

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Бок Татьяна Олеговна**

**Влияние механизма кристаллизации цеолита структурного  
типа ВЕА на его физико-химические и каталитические  
свойства в синтезе кумола**

1.4.4 – Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

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

МОСКВА – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	11
1.1. Цеолит со структурой ВЕА: синтез и свойства .....	11
1.1.1. Структура цеолита ВЕА .....	11
1.1.2. Основные методы синтеза цеолитов ВЕА .....	13
1.1.2.1. Гидротермальная кристаллизация (ГТК) .....	13
1.1.2.2. Парофазная кристаллизация (ПФК) .....	17
1.1.2.3. Синтез цеолитов ВЕА в присутствии затравки .....	23
1.1.3. Свойства цеолитов ВЕА .....	28
1.1.3.1. Адсорбционные свойства цеолитов ВЕА .....	28
1.1.3.2. Каталитические свойства цеолитов ВЕА .....	29
1.1.3.3. Алкилирование бензола пропиленом на цеолитах .....	30
1.1.3.3.1. Сравнение цеолитов различных структурных типов .....	32
1.1.3.3.2. Алкилирование бензола пропиленом на цеолитах ВЕА .....	36
1.2. Механизмы синтеза цеолитов .....	40
1.2.1. Основные точки зрения на механизмы кристаллизации .....	40
1.2.2. Роль затравки в синтезе цеолитов и механизм ее действия .....	49
1.2.3. Методы исследования механизмов кристаллизации цеолитов .....	52
1.2.4. Спектроскопия ЯМР <i>in situ</i> в исследовании синтеза цеолитов .....	54
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	60
2.1. Исходные реагенты и реактивы .....	60
2.2. Гидротермальная кристаллизация цеолитов ВЕА .....	61
2.3. Парофазная кристаллизация цеолитов ВЕА .....	62
2.4. Постсинтетическая подготовка образцов .....	63
2.5. Грануляция порошкообразных образцов .....	64
2.6. Физико-химические методы исследования образцов .....	65
2.7. Методика проведения ЯМР <i>in situ</i> экспериментов .....	69
2.8. Каталитические эксперименты .....	70
2.8.1. Выбор условий для сравнения активности катализаторов .....	72
2.9. Хроматографический анализ продуктов реакции .....	72
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	75

3.1. Гидротермальная кристаллизация цеолита ВЕА.....	75
3.1.1. Выбор условий синтеза.....	75
3.1.1.1. Выбор состава РС.....	75
3.1.1.2. Выбор исходных реагентов и способа синтеза.....	82
3.1.2. Исследование механизма кристаллизации цеолита ВЕА с помощью подхода <i>ex situ</i> .....	89
3.1.3. Исследование механизма кристаллизации цеолита ВЕА методом спектроскопии ЯМР <i>in situ</i> .....	94
3.1.4. Механизмы гидротермальной кристаллизации цеолита ВЕА.....	100
3.1.5. Влияние механизма синтеза на физико-химические свойства цеолитов ВЕА.....	102
3.1.6. Влияние механизма синтеза на каталитические свойства цеолитов ВЕА.....	109
3.2. Переход к парофазной кристаллизации.....	112
3.3. Парофазная кристаллизация цеолита ВЕА.....	115
3.3.1. Парофазная кристаллизация в присутствии зародышей.....	115
3.3.2. Парофазная кристаллизация в отсутствие зародышей.....	125
3.4. Сравнение ГТК и ПФК.....	130
3.5. Катализаторы на основе цеолита ВЕА в процессе синтеза кумола.....	136
3.5.1. Выбор типа и содержания связующего вещества.....	137
3.5.2. Приготовление катализаторов на основе цеолита ВЕА.....	144
3.5.3. Алкилирование бензола пропиленом на гранулированных цеолитах ВЕА..	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	149
Список используемых сокращений и условных обозначений.....	152
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	153

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Ключевая роль цеолитных катализаторов в процессах нефтеперерабатывающей промышленности, газо- и нефтехимии, а также органического синтеза в значительной мере стимулировала создание новых высокоэффективных каталитических систем на их основе. Однако дальнейший прогресс в этой области существенно затруднен из-за отсутствия детальных сведений о механизме синтеза этих материалов, и о влиянии механизма синтеза цеолитов на их физико-химические и каталитические свойства, а, также из-за отсутствия методов направленного регулирования этих свойств в ходе синтеза. Все это в полной мере обуславливает актуальность данной работы, направленной на исследование механизма синтеза цеолита структурного типа ВЕА и поиск путей направленного регулирования его физико-химических и каталитических свойств.

Цеолит со структурой ВЕА является одним из самых востребованных цеолитных катализаторов, обладает развитой системой пор с диаметром  $0,76 \times 0,64$  нм и  $0,55 \times 0,55$  нм, высокой термической устойчивостью и значительной кислотностью. Благодаря этим свойствам он находит широкое применение в качестве катализатора в различных процессах, особое значение среди которых имеет процесс синтеза кумола. Несмотря на большое число работ, посвященных синтезу цеолита со структурой ВЕА, вопросы о механизме формирования его кристаллической структуры в ходе гидротермального синтеза до настоящего времени остаются предметом дискуссии. В научной литературе рассматриваются два основных альтернативных механизма: жидкофазный и твердофазный. Жидкофазный механизм кристаллизации предполагает, что образование зародышей цеолита происходит в жидкой фазе, а рост кристаллов идет при активном участии реагентов раствора. Согласно этому механизму, аморфная твердая фаза (если присутствует) служит лишь источником реагентов и участвует в процессе массопереноса на растущие цеолитные кристаллы. Твердофазный механизм предполагает, что формирование кристаллической структуры цеолита происходит путем реорганизации аморфной твердой фазы или гидрогеля, образующихся на начальной стадии синтеза. При таком подходе образование зародышей происходит в гидрогеле, а кристаллы цеолита образуются посредством твердофазных

превращений. Помимо этих двух альтернативных точек зрения, существует множество других гипотез и предположений. При этом нет информации о влиянии механизма кристаллизации цеолита структурного типа ВЕА на его текстурные, морфологические, кислотные и каталитические свойства. В настоящей работе сделана попытка ответить на поставленные вопросы.

### **Цели и задачи работы**

Целью диссертационной работы являлся поиск рациональных путей регулирования физико-химических и каталитических свойств цеолита со структурой ВЕА на основе фундаментальных исследований механизма его кристаллизации, направленный на создание высокоэффективного катализатора процесса синтеза кумола.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- 1) Исследовать механизмы кристаллизации цеолита со структурой ВЕА, используя комплекс физико-химических методов, сочетающих подходы *in situ* и *ex situ*.
- 2) Определить влияние механизма кристаллизации на текстурные, морфологические и кислотные свойства цеолита структурного типа ВЕА.
- 3) Испытать цеолиты со структурой ВЕА, полученные разными способами, в процессе алкилирования бензола пропиленом и определить физико-химические характеристики цеолита, необходимые для создания высокоэффективного катализатора синтеза кумола.
- 4) Разработать способ синтеза, обеспечивающий высокий выход цеолитов со структурой ВЕА с заданными физико-химическими и каталитическими свойствами.
- 5) Определить оптимальный тип и содержание связующего для приготовления гранулированного катализатора алкилирования бензола пропиленом.
- 6) На основе проведенных исследований разработать способ получения высокоэффективного катализатора процесса алкилирования бензола пропиленом на основе цеолита со структурой ВЕА и определить его эксплуатационные характеристики.

**Объектами исследования** являются кристаллические цеолиты со структурой ВЕА, полученные методами гидротермальной и парофазной кристаллизации.

**Предметом исследования** являются механизмы гидротермальной и парофазной кристаллизации цеолитов со структурой ВЕА и методы направленного регулирования их физико-химических и каталитических свойств в процессе синтеза кумола путем алкилирования бензола пропиленом.

