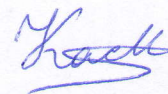


На правах рукописи



Касьянов Иван Алексеевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА MOR**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в лаборатории кинетики и катализа кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Иванова Ирина Игоревна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Григорьева Нелля Геннадьевна
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа РАН,
старший научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов

доктор химических наук
Кучеров Алексей Викторович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
ведущий научный сотрудник лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Защита состоится "11" ноября 2016 г. в 18 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27.

Автореферат диссертации размещен на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (<http://www.chem.msu.ru>) и на сайте ВАК (<http://vak.ed.gov.ru>).

Автореферат разослан «__» _____ 2016 года.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Цеолиты зарекомендовали себя как эффективные катализаторы широкого круга химических процессов благодаря высокой кислотности, термостабильности и кислотостойкости, а также молекулярно-ситовым свойствам, обеспечивающим их высокую селективность. Однако существенным недостатком цеолитных систем являются диффузионные ограничения транспорта крупных молекул в их пористой системе, приводящие к снижению эффективности и быстрой дезактивации катализатора.

В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется созданию микро-мезопористых материалов (МММ) на основе цеолитов, которые имеют ряд существенных преимуществ как перед цеолитами (снижение диффузионных ограничений, повышение эффективности и устойчивости к дезактивации), так и перед мезопористыми материалами (высокая стабильность в гидротермальных условиях, высокая кислотность).

Среди синтетических подходов, разработанных для создания МММ, одним из наиболее перспективных является метод рекристаллизации цеолитов. Этот метод основан на частичной деструкции цеолитного кристалла и последующей сборке отдельных фрагментов с получением микро-мезопористого композитного материала. Рекристаллизация цеолитов зарекомендовала себя как эффективный способ получения микро-мезопористых катализаторов целого ряда реакций. Однако механизм этого процесса мало изучен: в литературе отсутствует детальная информация о промежуточных продуктах и основных стадиях этого процесса, а все выводы строятся лишь на предположениях и гипотезах. Между тем, понимание механизма рекристаллизации цеолитов открывает совершенно новые перспективы для поиска рациональных путей их усовершенствования, а также для разработки новых катализаторов на их основе. Это обуславливает актуальность данной работы, направленной на установление основных закономерностей формирования микро-мезопористых катализаторов методом рекристаллизации цеолитов.

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в установлении механизма основных стадий рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы, определении

параметров синтеза микро-мезопористых катализаторов разного типа, а также в исследовании формирования их кислотных и каталитических центров.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

1. Провести комплексное физико-химическое исследование промежуточных продуктов рекристаллизации морденита в щелочной среде в присутствии бромида цетилтриметиламмония; установить состав, структуру и текстуру интермедиатов, образующихся на разных стадиях процесса.
2. Исследовать влияние условий рекристаллизации на структуру конечных продуктов; установить основные параметры, определяющие тип получаемого микро-мезопористого материала.
3. Изучить формирование кислотных центров микро-мезопористых материалов в ходе рекристаллизации морденита.
4. Исследовать влияние рекристаллизации морденита в мезопористый цеолит на каталитические свойства в олигомеризации бутенов.
5. Изучить влияние рекристаллизации морденита в мезопористый материал с цеолитными фрагментами на каталитические свойства в синтезе изобутилена из ацетона.

Научная новизна

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

микро-мезопористые нанокомпозиты и мезопористые материалы с цеолитными фрагментами.

Впервые проведено исследование влияния рекристаллизации морденита на его каталитические свойства в олигомеризации бутенов и в синтезе изобутена из ацетона. Показано, что рекристаллизация в мезоструктурированный цеолит приводит к повышению активности и увеличению времени стабильной работы морденита в олигомеризации бутенов. Установлено, что рекристаллизация в мезопористый материал с цеолитными фрагментами способствует увеличению выхода изобутилена и стабильной работе катализатора в ходе синтеза изобутена из ацетона.

Теоретическая и практическая значимость результатов

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

На основании проведенного исследования предложена методика рекристаллизации, позволяющая увеличить время стабильной работы морденита в процессе олигомеризации бутенов. Предложен селективный катализатор синтеза изобутилена из ацетона на основе микро-мезопористого морденита с высокой степенью рекристаллизации.

Положения, выносимые на защиту:

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

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке целей и задач настоящей работы, планировании и проведении синтезов микро-мезопористых материалов, исследовании их физико-химических и каталитических свойств. Диссертантом проведён поиск и анализ научной литературы, обобщены результаты исследований, сформулированы выводы и подготовлены публикации по теме работы.

Степень достоверности и апробация результатов работы

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

Объём и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка сокращений, а также списка цитируемой литературы. **Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели и задачи исследования, показана научная новизна работы, практическая значимость работы и указана апробация. **Обзор литературы** состоит из двух глав: в первой главе рассмотрены известные способы создания материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой на основе цеолитов, во второй главе рассмотрено применение микро-мезопористых материалов, полученных методом рекристаллизации цеолитов, в гетерогенном катализе. В **экспериментальной части** (глава 3) изложены методики приготовления катализаторов и описаны

методы их исследования. **Обсуждение результатов** состоит из четырёх разделов (главы 4-7), посвященных механизму рекристаллизации морденита в микро-мезопористые материалы, установлению основных параметров синтеза микро-мезопористых цеолитных материалов различного типа, формированию кислотных центров в рекристаллизованных материалах, а также закономерностям каталитического действия полученных материалов на основе цеолита MOR.

Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка, 2 схемы и 8 таблиц. Список литературы включает 182 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследования

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

- 1) обработку исходного морденита водным раствором гидроксида натрия при комнатной температуре в течение 30 минут;
- 2) добавление водного раствора органического темплата бромида цетилтриметиламмония (СТАВ) при перемешивании;
- 3) гидротермальную обработку (ГО) реакционной смеси (pH ~ 12) в автоклавах при температуре 383 К в течение 24 часов;
- 4) повторную ГО после понижения pH реакционной смеси до значений 8,0 – 8,3 в результате добавления водного раствора соляной кислоты.

Для определения влияния степени рекристаллизации на состав, структуру и текстуру конечных материалов были синтезированы 3 серии образцов с разным отношением щёлочь/цеолит. Описание образцов, полученных на различных этапах рекристаллизации, представлено в таблице 1. Полученные материалы исследовали как в свежесинтезированной, так и в прокалённой форме. Прокаливание образцов проводили в токе сухого воздуха при температуре 823 К в течение 12 часов.

Химический состав полученных образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. За разложением темплата в ходе прокаливания следили методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Структурные характеристики изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) и

малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРРИ). За изменениями в локальной структуре атомов следили с помощью спектроскопии ЯМР ВМУ на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{23}Na , ^{27}Al и ^{29}Si . Размер и морфологию кристаллов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Пористую структуру образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота. Формирование мезопористой фазы в ходе рекристаллизации контролировали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Кислотные свойства исследовали методами термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3) и ИК-спектроскопии молекул-зондов: пиридина, 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина (2,6-ДТБП) и 2,4,6-триметилпиридина (2,4,6-ТМП).

Таблица 1 – Промежуточные и конечные продукты рекристаллизации морденита

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

Каталитические эксперименты проводили в проточных установках с неподвижным слоем катализатора. Олигомеризацию бутан-бутиленовой фракции (ББФ) изучали под давлением 1,5 МПа при температуре 573 К и массовой скорости подачи сырья 2,5 ч⁻¹. Конверсию ацетона в изобутилен исследовали при атмосферном давлении, температуре 723 К и массовой скорости подачи сырья равной 2 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Идентификацию продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии, а также путём сопоставления с эталонными веществами. Закоксованные катализаторы характеризовали методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа.

2. Исследование механизма рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы

Результаты по исследованию механизма рекристаллизации приведены на рисунках 1-6 для серии RM2, синтезированной в условиях средней щелочности (щёлочь/цеолит: 5 ммоль/г). Стратегия исследования включала отбор промежуточных продуктов в ходе каждой из стадий синтеза и их комплексное изучение методами химического и ТГ анализа, ЯМР ВМУ, ИКС, РФА, СЭМ, ПЭМ и низкотемпературной адсорбции азота.

