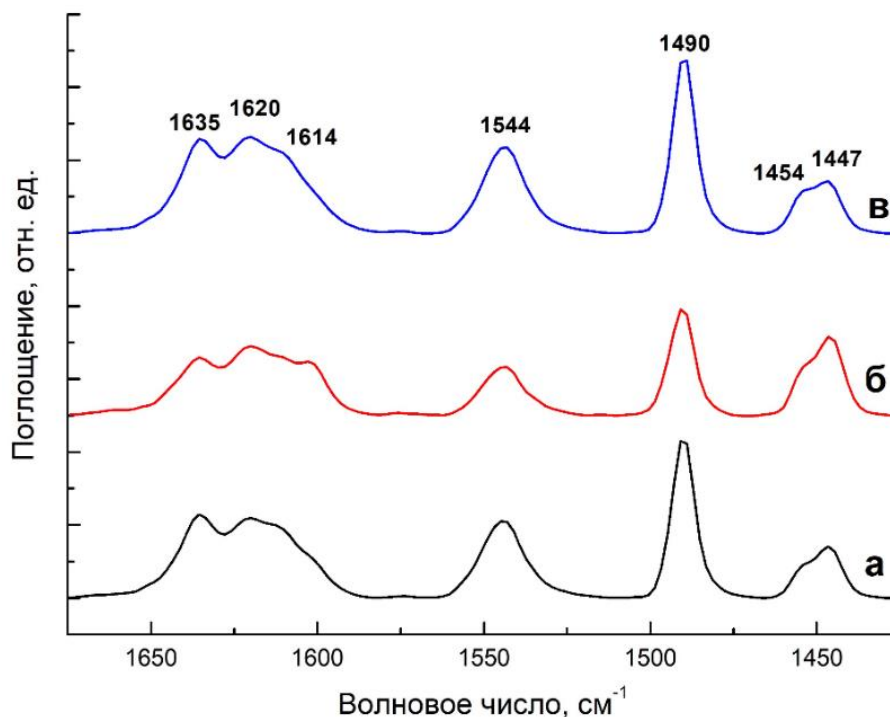


Рисунок 4.4 – ИК-спектры пиридина, адсорбированного на образцах МСМ-22: а) Н-МСМ-22; б) Н-МСМ-22 wb; в) Н-МСМ-22h

Для образцов наблюдаются две полосы 1544 и 1635 см^{-1} , соответствующие ионам пиридиния (PyH^+), адсорбированным на БКЦ, а также две полосы 1454 и 1620 см^{-1} , соответствующие пиридину, координированному на ЛКЦ первого типа (PyL_1) [2, 154]. Полоса поглощения при 1490 см^{-1} соответствует суммарному вкладу взаимодействия молекул пиридина с БКЦ и ЛКЦ [155]. Две дополнительные полосы при 1447 и 1614 см^{-1} относятся к молекулам пиридина, координированным на ЛКЦ второго типа (PyL_2) [156].

Из результатов, представленных в таблице 4.2, видно, что в порошкообразном Н-МСМ-22 концентрация «слабых» БКЦ составляет 284 мкмоль/г (при 150 °C) и 169 мкмоль/г «сильных» центров (при 350 °C). Введение в состав гранул связующего вещества (образец Н-МСМ-22wb) приводит к снижению

концентрации «слабых» БКЦ на 39 % (до 172 мкмоль/г) и «сильных» БКЦ на 54 % (до 77 мкмоль/г), что сопровождается увеличением доли ЛКЦ на 55 %. В образце Н-МСМ-22h концентрация «слабых» и «сильных» БКЦ сохраняется на уровне, сопоставимом с порошкообразным образцом, так как гранула представляет собой единый сросток кристаллов цеолита МСМ-22.

Таблица 4.2 – Значения концентраций кислотных центров в порошкообразном и гранулированных цеолитах МСМ-22

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль пиридина·г ⁻¹					
	БКЦ			ЛКЦ		
	150 °С	250 °С	350 °С	150 °С	250 °С	350 °С
НМСМ-22	284	234	169	113	71	45
Н-МСМ-22wb	172	119	77	175	103	73
НМСМ-22h	318	280	200	123	77	66

4.2 Каталитические свойства синтезированных образцов цеолита МСМ-22 в реакции алкилирования бензола пропиленом

Реакция алкилирования бензола пропиленом является одним из важнейших промышленных процессов нефтехимии, обеспечивающим получение кумола (изопропилбензола) – ключевого полупродукта в синтезе фенола и ацетона. В настоящее время более 50 % мировых мощностей по производству кумола основаны на цеолитных катализаторах семейства МСМ-22 (структурный тип MWW), обладающих уникальной комбинацией кислотных и текстурных свойств, обеспечивающих высокую активность, селективность по моноалкилированному продукту и длительный ресурс работы.

Каталитические свойства порошкообразного цеолита Н-МСМ-22 и гранулированных образцов Н-МСМ-22wb и Н-МСМ-22h были изучены в реакции

жидкофазного алкилирования бензола пропиленом, механизм которой приведен на рисунке 4.5 [164].

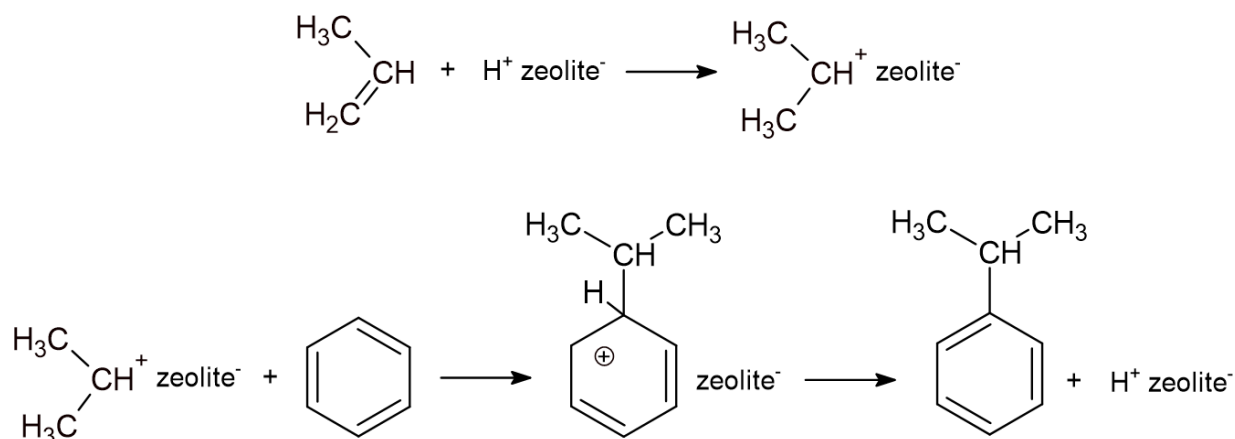


Рисунок 4.5 – Механизм алкилирования бензола пропиленом на цеолитсодержащих каталитических системах [164].

Испытания проводили в проточном реакторе при 125-135 °С, давлении 3,0 МПа, мольном соотношении бензол:пропилен = 3:1, объёмной скорости подачи сырья 6,8 ч⁻¹. Результаты приведены на рисунке 4.6.

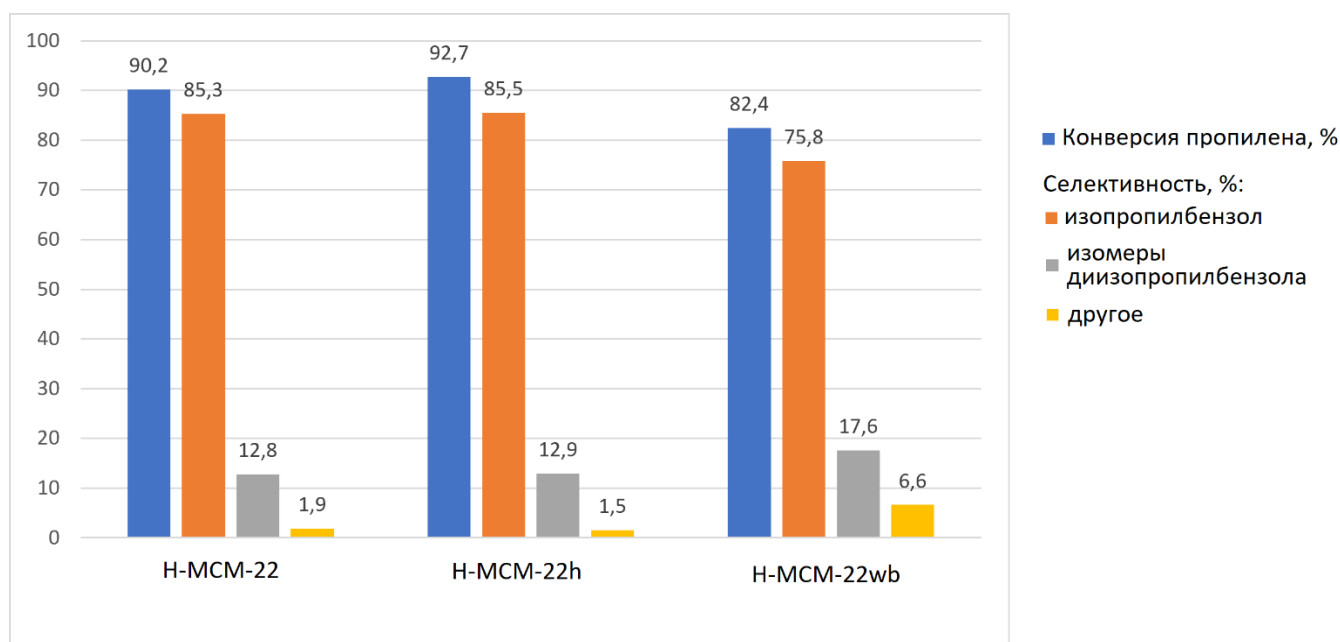


Рисунок 4.6 – Каталитические характеристики образцов цеолита MCM-22 в реакции алкилирования бензола пропиленом (Т = 125-135 °С; Р = 3,0 МПа; В/Р = 3:1; WHSV = 6,8 ч⁻¹)