### **Методология и методы исследования**

Для изучения механизма кристаллизации цеолита со структурой ВЕА применяли 2 подхода: *in situ* и *ex situ*. *In situ* исследования проводили непосредственно в ходе синтеза методом спектроскопии ЯМР твердого тела на ядрах  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{23}\text{Na}$  в ЯМР ячейке автоклавного типа. *Ex situ* подход включал изучение структуры, текстуры и морфологии промежуточных продуктов кристаллизации, выделенных на разных этапах синтеза, комплексом физико-химических методов: рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии (ИКС), рентгенофлюоресцентного анализа (РФС), термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ТГ-ДТА), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) и низкотемпературной адсорбции азота. Сочетание этих двух подходов позволило получить наиболее полную информацию о механизме синтеза.

Физико-химические свойства конечных продуктов кристаллизации изучали методами РФА, РФС, ИКС, ТГ-ДТА, СЭМ, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота, а также методами термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ), ИКС адсорбированных молекул – зондов (пиридина, 2,6–дитретбутил-4-метилпиридина), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ртутной порометрии. Каталитические свойства цеолитов со структурой ВЕА исследовали в процессе алкилирования бензола пропиленом на каталитической установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора.

### **Научная новизна**

Впервые для исследования механизма синтеза цеолита со структурой ВЕА применен метод спектроскопии ЯМР твердого тела *in situ*. Показано, что метод дает уникальную информацию о динамике атомных ядер, входящих в состав реагентов, продуктов и интермедиатов, непосредственно в ходе гидротермального синтеза и открывает новые возможности для установления молекулярного механизма всех стадий синтеза, включая стадии гелеобразования, зарождения и роста цеолитных

кристаллов. Применение этого метода наряду с традиционным *ex situ* подходом позволило получить детальную информацию о кристаллизации цеолита со структурой ВЕА по жидкофазному и твердофазному механизмам, установить влияние механизма синтеза на физико-химические и каталитические свойства продукта и заключить, что для получения высокоэффективных катализаторов синтеза кумола на основе цеолита со структурой ВЕА предпочтителен твердофазный механизм кристаллизации.

Предложен новый способ парофазной кристаллизации в отсутствие кристаллической затравки, позволяющий получить иерархические цеолиты структурного типа ВЕА с большим вкладом транспортных мезопор, равномерным распределением алюминия по кристаллу и высокой кислотностью. Полученный цеолит проявил высокую каталитическую активность и стабильность в процессе алкилирования бензола пропиленом. Найден оптимальный тип и содержание связующего компонента для приготовления гранулированного катализатора. На основании полученных данных разработан высокоэффективный катализатор синтеза кумола на основе иерархического цеолита со структурой ВЕА, гранулированного с гидроксидом алюминия в качестве связующего.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что полученные экспериментальные данные о механизмах формирования цеолита со структурой ВЕА в ходе гидротермальной и парофазной кристаллизации могут быть использованы для создания научных основ получения цеолита структурного типа ВЕА с необходимыми свойствами.

Практическая значимость полученных результатов обусловлена тем, что в работе предложена методика приготовления высокоэффективного катализатора на основе цеолита со структурой ВЕА, обеспечивающего выход продуктов алкилирования 99,4 мас.% и селективность по кумолу 91,2 мас.% при конверсии пропилена 100 %.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Кристаллизация цеолита со структурой ВЕА по жидкофазному механизму сопровождается образованием поликристаллов с неоднородным распределением Al и сравнительно низкой кислотностью.

2. Кристаллизация цеолита со структурой ВЕА по твердофазному механизму приводит к образованию агрегатов нанокристаллитов с иерархической пористой структурой и равномерным распределением Al.
3. В процессе алкилирования бензола пропиленом наиболее эффективны иерархические цеолиты со структурой ВЕА с равномерным распределением алюминия по кристаллу и высокой кислотностью.
4. Катализатор синтеза кумола на основе иерархического цеолита со структурой ВЕА обеспечивает выход продуктов алкилирования 99 мас.% при стабильной работе в течение 30 часов.

### **Степень достоверности**

Достоверность результатов работы обусловлена тщательной подготовкой экспериментов и отработкой методик их проведения, применением комплекса современных физико-химических методов исследования, а также сравнением полученных результатов с литературными данными. Результаты работы выносились на открытое обсуждение в научном сообществе и опубликованы в рецензируемых российских и международных периодических изданиях.

### **Апробация результатов работы**

Основные результаты работы докладывались на российских и международных научных конференциях: Международные молодежные научные форумы «ЛОМОНОСОВ» (Россия, Москва, 2016, 2017, 2019, 2020); VII, VIII и IX Всероссийские цеолитные конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Россия, Звенигород, 2015), (Россия, Уфа, 2018), (Россия, Грозный, 2021); XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Россия, Звенигород, 2018); Юбилейная научная конференция ИХС РАН - 85 лет (Россия, Москва, 2019); III Школа молодых ученых «Глубокая переработка углеводородного сырья: теоретические и прикладные аспекты» (Россия, Москва, 2019).

### **Публикации**

Основное содержание работы в полной мере изложено в 9 печатных изданиях (общим объемом 18 печатных листов), из них в 8 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных



для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.4.4 – «физическая химия» (химические науки) и 1 патенте РФ.

1. Bok T.O., Onuchin E.D., Zabil'skaya A.V., Konnov S.V., Knyazeva E.E., Panov A.V., Kleimenov A.V., Ivanova I.I. Nanocrystalline zeolites beta: Features of synthesis and properties // *Petroleum chemistry*. – 2016. – V. 56. – № 12. – P. 1160-1167. (JIF 0.991 WoS)

2. Ivanova I.I., Kolyagin Y.G., Kasyanov I.A., Yakimov A.V., Bok T.O., Zarubin D.N. Time-resolved in situ MAS NMR monitoring of the nucleation and growth of zeolite BEA catalysts under hydrothermal conditions // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2017. – V. 56. – № 48. – P. 15344-15347. (JIF 12.257 WoS)

3. Bok T.O., Andriako E.P., Knyazeva E.E., Konnov S.V., Ivanova I.I. Influence of the Binder Type on the Properties of Nanocrystalline Zeolite Beta-Based Catalysts for Benzene Alkylation with Propylene // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – V. 58. – № 10. – P. 833-840. (JIF 0.991 WoS)

4. Bok T.O., Andriako E.P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Influence of Synthesis Conditions on the Crystallization Mechanism and Properties of BEA Zeolite // *Petroleum chemistry*. – 2019. – V. 59. – № 3. – P. 354-361. (JIF 0.991 WoS)

5. Bok T.O., Andriako E.P., Bachurina D.O., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Benzene Alkylation with Propylene in the Presence of Nanocrystalline Zeolites Beta with Different Compositions // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – V. 59. – № 12. – P. 1320-1325. (JIF 0.991 WoS)

6. Bok T.O., Andriako E.P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Engineering of Zeolite BEA Crystal Size and Morphology via Seed-directed Steam Assisted Conversion // *RSC Advances*. – 2020. – V. 10. – P. 38505-38514. (JIF 4.036 WoS)

7. Bok T.O., Andriako E.P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Effect of Binder Content on the Properties of Nanocrystalline Zeolite BEA-based Catalysts // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – V. 61. – № 8. – P. 901-907. (JIF 1.258 WoS)

8. Bok T.O., Andriako E.P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Effect of crystallization mechanism on zeolite BEA textural and acidic properties // *CrystEngComm*. – 2022. – V. 24. – P. 3199-3207. (JIF 3.756 WoS)

Патенты РФ на изобретение:

9. Патент № 2737895 РФ. Способ получения нанокристаллического цеолита ВЕА (варианты) и полученный цеолит ВЕА (варианты) / Е.П. Андриако, Т.О. Бок, Е.Е. Князева, И.И. Иванова // Бюл. – 2020. – № 34. – 22 с.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключался в сборе, систематизации и анализе научной литературы по тематике диссертационной работы, планировании и проведении синтетических исследований, изучении механизмов синтеза цеолита со структурой ВЕА, исследовании физико-химических и каталитических свойств конечных продуктов. Автором обобщены полученные результаты исследований, сформулированы выводы и подготовлены публикации по теме работы, проведена апробация результатов на российских и международных конференциях. В статьях, написанных с соавторами, вклад соискателя был определяющим.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, списка использованных в работе сокращений и условных обозначений, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, содержит 75 рисунков, 42 таблицы. Список цитируемой литературы включает 172 работы.