Стадия I: щелочная обработка

Анализ образцов, полученных в ходе щелочной обработки, показал, что на этой стадии не происходит существенных изменений в структуре и морфологии кристаллов морденита. Однако значительные изменения наблюдаются в химическом составе образцов и локальной структуре атомов. Данные химического анализа (рисунок 1а) указывают на резкое снижение мольного отношения Si/Al и увеличение содержания натрия в образце уже после 1 мин обработки образца щелочью, что говорит о быстром десилилировании и ионном обмене на катионы натрия. Спектры ЯМР на ядрах ²⁹Si свидетельствуют о разрыве Si-O-Si связей и образовании дефектов Si(OSi)₃OH. Данные ПЭМ (рисунок 1б) и низкотемпературной адсорбции азота показывают, что десилилирование образца сопровождается расслоением агломератов кристаллов на мелкие кристаллиты и образованием неоднородных мезопор с размером 3 – 20 нм в этих кристаллитах.

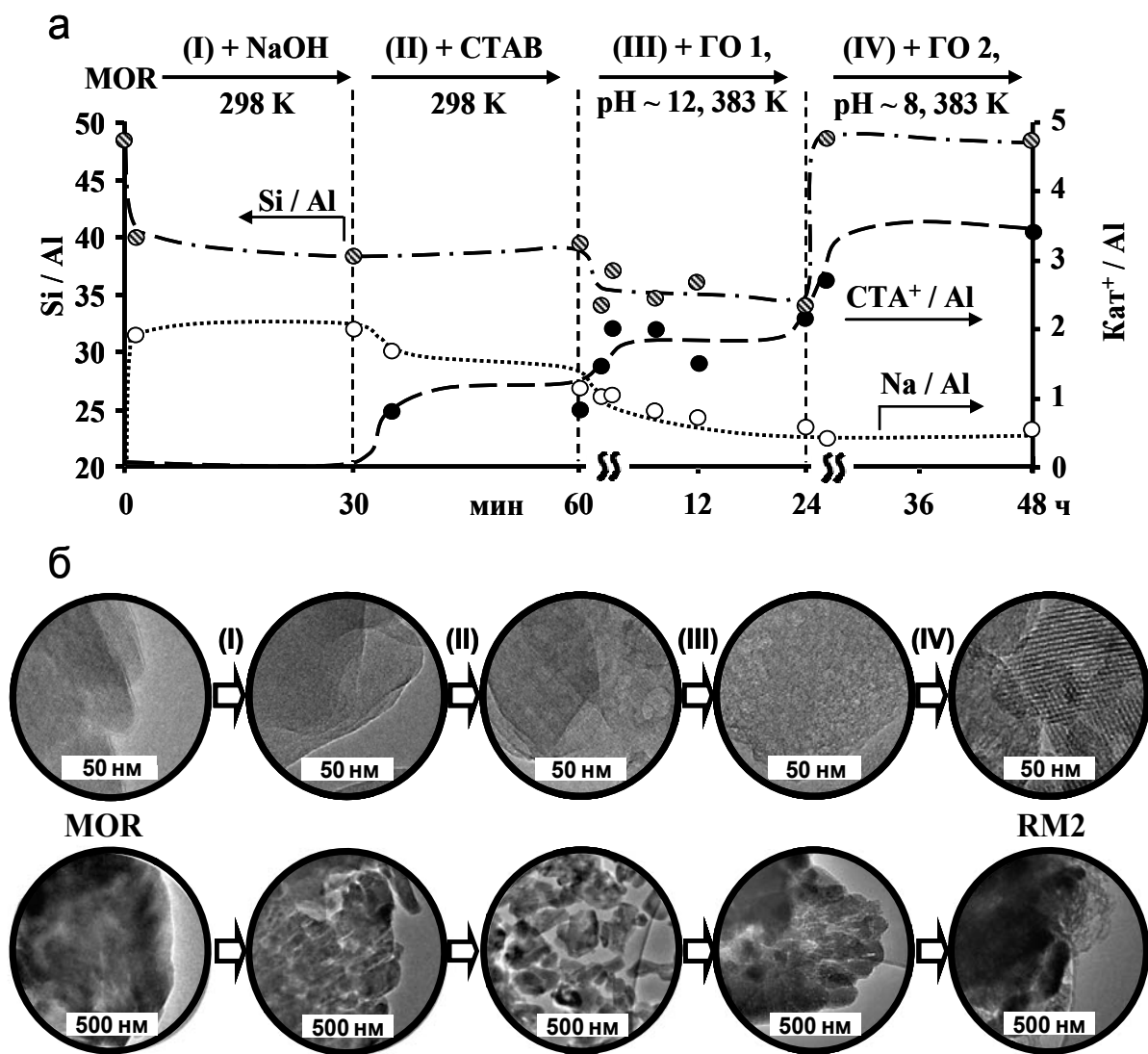


Рисунок 1 – Данные химического анализа (а) и микроснимки ПЭМ (б) исходного морденита и продуктов, полученных в ходе рекристаллизации в серии RM2

Стадия II: обработка СТАВ в присутствии щелочи

Введение СТАВ в реакционную смесь приводит к вытеснению воды из внутрикристаллического пространства цеолита, о чем свидетельствует уменьшение пиков десорбции воды при 350 К на кривых ДТГ (рисунок 2) и появление пиков в области 500-550 и 600-680 К, соответствующих разложению СТАВ в порах цеолита. Этот вывод подтверждается данными ЯМР ВМУ на ядрах ^1H (рисунок 3), указывающими на снижение интенсивности пиков воды при 4.7 м.д. и появление интенсивных сигналов СТАВ при 0.9, 1.3 и 3.2 м.д. Замещение воды во внутрикристаллическом пространстве цеолита на СТАВ сопровождается ионным обменом катионов Na^+ на катионы СТА^+ . Об этом свидетельствуют данные химического анализа (рисунок 1а) и спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{23}Na

(рисунок 3). Соотношение Na/Al снижается с 2 до 1.5, в то время как соотношение CTA^+/Al увеличивается с 0 до 1.

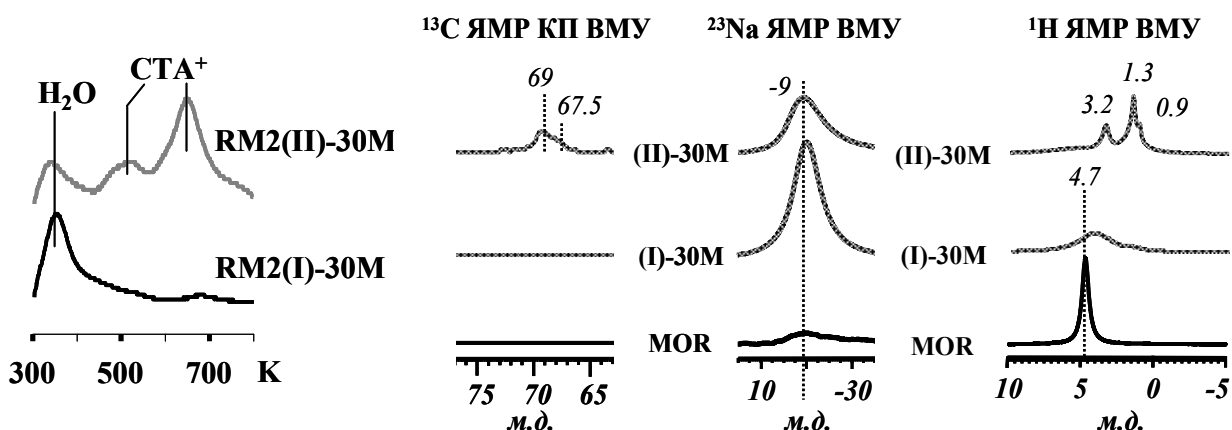


Рисунок 2 – Данные ДТГ для образцов серии RM2

Рисунок 3 – Спектры ЯМР на ядрах ¹³C, ²³Na и ¹H для исходного MOR и образцов серии RM2

Помимо ионного обмена катионы CTA^+ участвуют в образовании мицелл, на что указывает появление в спектрах ЯМР ВМУ ¹³C двух сигналов от метиленовых групп, связанных с азотом: 67.5 и 69 м.д., соответственно. Диффузия СТАВ в межкристаллические и внутрикристаллические мезопоры цеолитных кристаллов и «расклинивающее» действие ПАВ способствует дальнейшему расслоению агломератов кристаллов и сегрегации кристаллитов, что хорошо видно на снимках ПЭМ (рисунок 1б).