На исследуемых образцах цеолита H-MCM-22 наблюдается высокая селективность по целевому продукту – изопропилбензолу (кумолу), составляющая 82,4-92,7 % (в расчёте на превращенный пропилен). Содержание нежелательного побочного изомера *n*-пропилбензола остаётся на минимальном уровне ($\leq 0,1$ %), что согласуется со способностью структуры цеолита MCM-22 эффективно подавлять реакции изомеризации *изо*-пропильной группы в *n*-пропильную за счёт пространственных ограничений в пористой системе и преимущественного протекания алкилирования на внешней поверхности кристаллитов [173]. Доля диалкилпроизводных (главным образом, изомеров диизопропилбензола) составляет 12,8-17,6 %, что отражает умеренную склонность к вторичному алкилированию в выбранных условиях. В результате суммарный выход побочных продуктов (включая ди- и триалкилбензолы, олигомеры пропилена и следовые количества других примесей) не превышает 25 %, что свидетельствует о высокой эффективности подавления нежелательных вторичных превращений.

Следует отметить, что каталитическая активность и селективность образцов цеолита MCM-22 напрямую коррелируют с их кислотными характеристиками, определёнными методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Таблица 4.2). Образец H-MCM-22h демонстрирует лучшую каталитическую активность, практически идентичную порошкообразному цеолиту: конверсия пропилена составляет 92,7 %, а селективность по кумолу – 85,5 %, что связано с высокой концентрацией и силой БКЦ в обоих образцах. Снижение активности образца H-MCM-22wb (конверсия пропилена – 82,4 %) обусловлено введением связующего и материала и, как следствие, уменьшением концентрации и силы БКЦ.

Стабильность работы гранулированных катализаторов также различается (Рисунок 4.7). Образец H-MCM-22h сохраняет конверсию пропилена выше 92 % в течение 50 ч непрерывной эксплуатации. В образце со связующим наблюдается более заметная дезактивация (снижение конверсии на 8-10 % за тот же период), связанная с повышенным содержанием ЛКЦ и ускоренным образованием тяжёлых полиароматических соединений.

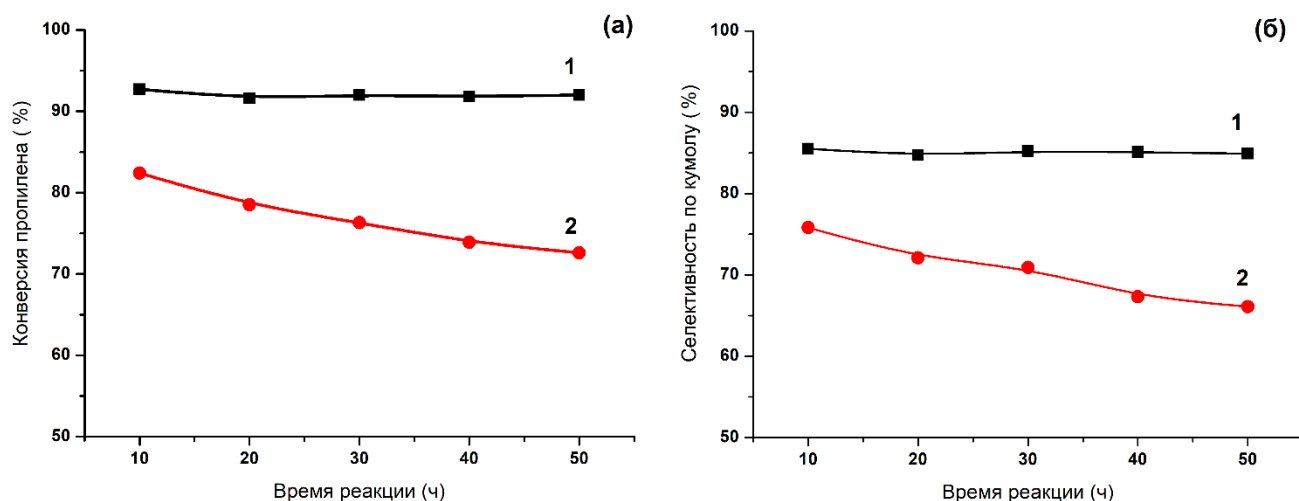


Рисунок 4.7 – Зависимость конверсии пропилена (а) и селективности образования кумола (б) от времени протекания реакции на гранулированных катализаторах: 1 – H-MCM-22h; 2 – H-MCM-22wb

Преимущество разработанного способа приготовления каталитической системы на основе гранулированного цеолита H-MCM-22h заключается в сохранении высокой концентрации «сильных» БКЦ и, как следствие, в практически полном переносе каталитических свойств порошка на гранулированный материал.

Таким образом, разработанный способ синтеза гранулированного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой позволяет получить каталитическую систему, сочетающую высокую активность, селективность и стабильность в реакции алкилирования бензола пропиленом, сопоставимую с порошкообразным аналогом. Это открывает перспективы создания высокоэффективных промышленных катализаторов, не требующих дополнительной активации и обладающих улучшенными механическими характеристиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационного исследования разработан и научно обоснован перспективный способ получения гранулированного цеолита МСМ-22 высокой степени кристалличности с иерархической микро-, мезо- и макропористой структурой, обладающего значительным потенциалом для создания отечественных высокоэффективных катализаторов нефтехимических процессов.

Установлены ключевые закономерности влияния природы кремнийсодержащего сырья на процессы зародышеобразования и кристаллизации цеолита МСМ-22, при этом показано, что использование высокодисперсных источников кремния существенно интенсифицирует кристаллизацию и позволяет получать материал фазовой чистоты и со степенью кристалличности, близкой к 100 %. Разработан упрощённый способ синтеза порошкообразного цеолита МСМ-22 из силикаалюмогидрогеля, отличающийся отсутствием необходимости непрерывного перемешивания и сокращённой продолжительностью процесса, а также предложен эффективный подход к прямому синтезу высококристаллического МСМ-22 на основе предварительно осаждённого синтетического аморфного алюмосиликата, что создаёт предпосылки для снижения себестоимости и повышения технологичности производства.

Наиболее значимым результатом работы стало создание оригинального способа получения гранулированного цеолита МСМ-22h с иерархической пористой структурой, основанного на гидротермальной кристаллизации гранул, содержащих порошкообразный цеолит и аморфный алюмосиликат, выполняющий функцию временного связующего. Полученный материал характеризуется высокой степенью кристалличности, развитой иерархической пористостью и сохранением высокой концентрации сильных брэнстедовских кислотных центров.

Исследование каталитических свойств показало, что гранулированный Н-МСМ-22h в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом демонстрирует высокую конверсию пропилена и селективность по кумолу на уровне 85,5 %, практически не уступая порошкообразному аналогу и превосходя

традиционные гранулированные образцы, полученные с использованием связующих веществ; при этом формирование иерархической пористой структуры обеспечило улучшение диффузионных характеристик и повышение стабильности катализатора.

Таким образом, разработанные в работе подходы открывают реальную перспективу создания в России конкурентоспособной технологии производства гранулированного цеолита МСМ-22 (Приложение А) и катализаторов на его основе для процессов алкилирования ароматических углеводородов, формируя научную и технологическую базу для импортозамещения в одной из ключевых областей нефтехимии – производстве кумола, а также расширяя возможности применения полученных решений при разработке катализаторов других процессов, требующих сочетания высокой кислотности, селективности и эффективного массопереноса объёмных молекул.