## 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Цеолит со структурой ВЕА: синтез и свойства

#### 1.1.1. Структура цеолита ВЕА

Широкопористый высококремнистый алюмосиликат с кристаллической структурой ВЕА (далее цеолит ВЕА) был впервые синтезирован в 1967 году Вадлингером [1]. Структура данного цеолита представляет собой трехмерную систему пор, образованную 12-членными каналами (рисунок 1.1).

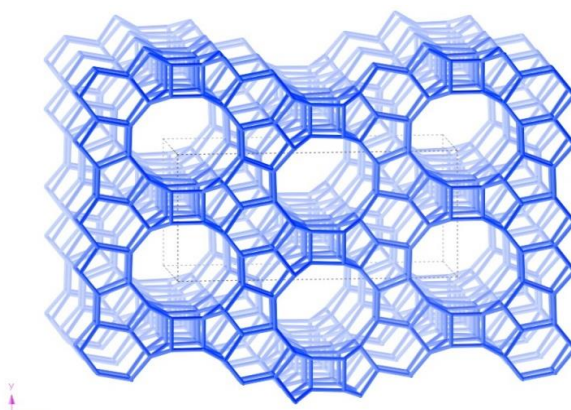


Рисунок 1.1 – Каркас цеолита структурного типа ВЕА

В структуре цеолита ВЕА выделяют вторичный структурный элемент – открыто-разветвленное кольцо 5-2 (рисунок 1.2а). Путем сочленения элементов 5-2 друг с другом, а затем в цепи происходит образование основного элемента структуры цеолита ВЕА – бета-слоя (рисунок 1.2б). Далее путем сочленения бета-слоев сформируется трехмерная система пор. Элементарная ячейка цеолита ВЕА включает 4 бета-слоя по 16 Т-атомов каждый. Таким образом, цеолит структурного типа ВЕА часто описывают следующей формулой, отражающей состав ячейки [2]:  $[\text{Na}_x][\text{Al}_x\text{Si}_{(64-x)}\text{O}_{128}]$ .

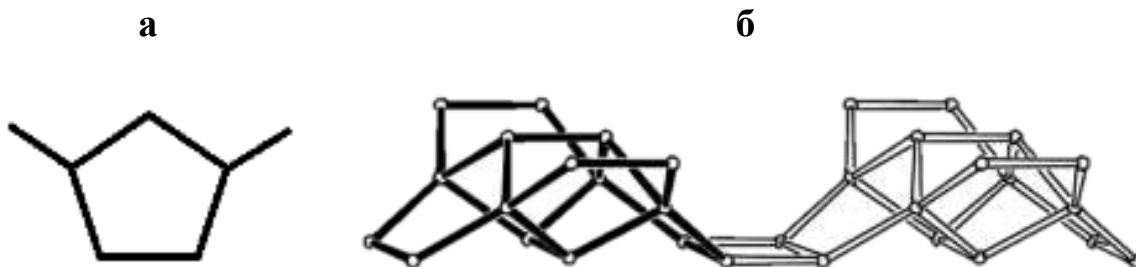


Рисунок 1.2 – Структурные единицы цеолита ВЕА: а – вторичная структурная единица 5-2, б – бета-слой

Структура цеолита ВЕА является весьма неупорядоченной относительно оси  $c$  и представляет собой, главным образом, срастание двух полиморфов: тетрагонального полиморфа А и моноклинного полиморфа В (рисунок 1.3а,б) [3, 4]. Полиморф А, образующий энантиоморфную пару, с симметриями  $P4_122$  и  $P4_322$ , имеет следующие параметры элементарной ячейки:  $a \approx b = 12,7 \text{ \AA}$ ,  $c = 26,5 \text{ \AA}$ ,  $\alpha \approx \beta \approx \gamma = 90^\circ$ . В полиморфе А укладка centrosymmetric бета-слоя происходит либо левосторонним, либо правосторонним образом. Полости расположены спирально вокруг четырехкратной винтовой оси, образуя винтовой канал вдоль оси  $c$  тетрагональной элементарной ячейки либо в правом, либо в левом направлении. Полиморф В, с точечной группой симметрии  $C12/c1$ , имеет параметры ячейки:  $a \approx b = 17,9 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,5 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 115^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . В полиморфе В укладка бета-слоев происходит через повторяющееся чередование право- и левовращающего типа, образуя ахиральную структуру. Высокая плотность дефектов упаковки у цеолита ВЕА возникает из-за того, что последовательные слои могут соединяться как левой, так и правой стороной, и оба способа соединения происходят с практически равной вероятностью.

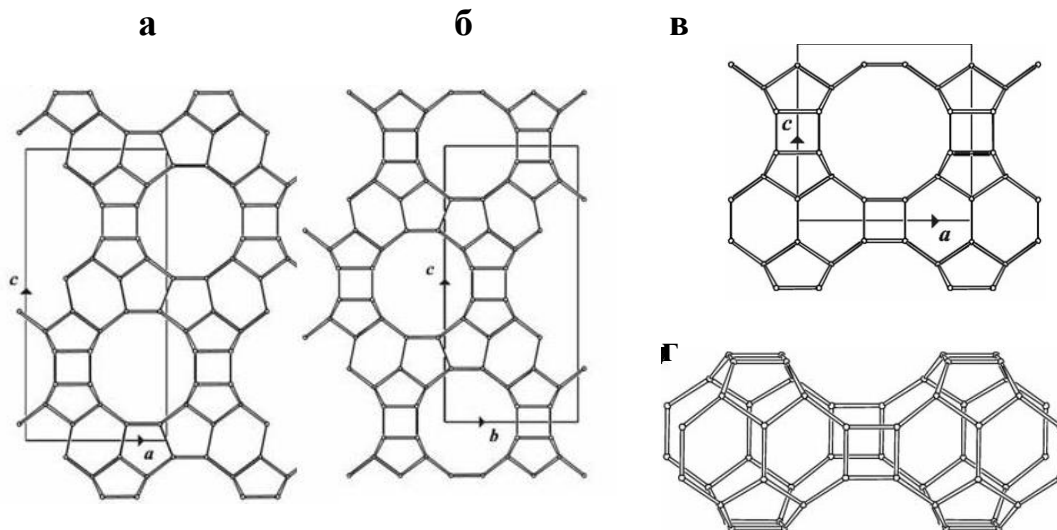


Рисунок 1.3 – Полиморфы цеолита ВЕА: энантиоморфы А (а) и В (б), полиморф С (в) и изображение кубической субъединицы в структуре полиморфа С (г) [3,4]

Кроме полиморфов А и В в структуре цеолита ВЕА также могут присутствовать полиморф С [5] (рисунок 1.3в,г) и другие полиморфы С<sub>II</sub>, D и E [6, 7]. Полиморф С кристаллизуется в пространственной группе  $P4_2/mmc$  и примечателен тем, что содержит в своей структуре кубические вторичные структурные единицы, благодаря

наличию которых данный полиморф имеет прямые широкие каналы  $7,5 \times 6,3$  Å. Полиморф С не обладает трансляциями centrosимметричных бета-слоев ни в направлении *a*, ни в направлении *b*. Укладка двух таких слоев образует полости с двойными четырехчленными кольцами (D4R). Полиморфы D и E также содержат полости D4R, которых нет ни в полиморфах А, В, ни в С<sub>п</sub>.