Таким образом, на второй стадии рекристаллизации происходит диффузия СТАВ в межкристаллические и внутрикристаллические мезопоры, приводящая к дальнейшей сегрегации кристаллитов, ионному обмену катионов Na⁺ на CTA^+ и образованию мицелл.

Стадия III: гидротермальная обработка при pH ~ 12

Нагревание реакционной смеси при повышенных давлениях ускоряет десилилирование цеолита, диффузию СТАВ в мезопорах и стимулирует дальнейший ионный обмен катионов натрия на катионы CTA^+ (рисунок 1а). Помимо этого, гидротермальная обработка приводит к конденсации кремнийкислородных фрагментов, удаленных из цеолита в ходе десилилирования, вокруг мицелл, образованных катионами CTA^+ в межкристаллических и внутрикристаллических мезопорах. В результате происходит постепенное разрушение фазы морденита и рост мезопористой фазы, о чем свидетельствуют данные РФА (рисунок 4). Изотермы адсорбции указывают на исчезновение

крупных неоднородных мезопор и образование однородных мезопор с размером 3-4 нм. Это подтверждается данными ПЭМ (рисунок 1б), указывающими на рост «червеобразной» мезопористой фазы на внешней поверхности кристаллов и в межкристаллических и внутрикристаллических мезопорах, образованных в результате десилилирования.

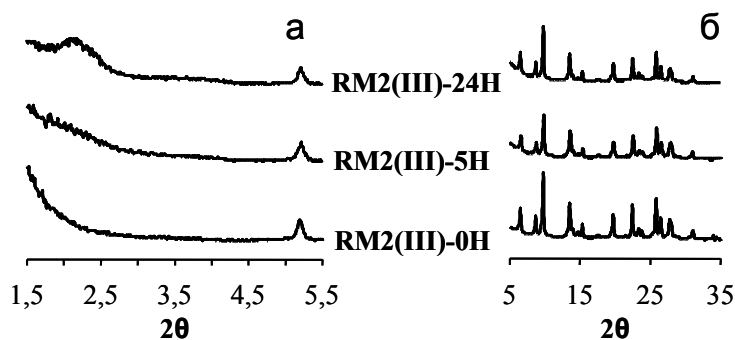


Рисунок 4 – Кривые МУРПИ (а) и дифрактограммы (б) образцов серии RM2, полученных в ходе ГО при pH ~ 12

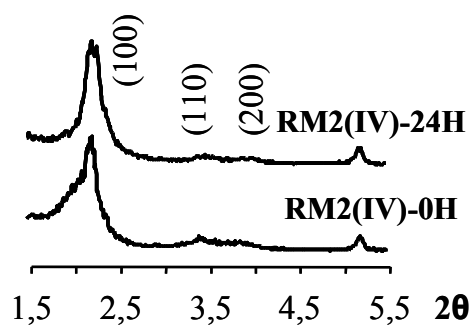


Рисунок 5 – Кривые МУРПИ образцов серии RM2, полученных в ходе ГО при pH ~ 8

Полученные результаты показывают, что гидротермальная обработка при высоких pH способствует дальнейшему десилилированию и росту неструктурированной мезопористой фазы на поверхности кристалла, а также в межкристаллических и внутрикристаллических мезопорах.

Стадия IV: гидротермальная обработка при pH ~ 8-9

Снижение pH реакционной смеси до 8-9 способствует конденсации кремнийкислородных фрагментов, что сопровождается ростом отношения Si/Al и увеличением выхода конечного продукта. В результате отношение Si/Al приближается к исходному мордениту (рисунок 1а), а выход конечного продукта достигает 100%. Кроме того, данные малоугловой рентгеновской дифракции (рисунок 5) и ПЭМ (рисунок 1б) свидетельствуют о структурировании мезопористой фазы в гексагональную фазу MCM-41. Таким образом, регулирование pH реакционной смеси позволяет добиться полной конденсации кремнийсодержащих фрагментов и структурирования мезопористой фазы.

Механизм рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы

Анализ полученных данных позволил предложить механизм ступенчатой рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы, схематически представленный на рисунке 6 и включающий 4 основные стадии:

1) разрушение Si-O-Si связей цеолита под воздействием щелочи и ионный обмен

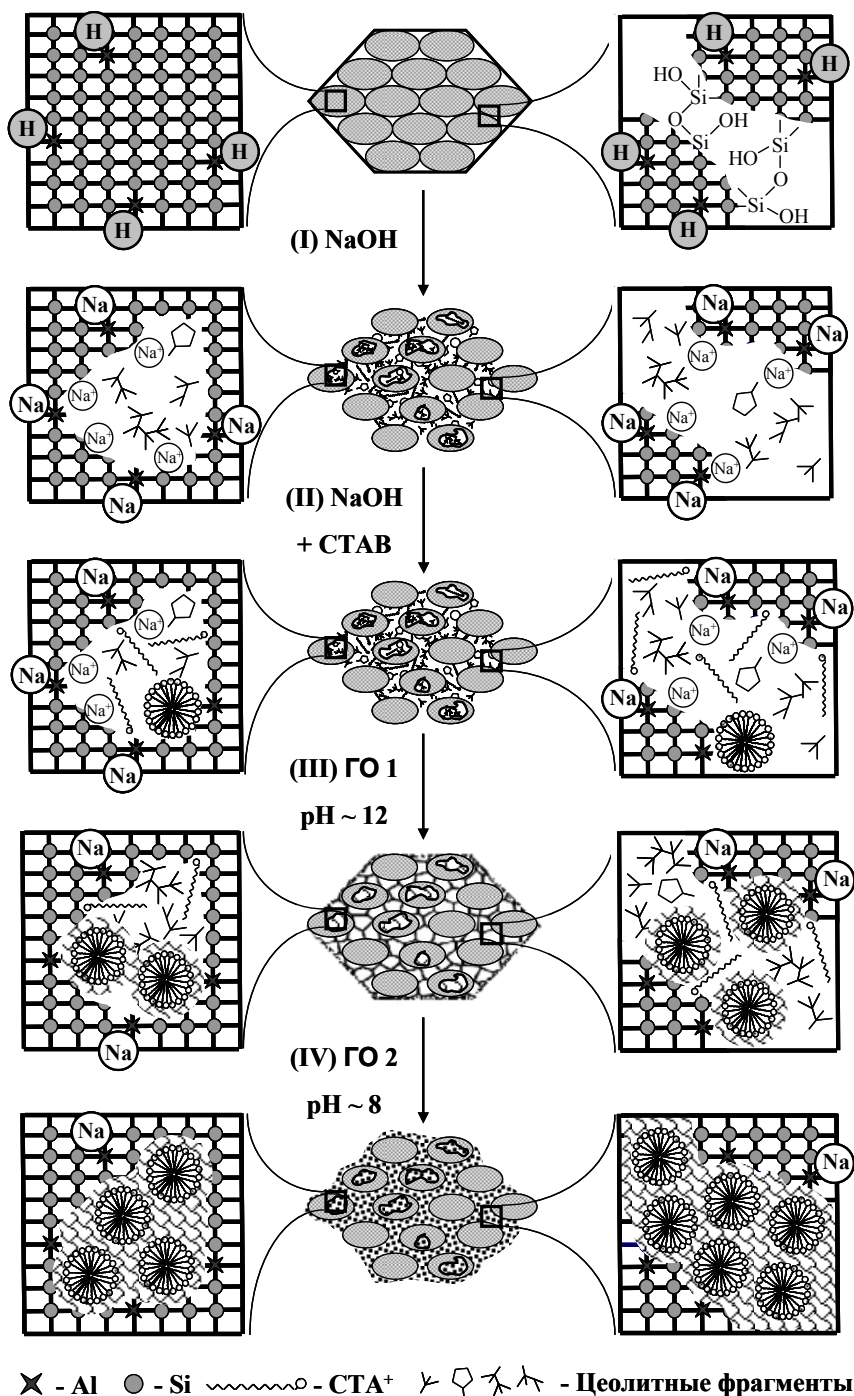


Рисунок 6 – Механизм ступенчатой рекристаллизации цеолита MOR

протонов на катионы натрия, сопровождающиеся образованием мезопор между кристаллитами и внутри кристаллитов цеолита;

2) ионный обмен катионов натрия на катионы цетилтриметиламмония и образование мицелл на поверхности и внутри кристаллитов;

3) конденсацию кремнийкислородных фрагментов, образующихся в ходе десилилирования, вокруг мицелл;

4) образование структурированной мезопористой фазы внутри и на поверхности кристаллитов.