ВЫВОДЫ

1. Разработан оригинальный способ получения гранулированного цеолита MCM-22h с иерархической микро-мезо-макропористой структурой, основанный на гидротермальной кристаллизации гранул, содержащих порошкообразный цеолит MCM-22 и аморфный алюмосиликат (временное связующее), в растворе силиката натрия и гексаметиленмина. Полученный материал характеризуется высокой степенью кристалличности (98 %), удельной поверхностью 531 м²/г, общим объемом пор 0,86 см³/г (включая мезо- и макропоры), механической прочностью 5,39 Н/мм².

2. Установлено влияние природы кремнийсодержащего сырья на кинетику его растворения в щелочной среде и последующие процессы зародышеобразования и роста кристаллов цеолита MCM-22. Показано, что использование высокодисперсных источников кремния («белая сажа» с удельной поверхностью 720 м²/г и молотый силикагель с удельной поверхностью 500 м²/г) способствует формированию цеолита с высокой фазовой чистотой и степени кристалличности ~98-100 %.

3. Разработан упрощенный способ синтеза порошкообразного цеолита MCM-22 из силикаалюмогидрогеля, позволяющий получать продукт с высокой степенью кристалличности (до 100 %) и фазовой чистотой без непрерывного механического перемешивания реакционной смеси, при сокращенной продолжительности кристаллизации (120 ч против 168 ч в традиционном способе).

4. Впервые осуществлен прямой синтез порошкообразного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности (98%) на основе предварительно осажденного синтетического аморфного алюмосиликата с мольным отношением Si/Al ≈ 15. Определены оптимальные условия кристаллизации: мольное отношение Na₂O/Al₂O₃ = 2,7; ГМИ/Al₂O₃ = 15; введение 20 масс. % кристаллической затравки; температура 150 °С; продолжительность 96 ч. Полученный материал характеризуется высокой фазовой чистотой, развитой микро-мезопористой структурой и адсорбционными характеристиками, сопоставимыми с лучшими литературными аналогами.

5. Показано, что гранулированный иерархический цеолит H-MCM-22h сохраняет высокую концентрацию сильных брэнстедовских кислотных центров (354 мкмоль/г), сопоставимую с порошкообразным аналогом, и значительно превосходит по этому показателю (на 26-54 %) образец, полученный традиционной грануляцией со связующими веществами, благодаря отсутствию инертного связующего, блокирующего активные центры.

6. Установлено, что гранулированный цеолит H-MCM-22h проявляет высокую каталитическую активность в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом ($T = 125-135\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3,0\text{ МПа}$, бензол : пропилен = 3 : 1, $\text{WHSV} = 6,8\text{ ч}^{-1}$): конверсия пропилена достигает 92,7 %, селективность по кумолу – 85,5 %, что практически не уступает показателям порошкообразного цеолита и значительно превосходит традиционные гранулированные образцы со связующими веществами.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

MCM-22(P) – слоистый предшественник цеолита MCM-22 (структурный тип MWW)

MCM-22(PS) – модифицированный слоистый предшественник MCM-22, полученный введением в межслоевое пространство ПАВ

MCM-22h – гранулированный цеолит MCM-22 высокой степени кристалличности с микро-, мезо- и макропористой структурой

MCM-22wb – гранулированный цеолит MCM-22, сформованный со связующими веществами

ТПД-NH₃ – метод термопрограммируемой десорбции аммиака или паров пиридина

IZA – Международная цеолитная ассоциация (International Zeolite Association)

TMAda⁺ – триметиладамантиламмония

ТМОС – тетраметилортосиликат

ТБОС – тетрабутилортосиликат

ТПОС – тетрапропилортосиликат

ТЭОС – тетраэтилортосиликат

СЭМ – метод сканирующей электронной микроскопии

ГМИ – гексаметиленимин

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ГДМА⁺ — катион гексаметилениминия

C₁₂TMA⁺ — катион додецилтриметиламмония

C₁₆TMA⁺ — катион гексадецилтриметиламмония

C₁₈TMA⁺ — катион октадецилтриметиламмония

АС-1 – аморфный алюмосиликат с атомным соотношением Si/Al близким 6

АС-2 – аморфный алюмосиликат с атомным соотношением Si/Al близким 15

БКЦ – Бренстедовские кислотные центры

ЛКЦ – Льюисовские кислотные центры

РФА – рентгенофазовый анализ

БЭТ – метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции

$S_{\text{БЭТ}}$ – площадь поверхности по методу БЭТ

$V_{\text{микро}}$ – удельный объем микропор

$V_{\text{мезо}}$ – удельный объем мезоопор

$V_{\text{макро}}$ – удельный объем макропор

V_{Σ} – общий удельный объем пор

ВЛН – метод Барретта-Джойнера-Халенды (расчёт распределения пор по размерам)

$A_{\text{H}_2\text{O}}$, $A_{\text{C}_6\text{H}_6}$ и $A_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$ – равновесные адсорбционные емкости по парам воды, бензола и гептана

MCM-22 (AC-1) – продукт кристаллизации аморфного алюмосиликата с атомным соотношением Si/Al близким 6

MCM-22 (AC-2) – продукт кристаллизации аморфного алюмосиликата с атомным соотношением Si/Al близким 15

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthesis of MCM-22 zeolites of different Si/Al ratio and their structural, morphological and textural characterisation / C. Delitala, M. D. Alba, A. I. Becerro [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2008.07.047 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. – Vol. 118. – P. 1-10.
2. A study of the nature, strength, and accessibility of acid sites of H-MCM-22 zeolite / M. Bevilacqua, D. Meloni, F. Sini [et al.] – DOI 10.1021/jp801072h // *Journal of Physical Chemistry*. – 2008. – Vol. 112. – P. 9023-9033.
3. Cambior, M.A. Synthesis and structural characterization of MWW type zeolite ITQ-1, the pure silica analog of MCM-22 and SSZ-25 / M.A. Cambior, A. Corma, M.-J. Diaz-Cabanas. – DOI 10.1021/jp972319k // *Journal of Physical Chemistry*. – 1998. – Vol. 102. – P. 44-51.
4. Process optimization on alkylation of benzene with propylene / Z.G. Lei, C.N. Dai, Y.L. Wang [et al.] – DOI 10.1021/ef900052j // *Energy Fuel*. – 2009. – Vol. 23, № 6. – P. 3159-3166.
5. DFT studies on the location and acid strength of Bronsted acid sites in MCM-22 zeolite / D. Zhoua, Y. Baoa, M. Yang [et al.] – DOI 10.1016/j.molcata.2005.08.034 // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – Vol. 244. – P. 11-19.
6. Zeolite MCM-49: A three-dimensional MCM-22 analogue synthesized by in situ crystallization / S.L. Lawton, A.S. Fung, G.J. Kennedy [et al.] – DOI 10.1021/jp952871e // *Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100. – P. 3788-3798.
7. *n*-and isoalkane adsorption mechanisms on zeolite MCM-22 / J.F.M. Denayer, R.A. Ocakoglu, J. Thybaut [et al.] – DOI 10.1021/jp060657s // *Journal of Physical Chemistry*. – 2006. – Vol. 110. – P. 8551-8558.
8. Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals / S. Lawton, M. Leonowicz, R. Partridge [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(98)00057-2 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1998. – Vol. 23, № 1-2. – P. 109-117.
9. Shape selectivity of MWW-type aluminosilicate zeolites in the alkylation of toluene with methanol / S. Inagaki, K. Kamino, E. Kikuchi [et al.] – DOI

10.1016/j.apcata.2006.10.036 // Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 318. – P. 22-27.

10. Comparative catalytic studies on the conversion of 1-butene and *n*-butane to isobutene over MCM-22 and ITQ-2 zeolites / H. Jung, S. Park, C. Shin [et al.] – DOI 10.1016/j.jcat.2006.09.015 // Journal of Catalysis. – 2007. – Vol. 245. – №. 1. – P. 65-74.

11. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites / D. Meloni, S. Laforge, D. Martin [et al.] – DOI 10.1016/s0926-860x(01)00501-4 // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 215, № 1-2. – P. 55-66.

12. 2,6-di-tert-butyl-pyridine as a probe molecule to measure external acidity of zeolites / A. Corma, V. Fornes, L.Forni [et al.] – DOI 10.1006/jcat.1998.2233 // Journal of catalysis. – 1998. – Vol. 179. – P. 451-460.

13. Characterization and catalytic activity of MCM-22 and MCM-56 compared with ITQ-2 / A. Corma, U. Diaz, V. Fornés [et al.] – DOI 10.1006/jcat.1999.2774 // Journal of Catalysis. – 2000. – Vol. 191, № 1. – P. 218-224.

14. The influence of Si/Al ratio on the distribution of OH-groups in zeolites with MWW topology / B. Gil, B. Marszałek, A. Micek-Ilnicka [et al.] – DOI 10.1007/s11244-010-9592-7 // Topics in Catalysis. – 2010. – Vol. 53, № 19-20. – P. 1340-1348.

15. Study on the external surface acidity of MCM-22 zeolite: Theoretical calculation and ³¹P MAS NMR / Y. Wang, J. Zhuang, G. Yang [et al.] – DOI 10.1021/jp034989y // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – P. 1386-1391.