Структура широкопористого цеолита ВЕА имеет систему пор диаметром  $6,6 \times 6,7$  Å и  $5,5 \times 5,6$  Å, что снижает диффузионные ограничения в катализе, характерные для средне- и узкопористых цеолитов. Кроме того, цеолит ВЕА обладает высокой кислотностью, доступностью кислотных центров, а также высокой термической стабильностью. Благодаря своим уникальным свойствам цеолит ВЕА находит широкое применение в качестве адсорбента и катализатора во многих процессах нефтехимии и органического синтеза.

## **1.1.2. Основные методы синтеза цеолитов ВЕА**

### **1.1.2.1. Гидротермальная кристаллизация (ГТК)**

Классическим способом синтеза цеолитов, в том числе цеолита ВЕА, является гидротермальная кристаллизация (ГТК) при температуре 130-170 °С и соответствующем давлении из алюмосиликатных реакционных смесей (РС), содержащих необходимые компоненты, в том числе темплат – структурообразователь цеолита. В качестве источников кремния могут использоваться аморфные оксиды кремния (различные силикагели, аэросил), тетраэтилортосиликат (ТЭОС), силиказоль (водный раствор коллоидных частиц SiO<sub>2</sub>). В качестве источника алюминия обычно используют алюминат натрия и растворимые соли алюминия.

В качестве органического темплата для получения цеолита ВЕА используют, главным образом, катион тетраэтиламмония в составе гидроксида (ТЕАОН), однако также могут быть использованы его соли, например, тетраэтиламмоний бромид ТЕАВr [8, 9]. Также в литературе имеются работы, в которых в качестве структурообразователя используют другие темплаты и смеси: ТЕАОН-диэтанолламин, ТЕАВr-NH<sub>3</sub>, ТЕАОН-ТЕАВr-триэтанолламин [10]. Далее в литературном обзоре будут рассмотрены только методики синтеза цеолитов ВЕА с использованием ТЕАОН в качестве структурообразующего агента.

Подробное исследование гидротермальной кристаллизации цеолита ВЕА из сильнощелочного раствора, а также влияния различных параметров синтеза на свойства цеолитов ВЕА отражено в работах Переса-Париенте и соавторов [11-14]. Авторами было изучено влияние состава РС и условий синтеза, содержания катионов щелочных металлов в реакционной смеси на скорость кристаллизации цеолита ВЕА, размер и состав цеолитных кристаллов. В таблице 1.1 приведены составы РС, параметры синтеза, а также свойства продуктов кристаллизации. Как видно из таблицы 1.1, цеолиты ВЕА могут быть получены в достаточно широком диапазоне соотношений  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и с использованием различных источников кремния. Температура синтеза при этом варьируется от 100 до 170 °С.

Установлено, что катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , находящиеся в растворе, определяют растворимость аморфного алюмосиликатного геля и регулируют концентрацию алюминия в растворе [13, 14]. Их общее содержание, а также соотношение их молярных долей в реакционной смеси влияет на скорость кристаллизации, средний размер кристаллов и распределение кристаллов по размеру.

Гидротермальная кристаллизация в щелочной среде позволяет получать высококристаллические цеолиты со структурой ВЕА с различным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и достаточно малым размером кристаллов (100-900 нм), обладающих высоко развитой поверхностью (рисунок 1.4).

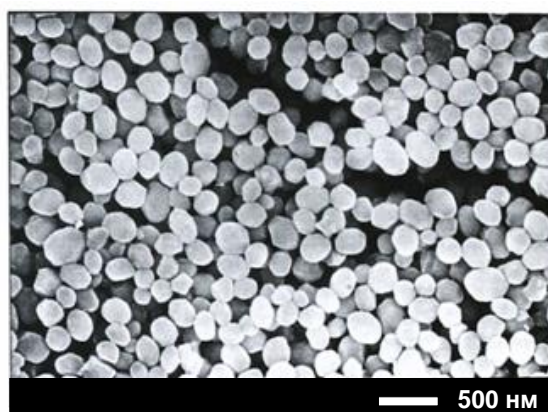


Рисунок 1.4 – Морфология кристаллов цеолита ВЕА, полученного методом ГТК [13]

Таблица 1.1 – Составы реакционных смесей и условия получения цеолитов ВЕА методом ГТК в щелочной среде

Источник	Источник Si	Источник Al	Состав РС, моль/моль					Условия синтеза		Характеристики продукта	
			SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	TEAOH/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	T, °C	t, ч	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль/моль	Размер кристаллов, нм
[11]	ТЭОС	NaAlO <sub>2</sub>	50	0,05	0,18	0,5	12	100	672	22	100-500
			300	0,03	0,02	0,5	12	100	672	66	200-900
			900	0,03	0,02	0,5	12	100	672	86	200-900
[12]	ТЭОС	NaAlO <sub>2</sub>	50	0,04	0,02	0,5	15	135	12-96	27	100-300
			400	0,01	0,03	0,5	15	135	12-96	62	100-400
[13]	Аэросил	NaAlO <sub>2</sub>	50	0,04	0,02	0,5	15	135	24	24	100-300
			400	0,04	0,02	0,5	15	135	24	62	100-400
[15]	Силиказоль	NaAlO <sub>2</sub>	48	0,04	-	0,4	21	150	72	31	600-900
[16]	Силиказоль	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> * 16H <sub>2</sub> O	50	0,15	-	0,6	14	160	48	-	~100
			200	0,15	-	0,6	14	160	48	-	~100
[17]	Силиказоль	Al(i-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	25	0,02	-	0,4	12	100	72	14	~100
			250	0,02	-	0,4	12	100	120	42	<100
[18]	ТЭОС	Al(i-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	25	0,02	-	0,4	12	140	48	14	<100
			500	0,02	-	0,4	12	140	48	71	500
[19]	Силиказоль	NaAlO <sub>2</sub>	50	0,08	-	0,5	16	170	24	32	50-100

Кроме рассмотренных методик получения цеолитов ВЕА методом ГТК в щелочной среде, существуют также методики получения цеолита ВЕА методом ГТК во фторидной среде [20, 21]. Синтез микропористых цеолитов в щелочной и фторидной средах существенно различается скоростями зародышеобразования и роста кристаллов. Высокая концентрация алюмосиликатных частиц в щелочной среде, как правило, приводит к высокой скорости зародышеобразования и получению кристаллов размером 0,3-2,0 мкм. Во фторидной среде скорости зародышеобразования и роста кристаллов меньше, и размер кристаллов, как правило, составляет ~10 мкм. В то же время гидротермальной кристаллизацией в щелочной среде сложно получить цеолиты ВЕА с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 100$  (таблица 1.1). Структура ВЕА, состоящая только из кремния, или с высоким отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  может быть получена с применением  $\text{F}^-$  в качестве минерализующего агента, при этом рН реакционной смеси близок к нейтральному.

Приготовление РС для получения цеолитов ВЕА методом ГТК предусматривает использование высокой концентрации темплата ( $\text{TEAON}/\text{SiO}_2=0,4-0,6$ ), которая обеспечивает высокую концентрацию зародышей кристаллизации и способствует поддержанию высокого щелочного рН среды (таблица 1.1). В работе [13] показано, что при отношении  $\text{TEAON}/\text{SiO}_2 < 0,4$  происходит резкое увеличение индукционного периода и общего времени кристаллизации. Также количество темплата в РС влияет на размер и морфологию цеолитных кристаллов. Как показано авторами, при высоком отношении  $\text{TEAON}/\text{SiO}_2 \sim 0,5$  в РС происходит формирование однородных сферических кристаллов 100-300 нм. Снижение отношения  $\text{TEAON}/\text{SiO}_2$  в РС до 0,3 приводит к получению неоднородных сфероподобных кристаллов с широким распределением по размеру (рисунок 1.5).

Стоит также отметить, что метод ГТК характеризуется низкой степенью эффективного использования реагентов в ходе синтеза и низкими выходами кристаллического продукта. Степень вовлечения кремния в структуру цеолита в методе ГТК зависит от соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходном геле и составляет 10-65 мас.% от исходного количества кремния в РС, что подтверждают данные таблицы 1.1. Еще одним недостатком метода ГТК является образование большого количества жидких отходов кристаллизации, приводящих к загрязнению окружающей среды.