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

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

- степенью деструкции цеолита;
- степенью роста мезопористой фазы.

Для установления основных факторов, определяющих степень деструкции и роста мезопористой фазы, было изучено влияние концентрации щелочи, порядка смешения щёлочи с органическим темплатом, рН реакционной среды при гидротермальной обработке, а также влияние температуры и продолжительности обработок. Было установлено, что основным фактором, определяющим степень деструкции цеолита, является концентрация щелочи, а рост мезопористой фазы определяется рН гидротермальной обработки.

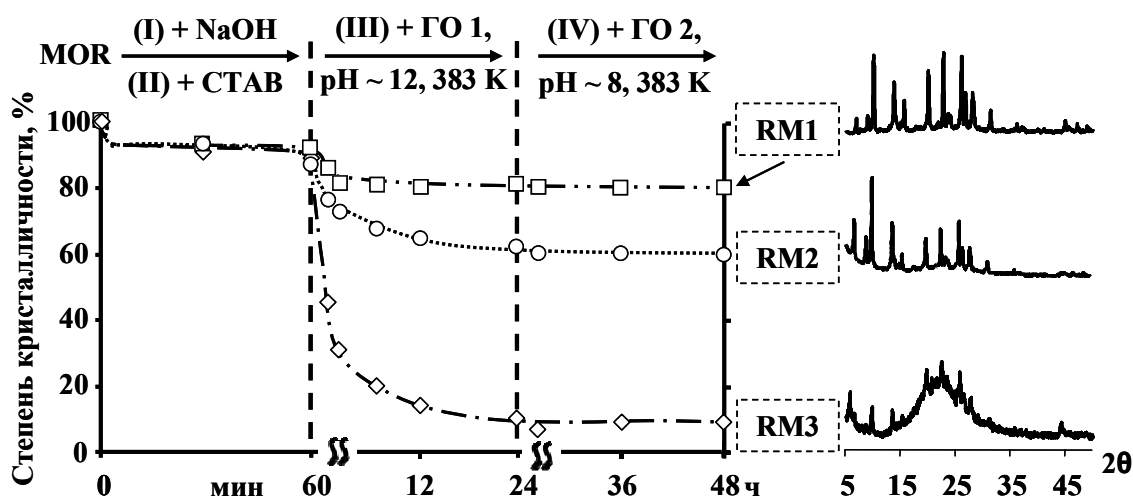


Рисунок 7 – Изменение степени кристалличности образцов в ходе рекристаллизации для серий RM1, RM2 и RM3

Результаты исследования влияния концентрации щелочи приведены на рисунке 7 на примере образцов RM1, RM2 и RM3. Как видно из рисунка, обработка морденита в условиях низкой щелочности не приводит к разрушению структуры цеолита (образец RM1), в то время как увеличение содержания щелочи до 5 и 10 ммоль/г (образцы RM2 и RM3) сопровождается частичным или полным разрушением цеолитной структуры. Образец RM2 сохраняет ~60% кристаллической фазы, в то время как образец RM3 практически полностью аморфизуется.

Результаты по влиянию рН гидротермальной обработки представлены на рисунке 8. Зависимости отношения Si/Al от времени показывают, что снижение рН до 8 стимулирует конденсацию кремнийкислородных фрагментов и позволяет достигнуть 100% выходов конечного продукта. При этом данные МУРРИ указывают на образование структурированной мезопористой фазы.

Анализ полученных данных показал, что в зависимости от степени деструкции цеолита и наращивания мезопористой фазы можно получить 3 типа материалов, характеризующихся разным вкладом микро- и мезопор (рисунок 9):

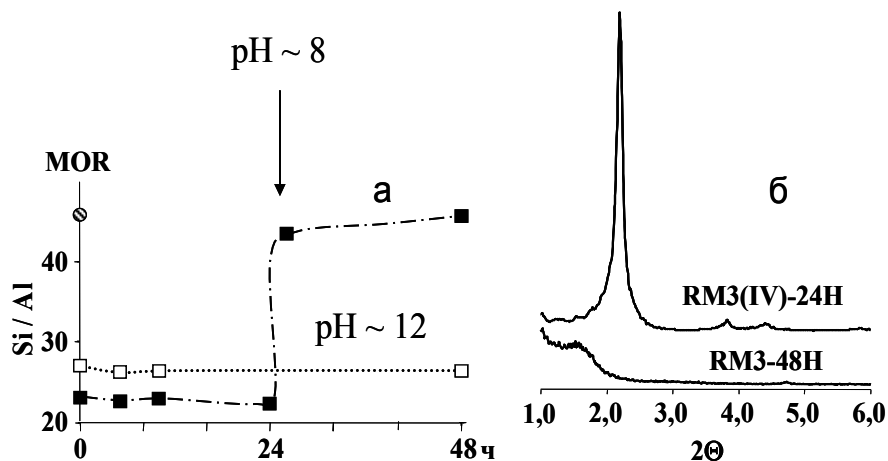


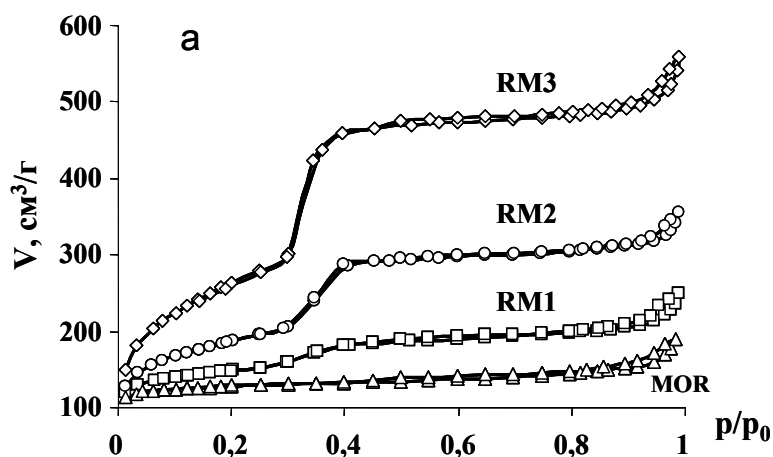
Рисунок 8 – Сравнение результатов рекристаллизации, проведенной с регулированием и без регулирования pH среды: изменение отношения Si/Al (а); кривые МУРПИ (б)

1) первый тип материалов (RM-1)

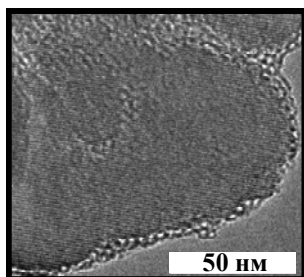
представляет собой мезоструктурированный цеолит с мезопорами внутри кристалла, внутренняя поверхность мезопор и внешняя поверхность кристаллов такого материала может быть покрыта тонким слоем мезопористого материала;

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

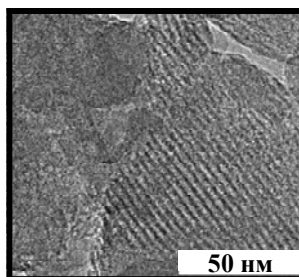
3) третий тип материалов (RM-3) образуется в результате полной рекристаллизации исходного цеолита и содержит только мезопористую фазу, при этом стенки мезопор содержат цеолитные фрагменты.



б RM1



RM2



RM3

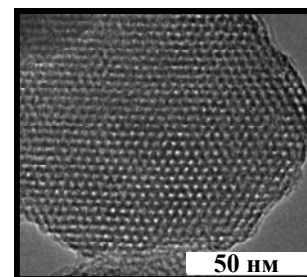


Рисунок 9 – Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и микроснимки ПЭМ 3-х типов продуктов рекристаллизации (б)

На основании полученных для морденита результатов и анализа литературных данных была разработана стратегия синтеза различных типов рекристаллизованных материалов на основе цеолитов, представленная на рисунке 10.