16. Sastre, G. Preferential Siting of Bridging Hydroxyls and Their Different Acid Strengths in the Two-Channel System of MCM-22 Zeolite / G. Sastre, V. Fornes, A. Corma. – DOI 10.1021/jp993636p // The Journal of Physical Chemistry. – 2000. – Vol. 104, № 18. – P. 4349-4354.

17. Corma, A. Alkylation of benzene with short-chain olefins over MCM-22 zeolite: catalytic behaviour and kinetic mechanism / A. Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld. – DOI 10.1006/jcat.2000.2849 // Journal of Catalysis. – 2000. – Vol. 192, № 1. – P. 163-173.

18. Пат. 4954325 США, МПК C01B 33/26. Continuous process for preparing ethylbenzene using liquid phase alkylation and vapor phase transalkylation [Текст] / Rubin M.K., Pa B.C., Chu P., Deptford W.; заявитель и патентообладатель Mobil Oil Corporation. – 254,524; заявл. 06.10.1988; опубл. 04.09.1990, Бюл. N 1 (II ч.). - 16 P. : ил.
19. Corma, A. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite / A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente. – DOI 10.1016/0144-2449(94)00013-I // Zeolites. – 1995. – Vol. 15. – P. 2-8.
20. Corma, A. Adsorption and catalytic properties of MCM-22: The influence of zeolite structure / A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente. – DOI 10.1016/0144-2449(95)00084-4 // Zeolites. – 1996. – Vol. 16. – P. 7-14.
21. Synthesis and characterization of aluminosilicate MCM-22 in basic media in the presence of fluoride salts / R. Aiello, F. Crea, F. Testa [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(99)00252-8 // Microporous Mesoporous Materials. – 2000. – Vol. 35-36. – P. 585-595.
22. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions / I. Güray, J. Warzywoda, N. Baç [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(99)00075-X // Microporous and Mesoporous Materials. – 1999. – Vol. 31, № 3. – P. 241-251.
23. Cheng, M. On the formation of vertically oriented MCM-22 zeolite crystal films / M. Cheng, D. Tan, X. Liu. – DOI 10.1016/S1387-1811(01)00436-X // Microporous Mesoporous Materials. – 2001. – Vol. 42. – P. 307-316.
24. Static synthesis of high-quality MCM-22 zeolite with high SiO₂/Al₂O₃ ratio / Z. Liu, S. Shen, B. Tian [et al.] – DOI 10.1360/03wb0167 // Chinese Science Bulletin. – 2004. – Vol. 49, № 6. – P. 556-571.
25. Unverricht, M. Zeolite MCM-22: Synthesis, Dealumination and Structural Characterization / M. Unverricht, S. Hunger, H.G. Ernst. – DOI 10.1016/S0167-2991(08)64087-2 // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1994. – Vol. 84. – P. 37-44.

26. The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine / I. Mochida, S. Eguchi, M. Hironaka [et al.] – DOI 10.1016/S0144-2449(96)00142-X // *Zeolites*. – 1997. – Vol. 18, № 2-3. – P. 142-151.
27. Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis / Y. Wu, X. Ren, Y. Lu [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2007.09.022 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 112, № 1-3. – P. 138-146.
28. Wu, Y. Facile synthesis and morphology control of zeolite MCM-22 via a two-step sol–gel route with tetraethyl orthosilicate as silica source / Y. Wu, X. Ren, J. Wang. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2008.08.008 // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol. 113. – P. 773-779.
29. Synthesis of MCM-22 zeolite by an ultrasonic-assisted aging procedure / B. Wang, J. Wu, Z.-Y. Yuan [et al.] – DOI 10.1016/j.ultsonch.2007.07.007 // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2008. – Vol. 15. – P. 334-338.
30. One-pot synthesis of nano-crystalline MCM-22 / C. H. L. Tempelman, M.T. Portilla, M.E. Martínez-Armero [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2015.08.018 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – Vol. 220. – P. 28-38.
31. Comparative study of MCM-22 and MCM-56 modified with molybdenum – Impact of the metal on acidic and oxidative properties of zeolites / A. Wojtaszek-Gurdak, M. Trejda, D. Kryszak [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2014.06.011 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – Vol. 197. – P. 185-193.
32. Influence of NaOH and KOH on the synthesis of MCM-22 and MCM-49 zeolites / D. Vuono, L. Pasqua, F. Testa [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2006.07.015 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 97, № 1. – P. 78-87.
33. Synthesis and characterization of MCM-22 and MCM-49 zeolites / D. Vuono, L. Pasqua, F. Testa [et al.] – DOI 10.1016/S0167-2991(04)80803-6 // *Science and Technology of Zeolites*. – 2004. – Vol. 14. – P. 203-210.
34. One-pot synthesis of high silica MCM-22 zeolites and their performances in catalytic cracking of 1-butene to propene / G. Xu, X. Zhu, X. Niu [et al.] – DOI

10.1016/j.micromeso.2008.08.019 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – Vol. 118. – № 1-3. – P. 44-51.

35. Efficient liquid-phase ethylation of benzene with ethylene over mesoporous MCM-22 catalyst / B. Zhang, Z. Wang, P. Ji [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2013.05.004 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – Vol. 179. – P. 63-68.

36. Synthesis of layered MCM-22(P) in the presence of hexamethonium cations and its transformation into EUO- and MWW-type zeolites / S. Goergen, E. Fayad, S. Laforge [et al.] – DOI 10.1007/s10934-010-9421-1 // Journal of Porous Materials. – 2010. – Vol. 18, № 5. – P. 639-650.

37. Synthesis, Characterization and Catalytic properties of Zeolite PSH-3/MCM-22 / R. Ravishankar, T. Sen, V. Ramaswamy [et al.] – DOI 10.1016/S0167-2991(08)64131-2 // Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art. – 1994. – Vol. 84. – P. 331-338.

38. Tuel, A. Influence of the nature of silicon and titanium alkoxides on the incorporation of titanium in TS-1 / A. Tuel, Y.B. Taarit. – DOI 10.1016/0926-860X(94)80112-6 // Applied Catalysis A: General. – 1994. – Vol. 110, № 1. – P. 137-151.

39. Brinker, C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure / C.J. Brinker. – DOI 10.1016/0022-3093(88)90005-1 // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – Vol. 100. – P. 31-50.

40. Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite / R.M. Mohamed, H.M. Aly, M.F. El-Shahat [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2004.10.031 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – Vol. 79, № 1-3. – P. 7-12.

41. Gontier, S. Synthesis of titanium silicalite-1 using amorphous SiO₂ as silicon source / S. Gontier, A. Tuel. – DOI 10.1016/0144-2449(95)00127-1 // Zeolites. – 1996. – Vol. 16, № 2-3. – P. 184-195.

42. Synthesis of MCM-22 zeolite using rice husk as a silica source under varying-temperature conditions / Y. Cheng, M. Lu, J. Li [et al.] – DOI

10.1016/j.jcis.2011.12.024 // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – Vol. 369. – P. 388-394.

43. Barrer, R.M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites / R.M. Barrer. – London: Academic Press, 1982. – 360 p. – ISBN 978-0120793600.

44. Nagy, J. B. Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials / J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus. – Szeged: DecaGen, 1998. – 192 p. – ISBN 978-0-470-82236-4.

45. Effect of the simultaneous presence of sodium and potassium cations on the hydrothermal synthesis of MCM-22 zeolite / P. Quintela, W. Lima, B. Silva [et al.] – DOI 10.33448/rsd-v10i14.21744 // Research, Society and Development. – 2021. – Vol. 10, № 14. – P. 1-11.

46. Temperature-controlled phase-transfer hydrothermal synthesis of MWW zeolites and their alkylation performances / E. Xing, Y. Shi, W. Xie [et al.] – DOI 10.1039/C5RA25503A // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, № 35. – P. 29707-29717.

47. Adjustment of the Al siting in MCM-22 zeolite and its effect on alkylation performance of ethylene with benzene / Y. Wang, Y. Gao, S. Xie [et al.] – DOI 10.1016/j.cattod.2018.02.040 // Catalysis Today. – 2018. – Vol. 316. – P. 71-77.

48. Nanosized MCM-22 zeolite using simple non-surfactant organic growth modifiers: synthesis and catalytic applications / E.M. Gallego, C. Paris, C. Martínez [et al.] – DOI 10.1039/C8CC05356A // Chemical Communications. – 2018, № 1-3. – P. 1-5.

49. The framework topology of zeolite MCM-22 / J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.E. Leonowicz [et al.] – DOI 10.1016/S0167-2991(06)81177-8 // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1995. – Vol. 98. – P. 250-251.

50. The influence of swelling agents molecular dimensions on lamellar morphology of MWW-type zeolites active for fructose conversion / A.J. Schwanke, S. Pergher, U. Díaz [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2016.11.007 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – Vol. 254. – P. 17-27.

51. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts / Corma, A., Fornes, V., Pergher [et al.] – DOI 10.1038/24592 // Nature. – 1998. – Vol. 396, № 6709. – P. 353-356.

52. Synthesis, characterization, and catalysis of UTM-1: an MTF-type zeolite composed of the same building unit as MFI-type zeolites / K. Yamamoto, J. Plevert, M. Uneme [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(02)00408-0 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2002. – Vol. 55, № 1. – P. 81-91.

53. Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36 / Y. He, G. Nivarthi, F. Eder [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(98)00210-8 // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – Vol. 25, № 1-3. – P. 207-224.

54. Breck, D.W. Zeolite molecular sieves / D.W. Breck. – New York: Union Carbide Corporation. – 1974. – 771 p. – ISBN 978-0-471-09985-7.

55. Alkylation of Phenol with tert-Butanol Catalyzed by Mesoporous Material with Enhanced Acidity Synthesized from Zeolite MCM-22 / K. Song, J. Guan, S. Wu [et al.] – DOI 10.1007/s10562-008-9626-y // Catalysis Letters. – 2008. – Vol. 126, № 3-4. – P. 333-340.

56. Wang, Y.M. Static synthesis of zeolite MCM-22 / Y.M. Wang, X.T. Shu, M.Y. He. – DOI 10.1016/S0167-2991(01)81373-2 // In Studies in Surface Science and Catalysis. – 2001. – Vol. 135. – P. 194-201.

57. Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review / S. Askari, S. Miar Alipour, R. Halladj [et al.] – DOI 10.1007/s10934-012-9599-9 // Journal of Porous Materials. – 2012. – Vol. 20, № 1. – P. 285-302.

58. Thompson, L. H. The rate enhancing effect of ultrasound by inducing supersaturation in a solid–liquid system / L.H. Thompson, L. Doraiswamy. – DOI 10.1016/S0009-2509(99)00532-1 // Chemical Engineering Science. – 2000. – Vol. 55, № 16. – P. 3085-3090.

59. Effect of ultrasound on anti-solvent crystallization process / Z. Guo, M. Zhang, H. Li [et al.] – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2004.09.049 // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 273, № 3-4. – P. 555-563.

60. Wu, Y. Effect of microwave-assisted aging on the static hydrothermal synthesis of zeolite MCM-22 / Y. Wu, X. Ren, J. Wang. – DOI 10.1016/j.micromeso.2008.04.027 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 116, № 1-3. – P. 386-393.
61. Structure-directing roles and interactions of fluoride and organocations with siliceous zeolite frameworks / R.M. Shayib, N.C. George, R. Seshadri [et al.] – DOI 10.1021/ja205164u // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133, № 46. – P. 18728-18741.
62. Improved brønsted acidity of mesoporous [Al]MCM-41 material treated with ammonium fluoride / M. Xu, W. Wang, M. Seiler [et al.] – DOI 10.1021/jp014222a // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – Vol. 106, № 12. – P. 3202-3208.
63. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites / U. Díaz, V. Fornes, A. Corma. – DOI 10.1016/j.micromeso.2005.09.025 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 90, № 1-3. – P. 73-80.
64. Seeding on the synthesis of MCM-22 (MWW) zeolite by dry-gel conversion method and its catalytic properties on the skeleton isomerization and the cracking of hexane / S.K. Saha, K. Pusparatu, K. Komura [et al.] – DOI 10.2320/matertrans.46.2651 // *Materials transactions*. – 2005. – Vol. 46, № 12. – P. 2651-2658.
65. Жирнова Е.Д. Современные способы получения цеолитов структурного типа MWW / Е.Д. Жирнова, О.Р. Травкина, Б.И. Кутепов. – DOI 10.17122/bcj-2023-4-68-72 // *Башкирский химический журнал*. – 2023. – Т. 30, № 4. – С. 68-72.
66. Roth, W.J. Discovery of new MWW family zeolite EMM-10: Identification of EMM-10P as the missing MWW precursor with disordered layers / W.J. Roth, D.L. Dorset, G.J. Kennedy. – DOI 10.1016/j.micromeso.2010.10.052 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2011. – Vol. 142. – P. 168-177.
67. Leonowicz, M.E. MCM-22: a molecular sieve with two independent multidimensional channel systems / M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton [et al.] – DOI 10.1126/science.264.5167.1910 // *Science*. – 1994. – Vol. 264. – P. 1910-1913.

68. Corma, A. From micro to mesoporous molecular sieves: Adapting composition and structure for catalysis / A. Corma, M.T. Navarro. – DOI 10.1016/S0167-2991(02)80065-9 // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2002. – Vol. 142. – P. 487-501.

69. Roth, W.J. MCM-22 zeolite family and the delaminated zeolite MCM-56 obtained in one-step synthesis / W.J. Roth. – DOI 10.1016/S0167-2991(05)80317-9 // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2005. – Vol. 158. – P. 19-26.

70. Roth, W.J. Synthesis of delaminated and pillared zeolitic materials / W.J. Roth. – DOI 10.1016/S0167-2991(07)80796-8 // *Introduction to Zeolite Science and Practice*. – 2007. – Vol. 3. – P. 221-238.

71. MCM-36: The first pillared molecular sieve with zeolite properties / W.J. Roth, C.T. Kresge, J.C. Vartuli [et al.] – DOI 10.1016/S0167-2991(06)81236-X // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1995. – Vol. 94. – P. 301-308.

72. Roth, W.J. Two-dimensional zeolites: dream or reality? / W.J. Roth, J. Cejka. – DOI 10.1039/C0CY00027B // *Catalysis Science & Technology*. – 2011. – Vol. 1. – P. 43-53.

73. Peculiar behavior of MWW materials in aldol condensation of furfural and acetone / O. Kikhtyanin, P. Chlubna, T. Jindrova [et al.] – DOI 10.1039/c4dt00184b // *The Royal Society of Chemistry*. – 2014. – Vol. 43. – P. 10628-10641.

74. Пат. US5236575 США, МПК В01J29/7038. Synthetic porous crystalline MCM-49, its synthesis and use [Текст] / Bennett J.M., Chang C.D., Lawton S.L., Leonowicz M.E., Lissy D.N., Rubin M.K.; заявитель и патентообладатель ExxonMobil Oil Corp. – 802,938; заявл. 19.06.1991; опубл. 06.12.1991, Бюл. N 1 (II ч.). - 16 P. : ил.

75. Пат. US5362697 США, МПК С10G35/095. Synthetic layered MCM-56, its synthesis and use [Текст] / Fung A.S., Lawton S.L., Roth W.J.; заявитель и патентообладатель ExxonMobil Oil Corp. – 51,952; заявл. 26.04.1993; опубл. 08.11.1994, Бюл. N 1 (II ч.). - 15 P. : ил.

76. Juttu, G.G. Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites / G.G. Juttu, R.F. Lobo. – DOI 10.1016/S1387-1811(00)00233-X // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2000. – Vol. 40. – P. 9-23.
77. Barth, J.-O. Synthesis of new MCM-36 derivatives pillared with alumina or magnesia–alumina / J.-O. Barth, J. Kornatowski, J.A. Lercher. – DOI 10.1039/b104824b // *The Royal Society of Chemistry*. – 2002. – Vol. 12. – P. 369-373.
78. Roth, W.J. Preparation of exfoliated zeolites from layered precursors: The role of pH and nature of intercalating media / W.J. Roth, J.C. Vartuli. – DOI 10.1016/S0167-2991(02)80552-3 // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2002. – Vol. 141. – P. 273-279.
79. Пат. US5266541 США, МПК В01J29/70. Crystalline oxide material [Текст] / Kresge С.Т., Roth W.J.; заявитель и патентообладатель ExxonMobil Oil Corp. – 811,383; заявл. 20.12.1991; опубл. 30.11.1993, Бюл. N 1 (II ч.). - 9 P. : ил.
80. Пат. US5278115 США, МПК В01J29/049. Method for preparing a pillared layered oxide material [Текст] / Kresge С.Т., Roth W.J.; Simmons K.G., Vartuli J.C.; заявитель и патентообладатель ExxonMobil Oil Corp. – 878,112; заявл. 04.06.1992; опубл. 11.06.1994, Бюл. N 1 (II ч.). - 12 P. : ил.
81. Пат. WO1992011935 Франция, МПК В01J29/049. A method of preparing a pillared layered oxide material [Текст] / Kresge С.Т., Roth W.J.; заявитель и патентообладатель Mobil Oil Corp. – 811,384; заявл. 11.01.1991; опубл. 23.07.1992, Бюл. N 1 (II ч.). - 54 P. : ил.
82. Roth, W.J. Cation Size Effects in Swelling of the Layered Zeolite Precursor MCM-22-P / W.J. Roth // *Polish Journal of Chemistry*. – 2006. – Vol. 80, № 5. – P. 703-708.
83. Layer structure preservation during swelling, pillaring, and exfoliation of a zeolite precursor / S. Maheshwari, E. Jordan, S. Kumar [et al.] – DOI 10.1021/ja077711i // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – P. 1507-1516.
84. Pillared MWW zeolites MCM-36 prepared by swelling MCM-22P in concentrated surfactant solutions / P. Chlubna, W.J. Roth, A. Zukal [et al.] – DOI 10.1016/j.cattod.2011.06.035 // *Catalysis Today*. – 2012. – Vol. 179. – P. 35-42.