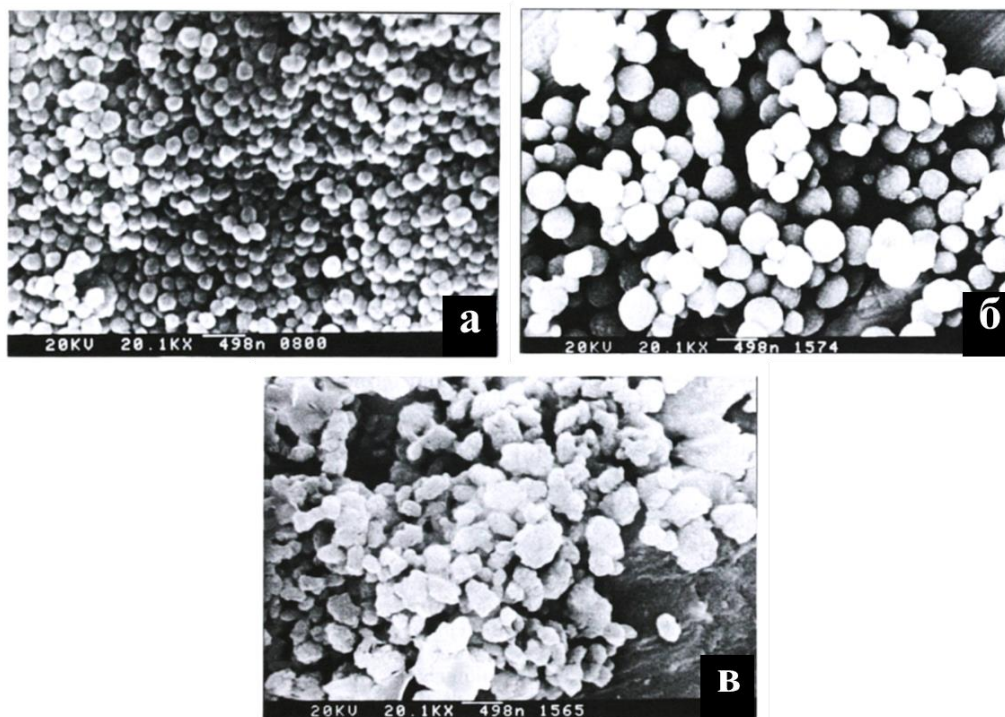


Рисунок 1.5 – Микрофотографии СЭМ цеолитов BEA, полученных методом ГТК из РС с различным отношением TEAON/SiO<sub>2</sub>: а – 0,5; б – 0,4; в – 0,3 [13]

Одним из способов повышения выхода кристаллического продукта, а также снижения концентрации темплата-структурообразователя при приготовлении РС, описанных в литературе, является концентрирование реакционных смесей. В работах Бораде и Кларфилда [22, 23] было показано, что концентрирование РС позволяет снизить количество темплата в исходном геле (TEAON/SiO<sub>2</sub> = 0,17), уменьшить время кристаллизации и увеличить выход цеолита.

Таким образом, метод ГТК в щелочной среде позволяет получать высококристаллические цеолиты со структурой BEA в широком диапазоне отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в продукте и малым размером кристаллов (100-900 нм), однако характеризуется необходимостью использования высоких концентраций структурообразователя (TEAON/SiO<sub>2</sub>=0,4-0,6) и низкими выходами цеолита. Устранить данные недостатки метода ГТК возможно путем концентрирования реакционной смеси.

#### 1.1.2.2. Парофазная кристаллизация (ПФК)

Относительно новым и перспективным способом синтеза цеолитов, в том числе цеолита BEA, является метод парофазной кристаллизации (ПФК) [24-27]. В данном способе высушенный порошок алюмосиликатного геля, содержащий в том

числе темплат-структурообразователь, кристаллизуется в цеолит в парах воды. На рисунке 1.6 схематически изображен автоклав, в котором происходит синтез методом ПФК, где исходный гель расположен в специальной подложке, вода при этом находится на дне автоклава.

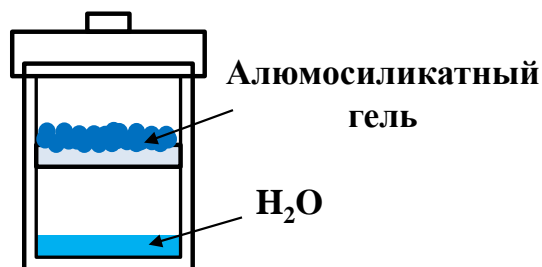


Рисунок 1.6 – Схема устройства автоклава для синтеза цеолита ВЕА методом ПФК

Парофазная кристаллизация в последнее время вызывает все больший интерес у исследователей, так как данный способ синтеза позволяет значительно снизить количество темплата в исходной РС, а также увеличить выход кристаллического цеолита за счет практически полной трансформации аморфного геля в цеолит. Кроме того, метод ПФК характеризуется отсутствием жидких отходов после кристаллизации. В таблице 1.2 представлены литературные данные о составах РС и условиях синтеза цеолитов ВЕА методом ПФК. Метод ПФК можно рассматривать как крайний случай концентрирования РС, при котором мольное отношение  $H_2O/SiO_2=3-6$ .

Кристаллизация цеолитов ВЕА методом ПФК подробно изучена в цикле работ Матсукаты и соавт. [28-33]. Последовательность смешения реагентов при приготовлении геля-прекурсора во всех работах идентична, методика приготовления исходного геля схематично представлена на рисунке 1.7. В практически всех перечисленных работах в качестве источников кремния и алюминия авторы использовали силиказоль и сульфат алюминия, соответственно (таблица 1.2). В некоторых случаях в качестве источника Si использовали ТЭОС или коллоидный диоксид кремния [33]. Согласно представленным в таблице 1.2 данным, метод ПФК позволяет несколько снизить количество используемого темплата ТЕАОН. Указанные выше работы демонстрируют возможность получения цеолитов ВЕА методом ПФК в широком диапазоне отношения  $SiO_2/Al_2O_3=7-\infty$ . Стоит отметить, что в методе ПФК для превращения сухого геля-прекурсора в парах воды в кристаллический продукт требуется, как правило, более высокая температура

синтеза (140-180 °С). Важной особенностью метода ПФК также являются близкие отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходных гелях и продуктах кристаллизации (таблица 1.2).

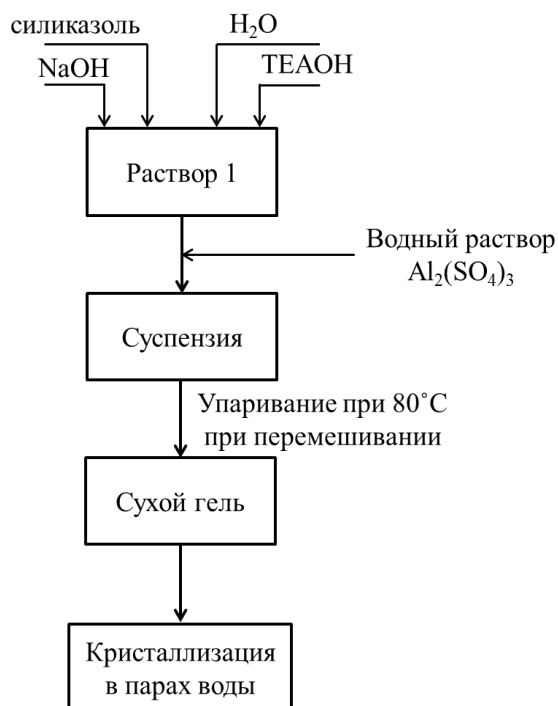


Рисунок 1.7 – Схема методики синтеза цеолита ВЕА методом ПФК в работах [28-32]

В работе [30] показано, что в условиях одинакового состава геля-прекурсора с увеличением отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (от 30 до 730) в исходном геле не только увеличивается время индукционного периода кристаллизации, но также снижается степень кристалличности конечного продукта (рисунок 1.8) и увеличивается размер частиц ВЕА от 100 до 550 нм (рисунок 1.9). Увеличение размера кристаллов при увеличении отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолитах ВЕА, синтезированных методом ПФК, продемонстрировано и в работах [29, 31]. Идентичные закономерности наблюдаются и в методе ГТК [20].