Мезоструктурированные цеолиты типа **RZEO-1** требуют малой степени деструкции цеолита, которая может быть достигнута в мягких условиях щелочного десилилирования: $\text{OH}/\text{ZEO} = 2\text{--}5$ ммоль/г; использование слабых оснований и умеренной температуры (295–315 К). Обработку щелочью и ПАВ можно проводить одновременно; при таком способе ПАВ защищает цеолит от неконтролируемого интенсивного разрушения и обеспечивает образование более однородных мезопор.

Так как мезопористая фаза, образующаяся в ходе синтеза материалов типа **RZEO-1**, не упорядочена, регулировать величину pH не обязательно. Гидротермальную обработку также можно не проводить, в этом случае мезопористые слои на поверхности цеолитных кристаллов не образуются.

Для получения материалов типа **RZEO-2** требуется более высокая степень деструкции цеолитов и, следовательно, более

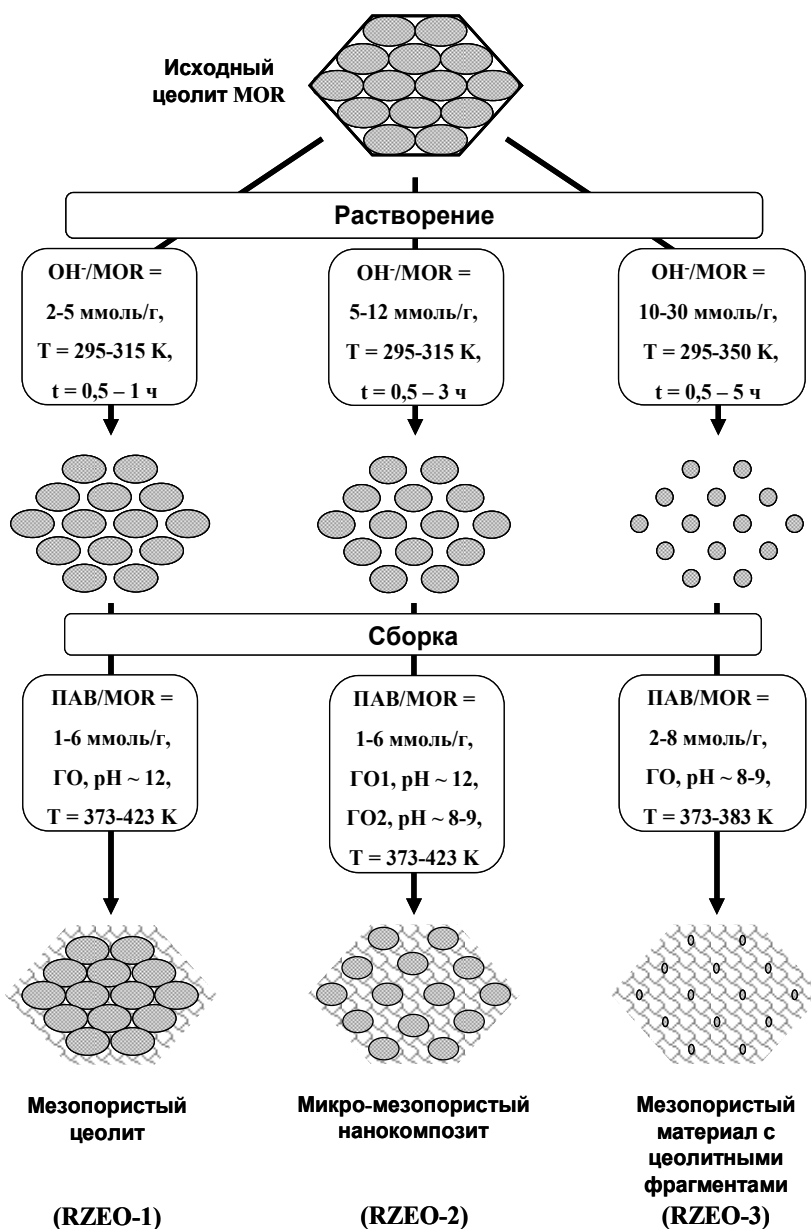


Рисунок 10 – Стратегия синтеза микро-мезопористых материалов разных типов

жесткие условия их десилилирования: $\text{OH}^-/\text{ZEO} = 6\text{--}12$ ммоль/г, сильные основания, более длительная обработка при повышенной температуре (рисунок 10). Для лучшего контроля степени деструкции цеолита предпочтительно использовать последовательное добавление щелочи и ПАВ. Для получения композитных материалов, в которых цеолитные кристаллиты срастаются с упорядоченной мезопористой фазой, необходимы две последовательные гидротермальные обработки с промежуточным регулированием pH до 8–9. Первая обработка необходима для образования мезопористой фазы на поверхности или внутри кристаллов цеолита, а вторая способствует более высокой степени конденсации и формированию упорядоченной мезопористой фазы.

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

4. Закономерности формирования кислотных центров микро-мезопористых материалов

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

На рисунке 11 приведены ИК-спектры для образцов серии RM3. В области колебания OH-групп спектр исходного морденита содержит полосы при 3745, 3608 и 3595 см^{-1} . Полоса при 3745 см^{-1} относится к терминальным силанольным группам цеолита, а полосы при 3608 и 3595 см^{-1} соответствуют мостиковым OH-группам, которые располагаются в главных каналах и на границе главных каналов и латеральных карманов, соответственно. В спектрах адсорбированного пиридина

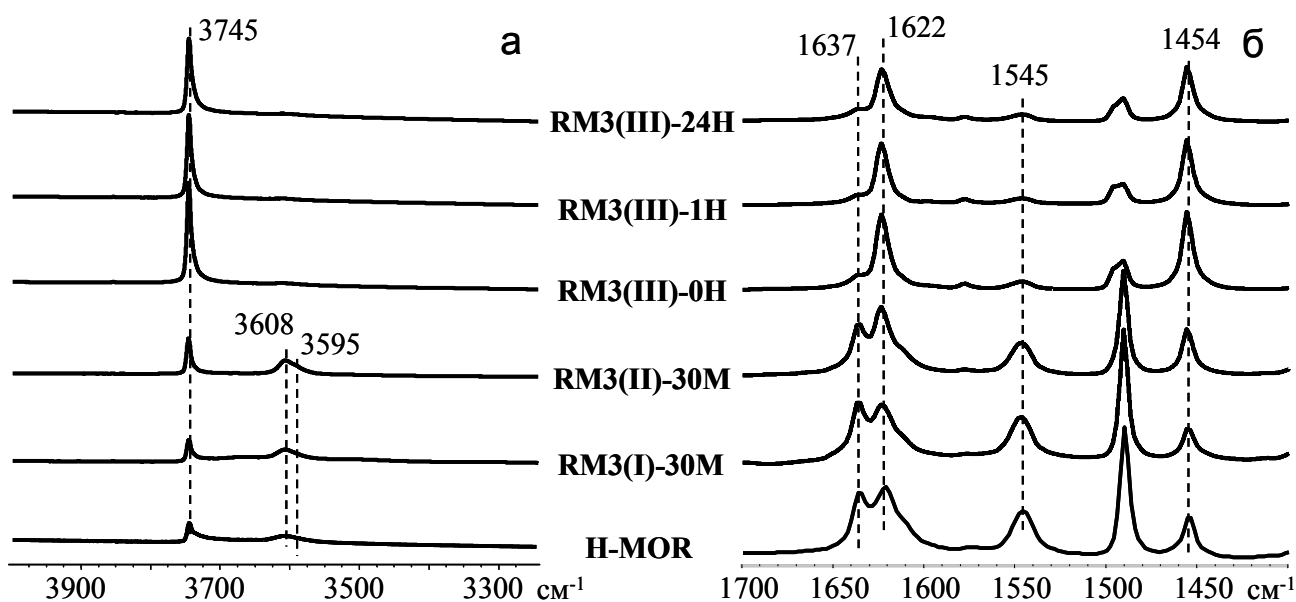


Рисунок 11 – ИК-спектры в области колебаний ОН-групп (а) и адсорбированного пиридина (б) на исходном мордените и рекристаллизованных образцах серии RM3

наблюдаются полосы при 1545 и 1637 см^{-1} , указывающие на наличие бренstedовских (B) кислотных центров, и полосы при 1454 и 1622 см^{-1} , относящиеся к льюисовским (L) кислотным центрам.