85. Swelling of MCM-56 and MCM-22P with a new medium—Surfactant-tetramethylammonium hydroxide mixtures / W.J. Roth, P. Chlubna, M. Kubu [et al.] – DOI // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 204. – P. 8-14.

86. Swelling and interlayer chemistry of layered mww zeolites mcm-22 and mcm-56 with high al content / W.J. Roth, J. Cejka, R. Millini [et al.] – DOI 10.1021/acs.chemmater.5b01030 // *Chemistry of Materials*. – 2015. – Vol. 27. – P. 4620-4629.

87. Effect of various pillaring oxides on adsorption behaviour of novel MCM-36 derivatives / J. Kornatowski, J.-O. Barth, K. Erdmann [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2005.08.007 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 90. – P. 251-258.

88. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications / Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams [et al.] – DOI 10.1021/cr040204o // *Chemical reviews*. – 2006. – Vol. 106, № 3. – P. 896-910.

89. Пат. US5258569 США, МПК B01J29/049. Isoparaffin-olefin alkylation process with zeolite MCM-36 [Текст] / Chu C.T., Husain A., Huss A. Jr., Kresge C.T., Roth W.J.; заявитель и патентообладатель ExxonMobil Oil Corp. – 929,550; заявл. 13.08.1992; опубл. 02.11.1993, Бюл. N 1 (II ч.). - 13 P. : ил.

90. Пат. US5639931 США, МПК B01J29/04. Process for producing low aromatic diesel fuel with high cetane index [Текст] / Hellring S.D., Huss A.Jr., Landis M.E., Marler D.O., Teitman G.J., Timken H.K.C., Trewella J.C.; заявитель и патентообладатель ExxonMobil Oil Corp. – 459,062; заявл. 02.06.1995; опубл. 17.06.1997, Бюл. N 1 (II ч.). - 17 P. : ил.

91. Delaminated zeolites: Combining the benefits of zeolites and mesoporous materials for catalytic uses / A. Corma, V. Fornes, J. Martinez-Triguero [et al.] – DOI 10.1006/jcat.1999.2503 // *Journal of Catalysis*. – 1999. – Vol. 186, № 1. – P. 57-63.

92. Methanol to hydrocarbons over zeolites with MWW topology: Effect of zeolite texture and acidity / A. Lacarriera, F. Luck, D. Swierczynski [et al.] – DOI 10.1016/j.apcata.2011.06.006 // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 402. – P. 208-217.

93. Kumar, N. Synthesis, characterization and application of H-MCM-22, Ga-MCM-22 and Zn-MCM-22 zeolite catalysts in the aromatization of n-butane / N. Kumar, L.-E. Lindfors. – DOI 10.1016/S0926-860X(96)00195-0 // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – Vol. 147. – №. 1. – P. 175-187.
94. Nestlike Hollow Hierarchical MCM-22 Microspheres: Synthesis and Exceptional Catalytic Properties / N. Chu, J. Wang, Y. Zhang [et al.] – DOI 10.1021/cm903645p // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Vol. 22, № 9. – P. 2757-2763.
95. Герзелиев, И.М. Влияние связующего на свойства катализаторов на основе цеолитов семейства MWW в реакции алкилирования бензола пропиленом / И. М. Герзелиев, В. П. Жмылев, Д. О. Хусаимова. – DOI 10.1134/S0965544119070041 // *Нефтехимия*. – 2019. – Т. 59, № 4. – С. 410-416.
96. Closely packed zeolite nanocrystals obtained via transformation of porous amorphous silica / S. Mintova, M. Holzl, V. Valtchev [et al.] – DOI 10.1021/cm030640b // *Chemistry of Materials*. – 2004. – Vol. 16, № 25. – P. 5452-5459.
97. Direct formation of self-bonded pellets during the synthesis of mordenite and ZSM-11 zeolites from low water content systems / P. De Luca, F. Crea, A. Fonseca [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(00)00239-0 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2001. – Vol. 42, № 1. – P. 37-48.
98. Preparation self-bonded zeolite MCM-22 bodies by vapor-phase transport method / X. Liu, Y. Li, B. Chen [et al.] – DOI 10.1007/s10934-008-9257-0 // *Journal of Porous Materials*. – 2008. – Vol. 16, № 6. – P. 745-748.
99. In situ preparation of self-bonded zeolite MCM-22 bodies by vapor-phase transport method / X. Liu, Y. Li, B. Chen [et al.] – DOI 10.1007/s10853-009-3427-6 // *Journal of Materials Science*. – 2009. – Vol. 44, № 12. – P. 3211-3217.
100. Пат. CN102039157 Китай, МПК Y02P20/52. Process for producing low aromatic diesel fuel with high cetane index [Текст] / заявитель и патентообладатель China Petroleum and Chemical Corp Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology. – заявл. 13.10.2009; опубл. 05.04.2011, Бюл. N 1 (II ч.). - 11 P. : ил.

101. Пат. CN 107512727 Китай, МПК C01B39/04. The preparation method of binder free MWW structure molecular screens [Текст] / заявитель и патентообладатель China Petroleum and Chemical Corp Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology. – заявл. 18.06.2016; опубл. 26.12.2017, Бюл. N 1 (II ч.). - 12 P. : ил.

102. Liquid phase hydroxylation of benzene to phenol over vanadyl acetylacetonate supported on amine functionalized SBA-15 / Y.H. Bao, H. Jiang, W.H. Xing [et al.] – DOI 10.1007/s11144-015-0898-0 // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2015. – Vol. 116, № 2. – P. 535-547.

103. One-step continuous phenol synthesis technology via selective hydroxylation of benzene over ultrafine TS-1 in a submerged ceramic membrane reactor / H. Jiang, F. She, Y. Du [et al.] – DOI 10.1016/j.cjche.2014.09.016 // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 22, № 11-12. – P. 1199-1207.

104. Effects of cumene hydroperoxide on phenol and acetone manufacturing by DSC and VSP2 / C.-C. Huang, J.-J. Peng, S.-H. Wu [et al.] – DOI 10.1007/s10973-010-0953-z // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2010. – Vol. 102, № 2. – P. 579-585.

105. Han, M. Study on the alkylation of benzene with propylene over H β zeolite / M. Han, S. Lin, E. Roduner. – DOI 10.1006/jcat.2000.2849 // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 243, № 1. – P. 175-184.

106. Economic and environmental analysis of the cumene production process using computational simulation / P.G. Junqueira, P.V. Mangili, R.O. Santos [et al.] – DOI 10.1016/j.cep.2018.06.022 // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. – 2018. – Vol. 130. – P. 309-325.

107. Deactivation mechanism of beta-zeolite catalyst for synthesis of cumene by benzene alkylation with isopropanol / Y. Liu, Y. Zou, H. Jiang [et al.] – DOI 10.1016/j.cjche.2016.11.001 // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2017. – Vol. 25. – P. 1195-1201.

108. Market Publishers [сайт]. – URL: https://marketpublishers.ru/report/industry/chemicals_petrochemicals/cumene_world_market_outlook_n_forecast.html (дата обращения 25.01.2025).
109. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды [сайт]. – URL: <https://dcenter.hse.ru/data/2019/07/06/1478004798/Рынок%20базовых%20продуктов%20нефтехимии-2019.pdf> (дата обращения 18.10.2022).
110. Roberts, R.M. Friedel–Craft alkylation chemistry: a century of discovery / R. Roberts, A.A. Khalaf. – New York: Marcel Dekker Inc., 1984. – 790 p. – ISBN 0824764331.
111. Comparison between Alkylation and Transalkylation reactions using ab Initio approach / A. Nurmakanova, A. Salischeva, A. Chudinova [et al.] – DOI 10.1016/j.proche.2014.10.072 // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 10. – P. 430-436.
112. Thakur, R. A comparative study on catalytic performance of modified nanocrystalline and microcrystalline zeolite X for synthesis of cumene by transalkylation of 1, 4-diisopropylbenzene with benzene / R. Thakur, S. Barman. – DOI 10.1134/S0023158416050189 // *Kinetics and Catalysis*. – 2016. – Vol. 57, № 5. – P. 592-601.
113. Пат. US4128593А США, МПК C07C7/13. Production and recovery of para-cumene [Текст] / Fritsch T.R., Anderson M.C.; заявитель и патентообладатель UOP Inc. - 4,128,593 ; заявл. 26.10.1977; опубл. 17.04.1978, Бюл. N 1 (II ч.). - 8 P. : ил.
114. Mayers, R.A. Handbook of petroleum refining processes / R.A. Mayers. – New York: McGraw-Hill Education, 2016. – 832 p. – ISBN 9780071850490.
115. Wett, T. Monsanto Lummus styrene process is efficient / T. Wett // *Chemical & Engineering News*. – 1969. – Vol. 47. – P. 49-50.
116. Perego, C. Corrigendum to "Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes" / C. Perego, P. Ingallina. – DOI 10.1016/S0920-5861(01)00511-9 // *Catalysis Today*. – 2002. – Vol. 73, № 1-2. – P. 3-22.