Таблица 1.2 – Составы исходных РС, условия синтеза и характеристики цеолитов ВЕА, полученных методом ПФК

Источник	Источник Si	Источник Al	Состав геля-прекурсора, моль/моль			Условия синтеза		Характеристики продукта	
			SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	TEAOH/SiO <sub>2</sub>	T, °C	t, ч	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль/моль	Размер кристаллов, нм
[28]	Силиказоль	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *16H <sub>2</sub> O	30	0,05	0,37	180	72	30	~1500
			900	0,046	0,37	180	72	-	-
[29]	Силиказоль	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *16H <sub>2</sub> O	30	0,042	0,37	180	3	30	60
[30]			400	0,046	0,37	180	12	398	250
[31]			30-480	0,042	0,25	180	3-20	30-480	100-300
[32]			730	0,096-0,074	0,38	180	12	682-730	400-550
			730	0,096	0,38	140	20	740	300
[33]	ТЭОС	Al(OH) <sub>3</sub>	7	0,098	0,37	100	240	7	-
	Аморфный SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *16H <sub>2</sub> O	∞	0,098	0,44	140	144	∞	-
[34]	Гранулы SiO <sub>2</sub>	Al(i-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	30-20	-	0,59-0,45	150	72-120	22-16	~100
[35]	Гранулы SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *16H <sub>2</sub> O	30	0,025	0,43	150	72	30	150
			44	0,025	0,43	150	72	44	~20
			66	0,025	0,43	150	48	66	20-30

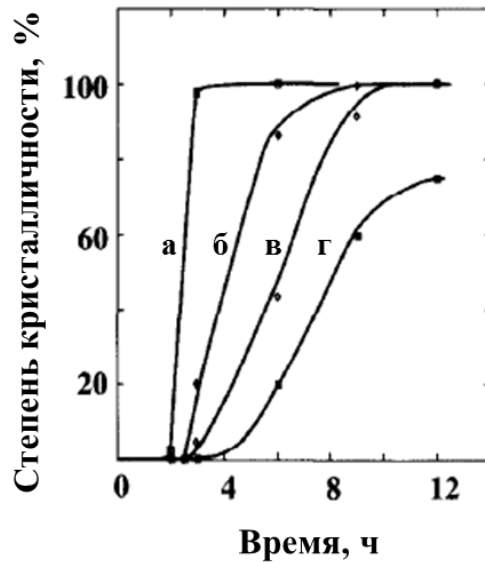


Рисунок 1.8 – Кривые кристаллизации цеолитов ВЕА в методе ПФК при 180 °С с отношениями  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  в исходном геле: а – 30, 0,042; б – 380, 0,042; в – 730, 0,096; г – 730, 0,042, соответственно [30]

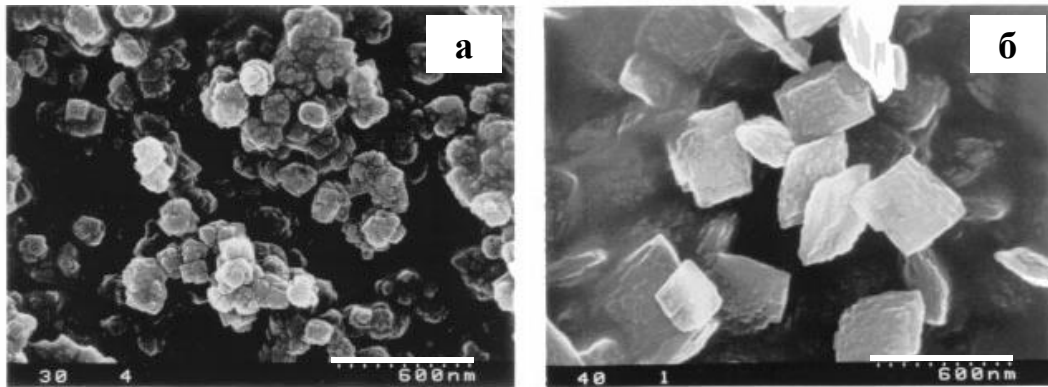


Рисунок 1.9 – Микрофотографии СЭМ синтезированных методом ПФК цеолитов ВЕА с различным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : а – 30; б – 730 [30]

Кроме того, в указанных выше работах продемонстрировано, что для каждого состава геля-прекурсора существует свое минимально необходимое количество натрия в геле, ниже которого кристаллизация не будет протекать или будет образовываться побочная фаза со структурой МТW. Установлено, что для получения цеолитов ВЕА с более высоким соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  требуется более высокое содержание щелочи в геле (таблица 1.2) [29].

Важную роль в синтезе цеолитов ВЕА методом ПФК играет отношение количества воды в автоклаве к количеству сухого геля-прекурсора. Вода, предварительно добавленная на дно автоклава, превращается в пар и затем участвует

в процессе зародышеобразования и роста кристаллов цеолита за счет адсорбции на внешней и внутренней поверхности сухого геля. Показано, что при варьировании количества воды на дне автоклава изменяется степень кристалличности получаемого продукта [30]. Анализ приведенных на рисунке 1.10 дифрактограмм для образцов, полученных парофазной кристаллизацией геля-прекурсора с разным содержанием воды на дне автоклава, демонстрирует, что при отсутствии воды на дне автоклава кристаллизация не протекает. Остаточного количества воды около 10 мас.% в геле-прекурсорке недостаточно для его превращения в кристаллический продукт. Однако кристаллизация также не происходит и при избыточном количестве воды, которое образует непрерывную водную фазу и вызывает разложение темплата [36]. Следовательно, роль водяного пара имеет решающее значение для образования цеолита в методе ПФК. Авторами было установлено оптимальное количество воды для данной РС – 0,5-1 мл на 1,5 г сухого геля.

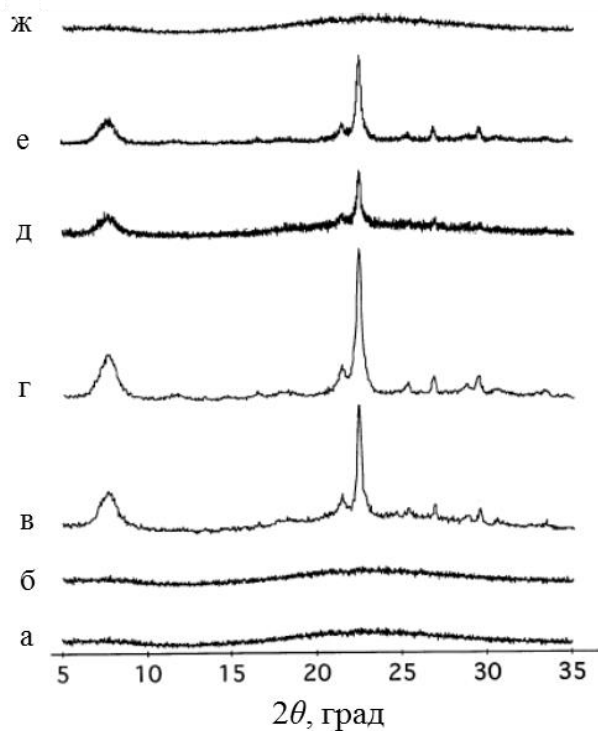


Рисунок 1.10 – Влияние количества воды на дне автоклава в синтезе цеолитов ВЕА методом ПФК. Состав геля-прекурсора (в оксидах): 1,0 SiO<sub>2</sub>: 0,033 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,036 Na<sub>2</sub>O: 0,37 ТЕАОН. Количество сухого геля - 1,5 г. Количество воды в мл: а – 0; б – 0,22; в – 0,5; г – 1,0; д – 1,5; е – 2,0; ж – 2,5 [30]

Одним из преимуществ метода ПФК также является возможность получения иерархических цеолитов ВЕА, содержащих в структуре не только микропоры, но и мезо- и макропоры [34, 35]. Так, например, в работе [35] методом ПФК были получены иерархические цеолиты ВЕА с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$  в виде агрегатов размером 100-200 нм, представляющих сростки нанокристаллитов 20-30 нм (рисунок 1.11). За счет неупорядоченного срастания нанокристаллитов, формирующих агрегаты ВЕА, и сращивания частиц ВЕА в процессе кристаллизации, в частицах и между ними образуются пустоты – транспортные (мезо- и макро-) поры в цеолите.