Обработка морденита щелочью (RM3(I)-30M) и введение СТАВ в реакцию смесь (RM3(II)-30M) не оказывает существенного влияния на ИК-спектры (рисунок 11). Вклад бренstedовских центров несколько снижается (рисунок 12), что, по-видимому, связано с разрывом некоторых Si-O-Al и Si-O-Si

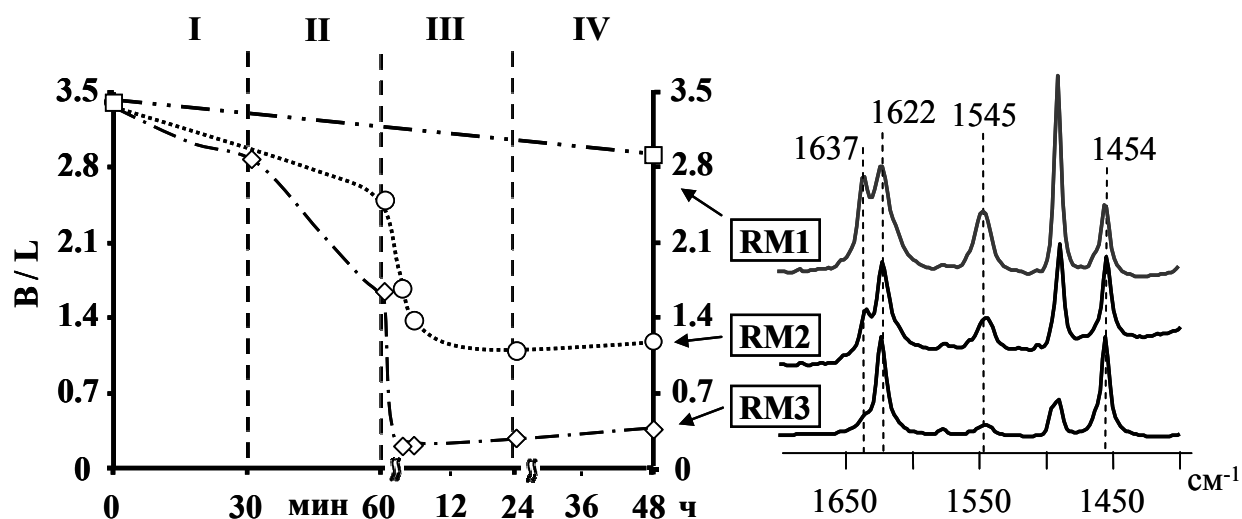


Рисунок 12 – Изменение соотношения B/L в ходе рекристаллизации цеолита MOR для серий RM1, RM2 и RM3

связей под воздействием щелочи. Напротив, нагревание реакционной смеси при повышенных давлениях (RM3(III)-0H) ведет к более резким изменениям:

значительному снижению количества бренstedовских центров и росту содержания льюисовских центров (рисунок 11б); при этом интенсивность полосы при 3745 см^{-1} , соответствующей силанольным группам (рисунок 11а), резко возрастает. Наблюдаемые изменения в кислотных свойствах в ходе гидротермальной обработки связаны с разрушением структуры цеолита (рисунок 7), для которого характерна бренstedовская кислотность, и ростом мезопористой фазы (рисунок 9б), характеризующейся льюисовской кислотностью.

Изменение соотношения В/Л зависит от концентрации щелочи в реакционной смеси. Для серии образцов RM1 (щёлочь/цеолит = 3 ммоль/г) соотношение В/Л практически не меняется в ходе рекристаллизации, и основной вклад в кислотность дают бренstedовские центры (рисунок 12). В случае серии RM2 (щёлочь/цеолит = 5 ммоль/г) вклад бренstedовских центров значительно снижается и растёт вклад льюисовских центров. А для серии RM3 (щёлочь/цеолит = 10 ммоль/г) наблюдаются в основном льюисовские центры. Полученные данные хорошо согласуются со структурными и текстурными характеристиками образцов.

На рисунке 13 приведены кривые ТПД NH_3 для 3-х серий образцов. Исходный морденит имеет типичный для цеолитов профиль ТПД NH_3 , характеризующийся двумя максимумами при 450 К и 750 К. Низкотемпературный максимум соответствует слабым кислотным центрам, а высокотемпературный максимум характеризует сильные кислотные центры цеолита.

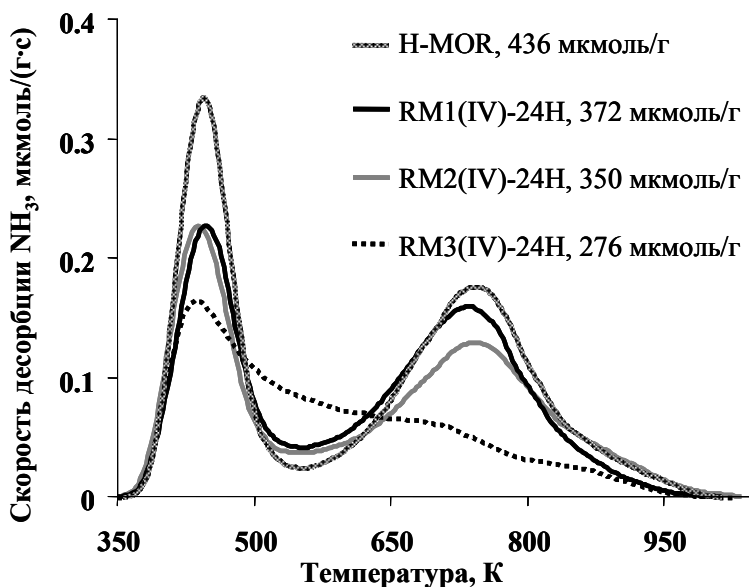


Рисунок 13 – Кривые ТПД NH_3 исходного морденита и конечных продуктов рекристаллизации

Сравнение кислотности микро-мезопористых материалов разного типа (рисунок 13) показало, что кислотные свойства мезоструктурированных материалов (RM1) практически не отличаются от исходного морденита. Для

микро-мезопористого нанокompозита (RM2) значительно снижается доля сильных кислотных центров, а спектр кислотности мезопористого материала с цеолитными фрагментами (RM3) близок к спектру кислотности материала MCM-41.

Доступность брэнстедовских кислотных центров в продуктах рекристаллизации определяли по ИК-спектрам адсорбированного 2,4,6-ТМП, являющегося оптимальным зондом для морденита. В исходном мордените вклад В-центров, взаимодействующих с молекулой-зондом, был не более 60%. В случае мезоструктурированного морденита (RM1) количество доступных центров увеличивалось более чем на 20%. А для микро-мезопористого нанокompозита (RM2) и мезопористого материала с цеолитными фрагментами (RM3) были доступны все кислотные центры.

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

5. Закономерности каталитического действия микро-мезопористых материалов на основе морденита

Для исследования влияния рекристаллизации на каталитические свойства морденита были выбраны две модельные реакции: 1) олигомеризация бутенов, требующая сильных брэнстедовских центров, и 2) конверсия ацетона в изобутилен, проходящая как на брэнстедовских, так и на льюисовских центрах. Реакцию олигомеризации бутенов изучали на катализаторах серии RM1, имеющих высокую брэнстедовскую кислотность (рисунок 13), а конверсию ацетона исследовали на катализаторах серии RM3, характеризующихся высоким вкладом центров Льюиса.

5.1. Олигомеризация бутенов

На рисунке 14 приведена схема процесса олигомеризации бутенов на цеолитных катализаторах. Как видно из схемы, основными продуктами олигомеризации на цеолитах являются олефины C_8 и C_{12} , при этом реакция сопровождается крекингом и ароматизацией олигомеров.