117. Kinetics and mechanism of liquid-phase alkylation of 3-methylthiophene with 2-methyl-2-butene over a solid phosphoric acid / V. Belliere, C. Lorentz, C. Geantet [et al.] – DOI 10.1016/j.apcatb.2005.11.011 // Applied Catalysis B: Environmental. – 2006. – Vol. 64. – P. 254-261.

118. Degnan, T. F. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes / T. F. Degnan, C. M. Smith, C. R. Venkat. – DOI 10.1016/S0926-860X(01)00807-9 // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 221, № 1-2. – P. 283-294.

119. Advances in development and industrial applications of ethylbenzene processes / W. Yang, Z. Wang, H. Sun [et al.] – DOI 10.1016/S1872-2067(15)60965-2 // Chinese Journal of Catalysis. – 2016. – Vol. 37, № 1. – P. 16-26.

120. ТатНефтеХимИнвест [сайт]. – URL: <http://tnhi.ru/news/1918/> (дата обращения 06.02.2023).

121. Rinaldi, R. Design of solid catalysts for the conversion of biomass / R. Rinaldi, F. Schuth. – DOI 10.1039/b902668a // Energy & Environmental Science. – 2009. – Vol. 2. – P. 610-626.

122. ГК Титан [сайт]. – URL: <https://titan-group.ru/factory/omsky-kauchuk/> (дата обращения 20.01.2023).

123. Роснефть [сайт]. – URL: <https://www.rosneft.ru/press/news/item/190981/> (дата обращения 20.01.2023).

124. A comparison of zeolites MCM-22, beta, and USY for liquid phase alkylation of benzene with ethylene / J. Wang, B. Wang, Q. Li [et al.] – DOI 10.1016/S0167-2991(99)80044-5 // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1999. – Vol. 121. – P. 53-60.

125. Ultrafast Hydro-Micromechanical Synthesis of Calcium Zincate: Structural and Morphological Characterizations / V.P.S. Caldeira, A.G.D. Santos, D.S. Oliveira [et al.] – DOI 10.1155/2017/7369397 // Journal of Nanomaterials. – 2017. – № 1. – P. 1-13.

126. Cracking Behavior of Zeolites with Connected 12- and 10-Member Ring Channels: The Influence of Pore Structure on Product Distribution / A. Corma, M. Davis,

V. Fornés [et al.] – DOI 10.1006/jcat.1997.1584 // Journal of Catalysis. – 1997. – Vol. 167. – № 2. – P. 438-446.

127. Cracking performance of catalyst with zeolite MCM-22 / G. Ma, Z. Liu, J. Fu [et al.] // Petroleum Processing & Petrochemical Technology. – 2005. – Vol. 36. – № 11. – P. 11-15.

128. Highly selective isomerization of biomass β -pinene over hierarchically acidic MCM-22 catalyst / X. Ma, D. Zhou, X. Chu [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2016.09.040 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – Vol. 237. – P. 180-188.

129. Methane dehydroaromatization over alkali-treated MCM-22 supported Mo catalysts: effects of porosity / L. Su, Y. Li, W. Shen [et al.] – DOI 10.1016/S0167-2991(04)80117-4 // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2004. – Vol. 147. – P. 595-600.

130. Synthesis and catalytic performance of hierarchical MCM-22 zeolite aggregates with the assistance of carbon particles and fluoride ions / J. Yang, J. Chu, J. Wang [et al.] – DOI 10.1016/S1872-2067(12)60706-2 // Chinese Journal of Catalysis. – 2014. – Vol. 35, № 1. – P. 49-57.

131. Effects of hierarchical zeolites on aromatization of acetylene / W. Lee, T. Lee, H.-G. Jang [et al.] – DOI 10.1016/j.cattod.2017.09.014 // Catalysis Today. – 2018. – Vol. 303. – P. 177-184.

132. Wu, P. Selective formation of p-xylene with disproportionation of toluene over MCM-22 catalysts / P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima. – DOI 10.1016/S1387-1811(98)00114-0 // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – Vol. 22. – P. 343-356.

133. Mavrodinova, V. Selective p-xylene formation upon toluene disproportionation over MCM-22 and ZSM-5 zeolites modified with indium / V. Mavrodinova, M. Popova. – DOI 10.1016/j.catcom.2005.02.001 // Catalysis Communications. – 2005. – Vol. 6, № 4. – P. 247-252.

134. Ren, X.L. H-MCM-22 zeolitic catalysts modified by chemical liquid deposition for shape-selective disproportionation of toluene / X.L. Ren, J. Liang, J. Wang.

– DOI 10.1007/s10934-006-8030-5 // Journal of Porous Materials. – 2006. – Vol. 13. – P. 353-357.

135. Cheng, J.C. A comparison of zeolites MCM-22, Beta, and USY for liquid phase alkylation of benzene with ethylene / J.C. Cheng. – DOI 10.1016/S0167-2991(99)80044-5 // Science and Technology in Catalysis. – 1998. – P. 53-60.

136. Achieving long-lived MWW zeolite catalyst for alkylation of benzene with 1-dodecene: Insights into confinement effect of surface cavities and underlying mechanism / B. Liang, M.-N. Liu, N. An [et al.] – DOI 10.1016/j.cej.2024.151109 // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 489. – P. 151109.

137. Influence of different Ga species in MWW zeolite bifunctional catalysts on the ethane dehydrogenation and dehydroaromatization in the absence and presence of CO₂ / X. Meng, F. Jin, A.Q. Peng [et al.] – DOI 10.1016/j.fuel.2024.130968 // Fuel. – 2024. – Vol. 363. – P. 130968.

138. Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D / L. Liu, U. Díaz, R. Arenal [et al.] – DOI 10.1038/nmat4757 // Nature Materials. – 2017. – Vol. 16, № 1. – P. 132-138.

139. Inhibition of Poly(A)-binding protein with a synthetic RNA mimic reduces pain sensitization in mice / P. Barragán-Iglesias, T.-F. Lou, V.D. Bhat [et al.] – DOI 10.1038/s41467-017-02449-5 // Nature Communications. – 2018. – Vol. 9, № 1. – P. 10.

140. Nickel on two-dimensional ITQ-2 zeolite as a highly active catalyst for carbon dioxide reforming of methane / S. Kweon, Y.W. Kim, J. Bae [et al.] – DOI 10.1016/j.jcou.2022.101921 // Journal of CO₂ Utilization. – 2022. – Vol. 58. – P. 101921.

141. Effect of Zn–Brønsted acid in zeolites on ethane dehydrogenation with tandem reverse water gas shift reaction / A. Peng, Y. Xing, G. Wu [et al.] – DOI 10.1016/j.cej.2024.150010 // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 485. – P. 150010.

142. Influence of hydrophilicity and titanium species on activity and stability of Cr/MWW zeolite catalysts for dehydrogenation of ethane with CO₂ / T. Wan, F. Jin, X. Cheng [et al.] – DOI 10.1016/j.apcata.2022.118542 // Applied Catalysis A: General. – 2022. – Vol. 637. – P. 118542.

143. Pairing Ga/Al-Zeolites with tailored acidity as tandem catalysts for the conversion of alcohols to olefins / A. Abutalib, D. Parmar, J. Kim [et al.] – DOI 10.1016/j.jcat.2024.115466 // Journal of Catalysis. – 2024. – Vol. 433. – P. 115466.

144. Nickel nanoparticles supported on magnesium silicate MWW molecular sieve as an efficient catalyst for dry reforming of methane / S. Kweon, S. Oh, S. Lee [et al.] – DOI 10.1016/j.cej.2023.146598 // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 476. – P. 146598.

145. Synergetic effects of Sn and Ti incorporated in MWW zeolites on promoting the oxidative hydration of ethylene with H₂O₂ to ethylene glycol / W. Xu, X. Wang, W. Hou [et al.] – DOI 10.1016/j.jcat.2022.07.004 // Journal of Catalysis. – 2022. – Vol. 413. – P. 554-564.

146. Facile and fast synthesis of highly active Lewis acid MWW zeolite from pure silica ITQ-1 / T. Wang, W. Huang, H. Han [et al.] – DOI 10.1039/d2qi00611a // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2022. – Vol. 9, № 14. – P. 3505-3513.