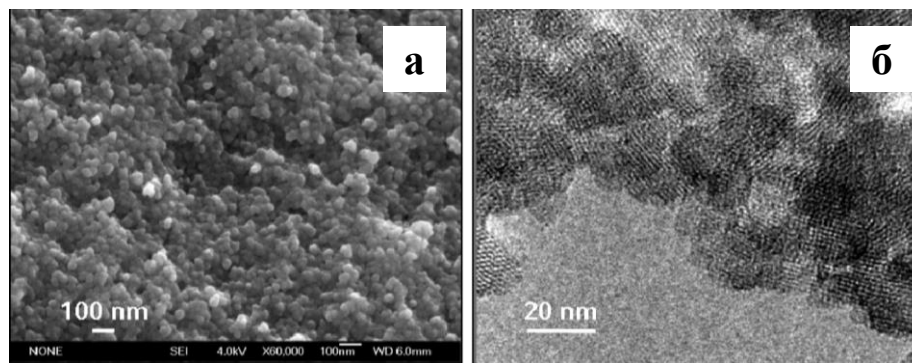


Рисунок 1.11 – Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) синтезированного методом ПФК иерархического цеолита ВЕА с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$  [35]

Таким образом, метод ПФК позволяет снизить количество темплата (ТЕАОН/ $\text{SiO}_2 = 0,25-0,37$ ) в исходной РС по сравнению с методом ГТК, повысить степени вовлечения реагентов в ходе синтеза, получить иерархические цеолиты ВЕА с малым размером кристаллов в широком диапазоне отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7-\infty$  без добавления затравочных кристаллов. Дальнейшее уменьшение содержания темплата в геле возможно только при добавлении затравки.

### 1.1.2.3. Синтез цеолитов ВЕА в присутствии затравки

Одним из факторов, влияющих на синтез цеолитов, является добавление затравки в исходную реакционную смесь. Чаще всего в качестве затравки используют предварительно синтезированные цеолитные кристаллы. Важными преимуществами использования затравки являются увеличение скорости кристаллизации, а также снижение количества структурообразователя в РС или возможность проведения синтеза цеолита без использования темплата.

В литературе встречаются работы, в которых продемонстрирована возможность получения цеолитов ВЕА методом ГТК без использования темплата в присутствии затравочных кристаллов [37-45]. В таблице 1.3 представлены составы РС и условия бестемплатного синтеза цеолитов ВЕА методом ГТК в присутствии кристаллической затравки, а также характеристики продуктов синтеза. Методика бестемплатного синтеза в методе ГТК, описанная в указанных выше работах, схожа и схематически изображена на рисунке 1.12. Отличие в приготовлении РС для синтеза наблюдается в работе [39], где используется другой порядок добавления источников кремния и алюминия.

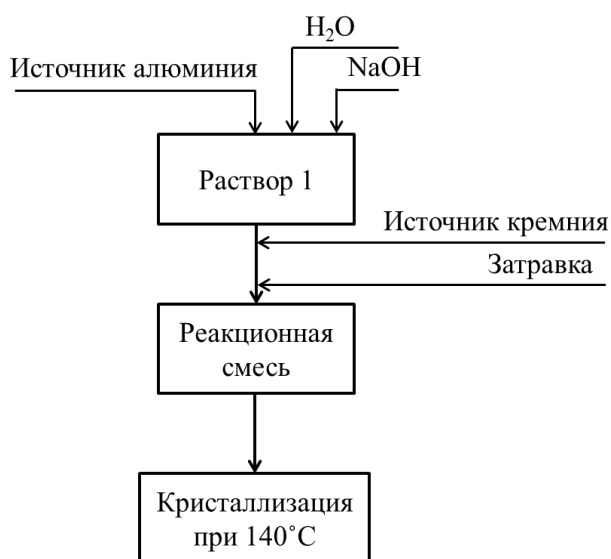


Рисунок 1.12 – Схема методики получения цеолитов ВЕА методом ГТК из РС, не содержащей темплат, в присутствии кристаллической затравки

В работах по получению цеолитов ВЕА бестемплатным методом ГТК было показано, что на свойства продуктов кристаллизации влияют состав исходного  $\text{Na}^+$  - алюмосиликатного геля, химический состав (отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и размер затравочных кристаллов, а также предобработка (прокаливание) и порядок добавления затравки. Анализ приведенных в таблице 1.3 данных показывает, что для получения цеолитов ВЕА без использования темплата практически всегда требуется использование большого количества затравки (10-15 мас.% по отношению к массе  $\text{SiO}_2$  в исходном геле), а также большого количества  $\text{NaOH}$  (мольное отношение  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,25-0,38$ ) для создания достаточно высокой щелочности геля-прекурсора. При использовании меньших количеств затравки (1,4-2,5 мас.%) значительно увеличивается длительность кристаллизации.



Таблица 1.3 – Составы РС и условия бестемплатного синтеза цеолитов ВЕА методом ГТК в присутствии затравки, а также свойства продуктов кристаллизации

Источник	Исходный гель						Затравка		Условия синтеза		Продукт кристаллизации	
	Источник Si	Источник Al	Состав РС, моль/моль			Затравка/ SiO <sub>2</sub> , % мас.						
			SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>		SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Размер кристаллов, нм	T, °C	t, ч	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль/ моль	Размер кристаллов, нм
[37]	Аморфный SiO <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	40	0,25	14	10,0	22-25	60-100	140	17-19	-	100-160
[38]	Силиказоль	Al(i-OPr) <sub>3</sub>	50	0,3	15	2,5	52	50-150	125	144	8-10	400-600
[39]	Аморфный SiO <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	40	0,285	16	10,0	11-∞	100-9000	140	24-120	10-11	100-950
[40]	Аморфный SiO <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	30-100	0,25- 0,35	20-25	10,0	12-24	100-400	140	30-100	10-14	100-600
[41]	Аморфный SiO <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	40	0,33	25	10,0	24	300-500	140	30-40	10	20-300
[42]	Аморфный SiO <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	40	0,36	35-40	10,3	20-23	200-400	140	18,5	10	50-400
[43]	Силиказоль	Al(OH) <sub>3</sub>	20-40	0,3	25	10,0-15,0	26	600-900	140	24-120	10-11	900-1300
[44]	Аморфный SiO <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	40	0,24- 0,38	14-43	1,4	20-40	80-800	120	120	-	300-800

Согласно данным таблицы 1.3, бестемплатным методом ГТК в присутствии кристаллической затравки пока удалось получить лишь обогащенные алюминием цеолиты ВЕА с достаточно узким отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10-14$ . Также стоит отметить, что кристаллы полученных в присутствии кристаллической затравки цеолитов в большинстве случаев имеют бóльший размер, чем используемая затравка (рисунок 1.13). Кроме того, данный способ синтеза цеолитов ВЕА характеризуется низкими выходами кристаллического продукта (10-40 мас.%).