Исходный морденит показывает высокую начальную конверсию олигомеризации бутенов

(рисунок 15а), которая в выбранных условиях реакции достигает 80%. Однако в ходе реакции конверсия резко снижается и после 6 часов работы не превышает 20%. Такое поведение

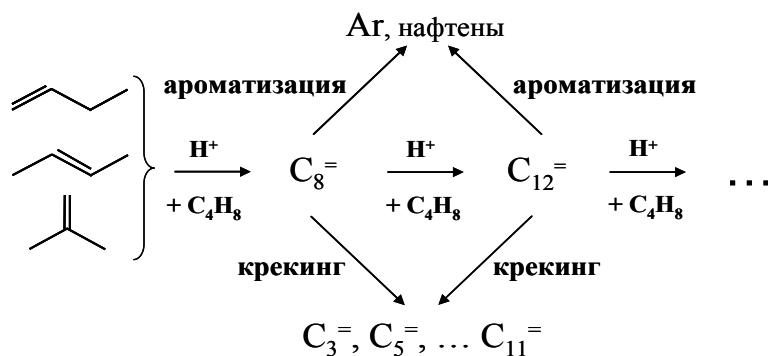


Рисунок 14 – Схема превращения бутенов в процессе олигомеризации

катализатора связано с образованием тяжелых продуктов уплотнения на внешней поверхности цеолитного кристалла, блокировкой его пористой системы этими продуктами и, как следствие, его полной дезактивацией.

Обработка морденита щелочью, СТАВ, а также гидротермальная обработка при pH ~ 12 приводят к некоторому увеличению активности катализатора. Это, по-видимому, связано с созданием мезопор внутри кристалла и увеличением доступности кислотных центров внутри кристалла. Однако стабильность работы катализатора во времени (рисунок 15а) и распределение продуктов реакции (рисунок 15б) не изменяются.

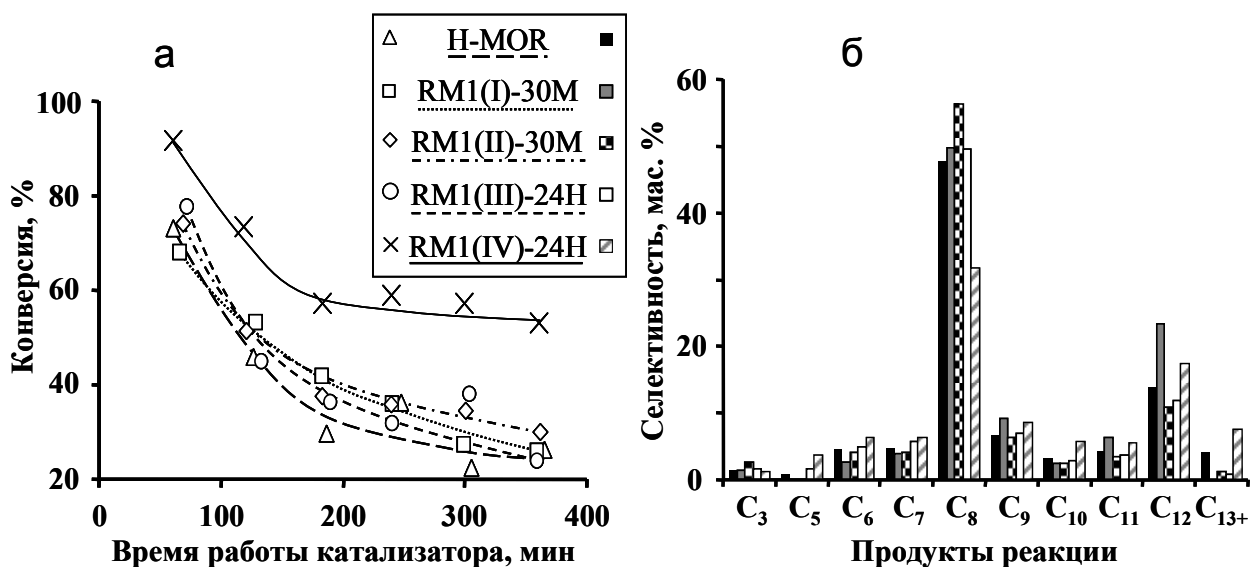


Рисунок 15 – Зависимость конверсии ББФ от времени (а) и распределение продуктов реакции (б) на исходном мордените и образцах серии RM1

Значительные изменения в активности наблюдаются только в случае образца RM1(IV)-24H, полученного в результате гидротермальной обработки при pH ~ 8. В данном случае катализатор работает более стабильно (рисунок 15а), селективность

по олигомерам C_8 несколько снижается и растет вклад продуктов крекинга (рисунок 15б).

Поскольку дезактивацию цеолитных катализаторов олигомеризации, как правило, связывают с блокировкой пор коксовыми отложениями, образующимися на кислотных центрах внешней поверхности кристалла, кислотные свойства внешней поверхности катализаторов были изучены методом ИК-спектроскопии адсорбированного 2,6-ДТБП. Выбор 2,6-ДТБП в качестве молекулы-зонда для кислотных центров внешней поверхности был связан с 2-мя обстоятельствами. Благодаря своим размерам (7,9 Å), 2,6-ДТБП не может проникнуть внутрь пор цеолита и адсорбируется только на внешней поверхности кристалла. Кроме того, благодаря своей геометрии, он не адсорбируется на льюисовских кислотных центрах и является селективным зондом только на бренстедовские центры.

Результаты исследования кислотных свойств образцов серии RM1 показали, что количество активных центров на внешней поверхности не меняется в результате обработки цеолита щелочью, СТАВ, а также после первой гидротермальной обработки. Однако после регулирования pH гидротермальной обработки происходит резкое снижение концентрации центров на внешней поверхности (рисунок 16).

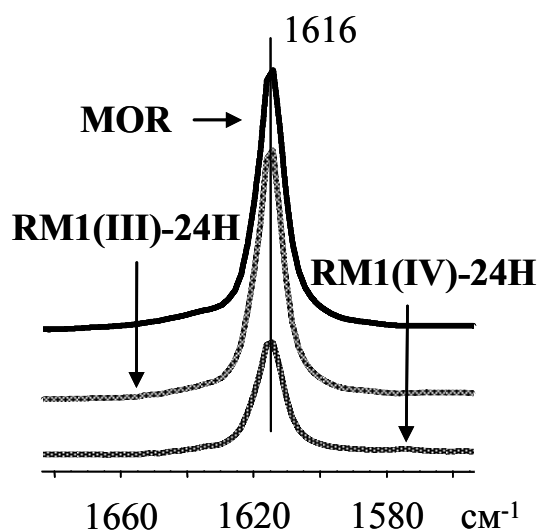


Рисунок 16 – ИК-спектры адсорбированного 2,6-ДТБП на исходном мордените и образцах серии RM1

Этот результат, по-видимому, связан с наращиванием слоя мезопористого материала на внешней поверхности кристалла. Наличие такого слоя подтверждается микроснимками ПЭМ (рисунок 9б). Наращивание мезопористого слоя может препятствовать образованию тяжелых продуктов уплотнения на внешней поверхности кристалла, что способствует снижению дезактивации катализатора и обуславливает протекание реакции внутри пор катализатора. Последнее обстоятельство объясняет снижение содержания олигомеров и увеличение вклада продуктов крекинга в продуктах реакции (рисунок 15б).

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

5.2. Синтез изобутилена из ацетона

На рисунке 17 приведена упрощенная схема получения изобутилена из ацетона, включающая конденсацию ацетона и разложение диацетонового спирта с образованием изобутилена и

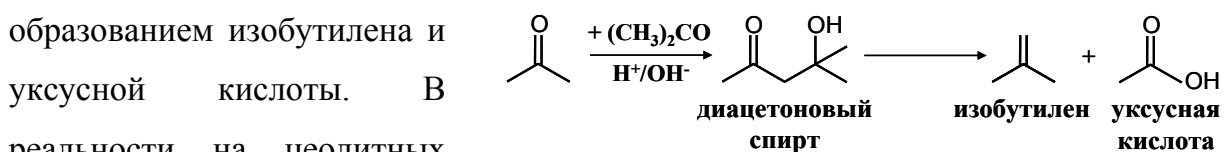


Рисунок 17 – Схема превращения ацетона в изобутилен осложняется большим количеством побочных реакций: дегидратацией диацетонового спирта, конденсацией ацетона с промежуточными продуктами, циклизацией и ароматизацией продуктов конденсации, а также декарбосилированием уксусной кислоты. Известно, что конденсация ацетона может проходить как на кислотных, так и на основных центрах, тогда как разложение диацетонового спирта требует кислотных центров. Для введения в катализаторы слабой основной функции все образцы серии RM3 были модифицированы нанесением оксида магния в количестве 3 мас. %. Данный модификатор, согласно литературным данным, способствует более стабильной работе катализаторов.