147. Tempelman, C.H.L. Heterogeneous catalysts for the conversion of glucose into 5-hydroxymethyl furfural / C.H.L. Tempelman, V. Degirmenci, R. Oozeerally. – DOI 10.3390/catal11070861 // Catalysts. – 2021. – Vol. 11, № 7. – P. 861.

148. Cr/MCM-22 catalyst for the synthesis of levulinic acid from green hydrothermolysis of renewable biomass resources / I. Mongkolpichayarak, D. Jiraroj, W. Anutrasakda [et al.] – DOI 10.1016/j.jcat.2021.12.019 // Journal of Catalysis. – 2022. – Vol. 405. – P. 373-384.

149. Single-step preparation of zinco- and aluminosilicate delaminated MWW layers for the catalytic conversion of glucose / H.-K. Min, S. Kweon, S. Oh [et al.] – DOI 10.1039/D1GC02353E // Green Chemistry. – 2021. – Vol. 23, № 23. – P. 9489-9501.

150. Catalytic production of γ -valerolactone from xylose over delaminated Zr-Al-SCM-1 zeolite via a cascade process / X. Li, X. Yuan, G. Xia [et al.] – DOI 10.1016/j.jcat.2020.10.004 // Journal of Catalysis. – 2020. – Vol. 392. – P. 175-185.

151. Boosting the Catalytic Activity and Stability of Ru Metal Clusters in Hydrodeoxygenation of Guaiacol through MWW Zeolite Pore Constraints / P. He, Q. Yi,

H. Geng [et al.] – DOI 10.1021/acscatal.2c04597 // ACS Catalysis. – 2022. – Vol. 12. – P. 14717-14729.

152. Total Oxidation of Toluene and Propane over Supported Co_3O_4 Catalysts: Effect of Structure/Acidity of MWW Zeolite and Cobalt Loading / W. Zhang, Y. Zhou, M. Shamzhy [et al.] – DOI 10.1021/acsami.0c21999 // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – Vol. 13, № 13. – P. 15143-15158.

153. Structure and reactive properties of Nb-impregnated two-dimensional pillared MWW zeolites for total oxidation of volatile organic compounds / A.J. Schwanke, R. Balzer, C.W. Lopes [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2021.111425 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2021. – Vol. 327. – P. 111425.

154. A Lamellar MWW Zeolite with Silicon and Niobium Oxide Pillars: A Catalyst for the Oxidation of Volatile Organic Compounds / A.J. Schwanke, R. Balzer, C.W. Lopes [et al.] – DOI 10.1002/chem.202000862 // Chemistry – A European Journal. – 2020. – Vol. 26. – P. 10459-10470.

155. Chen, J.L. Catalytic Performances of Cu/MCM-22 Zeolites with Different Cu Loadings in NH_3 -SCR / J.L. Chen, G. Peng, T.Y. Liang [et al.] – DOI 10.3390/nano10112170 // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10, № 11. – P. 2170.

156. Pawlesa, J. Synthesis and adsorption investigations of zeolites MCM-22 and MCM-49 modified by alkali metal cations / J. Pawlesa, A. Zukal, J. Čejka. – DOI 10.1007/s10450-007-9023-7 // Adsorption. – 2007. – Vol. 13, № 3-4. – P. 257-265.

157. Zukal, A. Two-dimensional zeolites: Adsorption of carbon dioxide on pristine materials and on materials modified by magnesium oxide / A. Zukal, M. Kubů, J. Pastva. – DOI 10.1016/j.jcou.2017.06.013 // Journal of CO_2 Utilization. – 2017. – Vol. 21. – P. 9-16.

158. Construction of hierarchical films via layer-by-layer assembly of exfoliated unilamellar zeolite nanosheets / C. Wang, N. Sakai, Y. Ebina [et al.] – DOI 10.1002/smll.202308293 // Small. – 2024. – Vol. 20, № 27. – P. 2308293.

159. Zeolitic Pickering Emulsifier with Intrinsic Amphiphilicity / Z. Zeng, F. Ma, S. Wang [et al.] – DOI 10.1021/jacs.3c14712 // Journal of the American Chemical Society. – 2024. – Vol. 146, № 14. – P. 9851-9859.

160. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure / O.S. Travkina, M.R. Agliullin, N.A. Filippova [et al.] – DOI 10.1039/C7RA04742H // RSC Advances. – 2017. – Vol.7, № 52. – P. 32581-32590.

161. New method of synthesis of hierarchical mordenite of high crystallinity and its application in hydroisomerization of benzene-n-heptane mixture / O.S. Travkina, M.R. Agliullin, R.Z. Kuvatova [et al.] – DOI 10.1007/s10934-018-0694-0 // Journal of Porous Materials. – 2019. – Vol. 26, № 4. – P. 995–1004.

162. High-Crystallinity Granular Zeolites of LTA, FAU, and MOR Structural Types with Hierarchical Porous Structure: Synthesis and Properties / B.I. Kutepov, O.S. Travkina, M.R. Agliullin [et al.] – DOI 10.1134/S0965544119030095 // Petroleum Chemistry. – 2019. – Vol. 59, № 3. – P. 297–309.

163. Wang, H. Surface acidity of H-beta and its catalytic activity for alkylation of benzene with propylene / H. Wang, W. Xin. – DOI 10.1023/A:1012244526995 // Catalysis Letters. – 2001. – Vol. 76, № 3-4. – P. 225–229.

164. Benzene reduction in gasoline by alkylation with olefins: Comparison of Beta and MCM-22 catalysts / G. Ladero, J. Castillo, J. Navarrete-Bolanos [et al.] – DOI 10.1016/j.apcata.2011.11.001 // Applied Catalysis A: General. – 2012. – № 413-414. – P. 140-148.

165. Emeis, C.A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts / C.A. Emeis. – DOI 10.1006/jcat.1993.1145 // J. Catal. – 1993. – Vol. 141, № 2. – С. 347–354.

166. Жирнова Е.Д. Влияние условий кристаллизации аморфного синтетического алюмосиликата на физико-химические свойства цеолита MCM-22 / Е.Д. Жирнова, А.А. Исмагилов, О.Р. Травкина, Б.И. Кутепов [и др.] – DOI 10.18412/1816-0387-2025-6-21-30 // Катализ в промышленности. – 2025. – Т. 25, № 6. – С. 21-30.

167. Zhirnova E.D. Synthesis of granular MCM-22 zeolite with a hierarchical porous structure / E. Zhirnova, O.S. Travkina. – DOI 10.1134/S0965544124020129 // Petroleum Chemistry. – 2024. – Vol. 64. – №. 6. – P. 186-192.

168. Жирнова Е.Д. Синтез гранулированного цеолита MCM-22 с иерархической пористой структурой / Е.Д. Жирнова, О.Р. Травкина, Б.И. Кутепов. – DOI 10.53392/27130304_2024_6_1_7 // Современные молекулярные сита. – 2024. – Т. 6, № 1. – С. 7-13.

169. Corma, A. Infrared spectroscopy, thermoprogrammed desorption, and nuclear magnetic resonance study of the acidity, structure, and stability of zeolite MCM-22 / A. Corma, C. Corell, V. Fornes [et al.] – DOI 10.1016/0144-2449(95)00015-X // Zeolites. – 1995. – Vol. 15. – P. 576–582.

170. Guisnet, M. Acid properties of dealuminated mordenites studied by ir spectroscopy / M. Guisnet, P. Ayrault, J. Datka // Pol. J. Chem. – 1997. – Vol. 71. – P. 1455–1461.

171. Synthesis, characterisation and catalytic performance of HMCM-22 of different silica to alumina ratios / G.S. Kumar, S. Saravanamurugan, M. Hartmann [et al.] – DOI 10.1016/j.molcata.2007.03.019 // J. Mol. Catal. – 2007. – Vol. 272, №. 1–2. – P. 38–44.

172. Characterization and Catalytic Properties of Hydrothermally Dealuminated MCM-22 / P. Meriaudeau, V.A. Tuan, F. Lefebvre [et al.] – DOI 10.1006/jcat.1999.2475 // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – Vol. 185. – P. 378–385.

173. Perego, C. Combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production / C. Perego, P. Ingallina. – DOI 10.1039/b403277m // Green Chemistry. – 2004. – Vol. 6. – P. 274-279.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Утверждаю
Директор ООО «Ишимбайский
специализированный химический
завод катализаторов»
Ренжин И.М.



Акт внедрения
результатов научно-исследовательских
работ

Настоящим актом подтверждаем, что результаты научно-исследовательской работы **«Новая каталитическая система на основе гранулированного иерархического цеолита МСМ-22 для процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом»**, выполненной в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО Уфимского государственного нефтяного технического университета, использованы в ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» при наработке опытно-промышленной партии (50 кг) гранулированного цеолита МСМ-22 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой – катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом.

Начальник научно-исследовательского
центра

Гариева Г.Ф.