Исследование каталитических свойств исходного Mg/H-MOR катализатора показало, что конверсия ацетона в выбранных условиях реакции не превышает 20% (рисунок 18). Селективность по изобутилену составляет 53 мол. %, что соответствует 80% от теоретически возможного выхода. Помимо изобутилена в ходе реакции образуются уксусная кислота, метан и углекислый газ, а также побочные продукты реакции – алифатические (C₄, C₅) и ароматические углеводороды и их производные состава C₆-C₁₃, включающие толуол, ксилолы и мезитилен.

Обработка цеолита щелочью (Mg/HRM3(I)) и СТАВ (Mg/HRM3(II)) способствует увеличению начальной конверсии ацетона в 1,5 – 2 раза. Это связано

с образованием транспортных мезопор в цеолитных кристаллах и с увеличением доступности кислотных центров внутри кристалла. Последующие гидротермальные обработки, приводящие к образованию мезопористых материалов с цеолитными фрагментами (Mg/HRM3(III)-24H и Mg/HRM3(IV)-24H), дают еще больший эффект: начальная конверсия ацетона увеличивается до 47%, при этом вторая гидротермальная обработка (Mg/RM3(IV)-24H) способствует более стабильной работе катализатора. Селективность по изобутилену также увеличивается в результате рекристаллизации и достигает 67 мол. %, что соответствует максимально возможному теоретическому выходу данного продукта реакции.

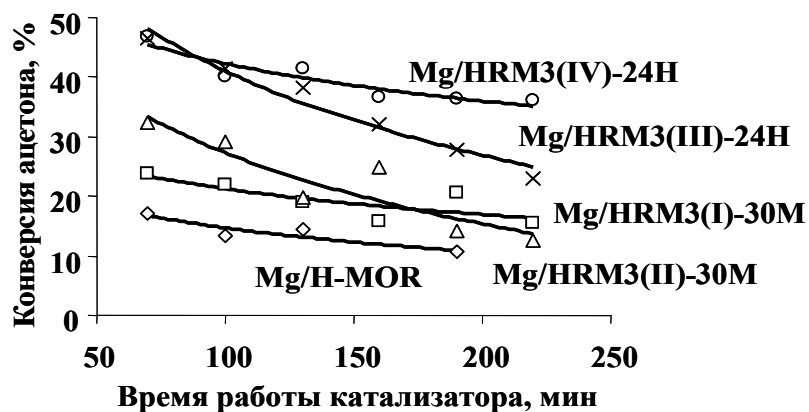


Рисунок 18 – Зависимость конверсии ацетона от времени реакции на Mg-содержащих катализаторах серии RM3

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

6. Основные результаты и выводы

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

- образующихся в ходе десилилирования вокруг мицелл; 4) образование мезопористой фазы внутри и на поверхности кристаллитов.
2. Установлено, что путем регулирования степени рекристаллизации можно получить три типа микро-мезопористых материалов:
1) мезоструктурированные цеолиты, 2) микро-мезопористые нанокомпозиты, 3) мезопористые материалы с цеолитными фрагментами; основными факторами, определяющими тип материала, являются концентрация щелочи на начальных стадиях рекристаллизации и pH гидротермальной обработки на заключительном этапе рекристаллизации.
 3. Показано, что увеличение степени рекристаллизации приводит к изменению природы кислотных центров: мезопористые цеолиты содержат в основном брэнстедовские кислотные центры; при переходе к микро-мезопористым нанокомпозитам и мезопористым материалам с цеолитными фрагментами концентрация брэнстедовских центров снижается и увеличивается вклад центров Льюиса, при этом общее содержание и сила центров падают.
 4. Предложена методика, позволяющая увеличить время стабильной работы морденита в процессе олигомеризации бутенов, основанная на ступенчатой рекристаллизации в слабощелочном растворе в присутствии бромида цетилтриметиламмония; показано, что устойчивость полученного по этой методике катализатора к дезактивации связана с наращиванием тонкого мезопористого слоя на поверхности цеолитного кристалла.
 5. Предложен катализатор синтеза изобутилена из ацетона на основе микро-мезопористого морденита с глубокой степенью рекристаллизации, обеспечивающий конверсию ацетона 47% и селективность по изобутилену 67 мол. %.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

- 1) Ivanova, I.I. Mechanistic study of zeolites recrystallization into micro-mesoporous materials / I.I. Ivanova, I.A. Kasyanov, A.A. Maerle, V.I. Zaikovskii // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – V.189. – P. 163-172.
- 2) Kasyanov, I.A. Towards understanding of the mechanism of stepwise zeolite recrystallization into micro/mesoporous materials / I.A. Kasyanov, A.A. Maerle, I.I. Ivanova, V.I. Zaikovskii // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V.2. – P. 16978-16988.

- 3) Иванова И.И. Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза / И.И. Иванова, Е.Е. Князева, А.А. Маерле, И.А. Касьянов // Кинетика и катализ. – 2015. – №4. – С. 556-568.
- 4) Колягин Ю.Г., Касьянов И.А., Князева Е.Е., Каснерик В.И, Иванова И.И. Метод исследования механизмов синтеза цеолитных материалов на основе твёрдотельной спектроскопии ЯМР *in situ* // Тезисы докладов 6-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». – Россия, г. Звенигород. – 14-16 июня 2011 г. – С. 233-234.
- 5) Касьянов И.А., Иванов А.О., Колягин Ю.Г. Исследование механизмов синтеза цеолитов и цеолитоподобных материалов // Сборник аннотаций работ IX Курчатовской молодежной научной школы. – Россия, г. Москва. – 22-25 ноября 2011 г. – С. 226.
- 6) Касьянов И.А. Метод исследования гидротермального синтеза гетерогенных катализаторов в режиме реального времени // Сборник аннотаций работ X Курчатовской молодежной научной школы. – Россия, г. Москва. – 23-26 октября 2012 г. – С. 73.
- 7) Kasyanov I.A., Maerle A.A., Rodionova L.I., Ivanova I.I. Mechanistic study of mordenite recrystallization into micro/mesoporous material // Proceedings of Industrial Panel and Recent Research Reports, 17th International Zeolite Conference. – Russia, Moscow. – 7-12 July 2013. – P. 29.
- 8) Касьянов И.А., Маерле А.А., Родионова Л.И., Добрякова И.В. Исследование структурообразования микро-мезопористого материала на основе цеолита MOR // Тезисы докладов XXXI Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – Россия, Московская обл., панс. Берёзки. – 18-21 ноября 2013 г. – С. 18.
- 9) Мальцева А.А., Касьянов И.А. Формирование мезоструктурированного цеолита MOR в ходе рекристаллизации в гидротермальных условиях // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014» / Отв. ред. А.И. Андреев, Е.А. Антипов, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2014. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
- 10) Kasyanov I.A., Maerle A.A., Ivanova I.I. Towards understanding of the mechanism of zeolites recrystallization into micro/mesoporous materials // Book of Abstracts, 6th FEZA Conference. – Germany, Leipzig. – 8-11 September 2014. – P. 329.
- 11) Иванова И.И., Князева Е.Е., Маерле А.А., Касьянов И.А. Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза // Сборник тезисов II Российского конгресса по катализу «Роскатализ». – Россия, г. Самара. – 2-5 октября 2014 г. – Т. 1. – С. 22.
- 12) Касьянов И.А. Синтез и физико-химические свойства катализаторов на основе цеолитов с комбинированной микро-мезопористой структурой // Сборник аннотаций работ XII Курчатовской молодежной научной школы. – Россия, г. Москва. – 28-31 октября 2014 г. – С. 63.
- 13) Касьянов И.А., Иванова И.И. Закономерности формирования и каталитического действия микро-мезопористых материалов на основе цеолита MOR // VII Всероссийская цеолитная конференция. Тезисы докладов. – Россия, г. Звенигород. – 16-18 июня 2015 г. – С.95-96.

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

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

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