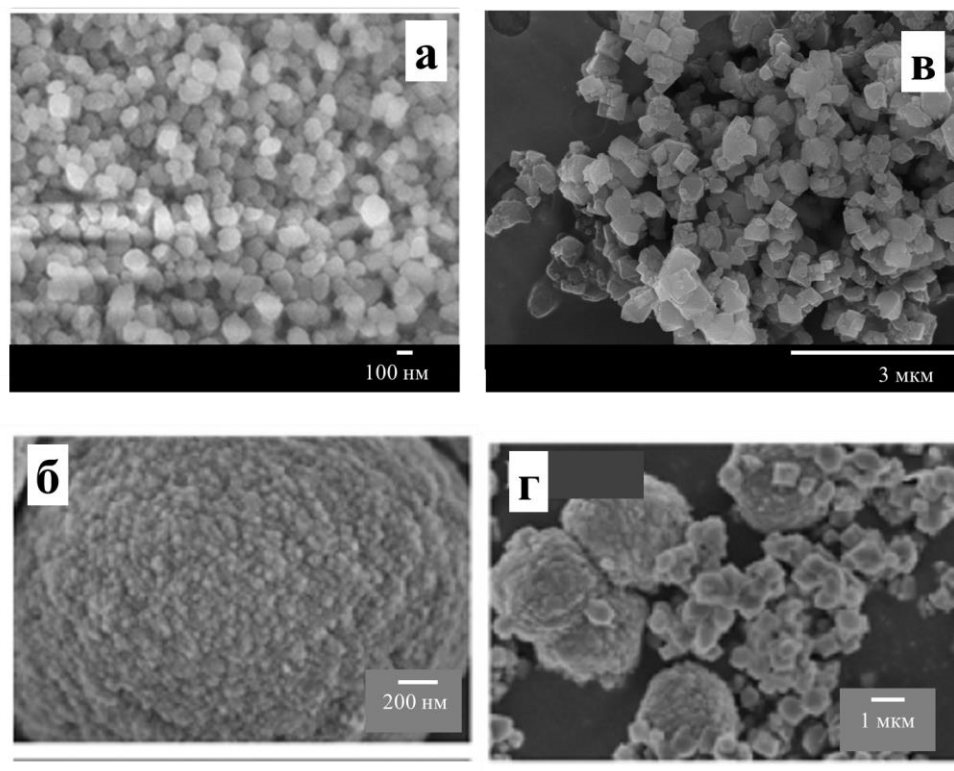


Рисунок 1.13 – Микрофотографии кристаллических затравок: алюмосодержащей (а) и кремнистой (б), а также микрофотографии цеолитов ВЕА, полученных бестемплатным методом ГТК с использованием затравок: алюмосодержащей (в) и кремнистой (г) [39, 44]

Для метода ПФК в литературе продемонстрирована лишь возможность существенно сократить количество темплата в исходном геле при использовании затравки [46, 47]. Интересные данные приведены в работе [46], где сравнивается применение двух типов затравки – синтезированных непрокаленных кристаллов цеолита ВЕА и суспензии маточного раствора, содержащей кристаллический продукт. Синтезированные затравки в количествах 1-5 мас.% добавляли в гели

следующего состава:  $1,0\text{SiO}_2 : x\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,09\text{TEAON} : 4,2\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 0-0,05$ . Синтез проводили в автоклаве при  $120^\circ\text{C}$  в течение 72-168 ч. Авторами показано, что синтез в присутствии затравки позволяет повысить скорость кристаллизации, получить цеолит с более широким диапазоном отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50-\infty$ . Также отмечается, что использование затравки увеличивает выходы кристаллического продукта.

В работе [47] изучено влияние различных синтетических параметров на получение цеолитов ВЕА методом ПФК в присутствии кристаллической затравки из гелей-прекурсоров состава  $1,0 \text{SiO}_2 : 0,023 \text{Al}_2\text{O}_3 : 0,21 \text{Na}_2\text{O} : 0,1 \text{TEAON} : 9,4 \text{H}_2\text{O}$  (источники Si и Al – пирогенный диоксид кремния и сульфат алюминия, соответственно). Было экспериментально установлено, что минимально необходимое количество темплата составляет  $\text{TEAON}/\text{SiO}_2=0,1$ , что в 4 раза меньше, чем в синтезе методом ГТК (таблица. 1.1). Также было показано, что минимально необходимое содержание затравки для получения кристаллического цеолита ВЕА составляет 0,1 мас.% по отношению к  $\text{SiO}_2$ . Продемонстрировано, что в отсутствие затравки образуется цеолит со структурой MOR с низкой степенью кристалличности, при увеличении количества затравки до 1 мас.% повышается степень кристалличности цеолита, при этом дальнейшее увеличение количества затравки не влияет на кристалличность продукта. Также показано, что количество затравки в геле влияет на морфологию и размер цеолитных кристаллов. При увеличении количества затравки от 0,1 до 10 мас.% размер кристаллов ВЕА уменьшается с 1,0 мкм до 100 нм (рисунок 1.14).

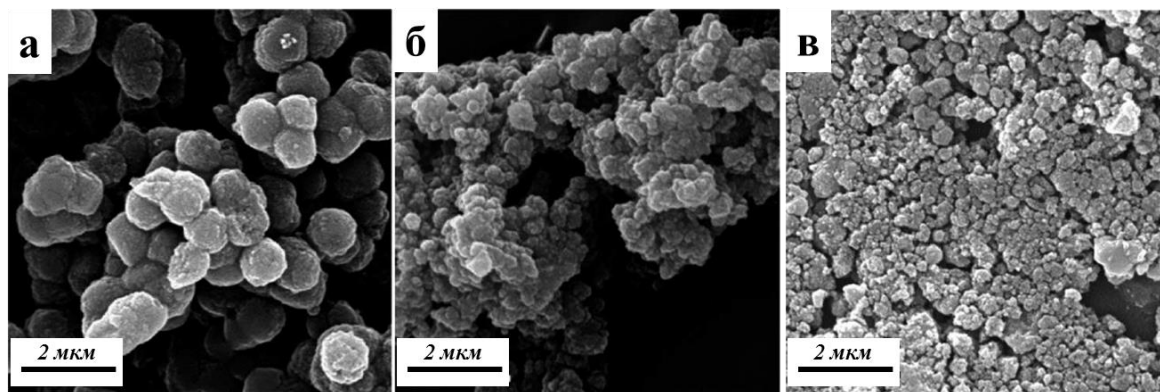


Рисунок 1.14 – Микрофотографии СЭМ продуктов кристаллизации сухого геля с различным содержанием затравки, мас. %: а – 0,1; б – 1; в – 10 [47]

Таким образом, использование кристаллической затравки в синтезе позволяет значительно улучшить технологические параметры получения цеолита ВЕА, такие как время синтеза, выход конечного продукта и существенно снизить количество темплата в РС. При этом синтез становится гораздо более требователен к правильному подбору условий его проведения. Состав затравки и условия ее введения играют в этом ключевую роль. Дальнейшая оптимизация методик синтеза требует детального понимания процессов, протекающих в ходе формирования цеолита ВЕА.

### **1.1.3. Свойства цеолитов ВЕА**

#### **1.1.3.1. Адсорбционные свойства цеолитов ВЕА**

Широкопористые цеолиты ВЕА, имеющие трехмерную систему пор, образованную 12-членными каналами (рисунок 1.1), в зависимости от своего химического состава, а также морфологии и размера кристаллов, находят широкое применение в качестве адсорбента и катализатора в различных областях химии.

Ряд адсорбционных исследований был проведен на данных цеолитах для множества соединений [48-52]. Было показано, что в сравнении с другими цеолитами цеолиты ВЕА способствуют более селективному разделению изомеров  $C_5$ - $C_8$  алканов, в частности эффективно разделяют монозамещенные изомеры от двузамещенных изомеров благодаря синусоидальной системе пор и их селективной адсорбционной способности [48, 49].

В работах [50-52] была изучена адсорбция и возможность разделения газов  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$  на цеолитах ВЕА. Было показано, что цеолиты ВЕА являются хорошими адсорбентами для селективного выделения  $CO_2$  из смеси газов, что демонстрирует потенциальную возможность применения цеолита ВЕА для разделения дымовых газов, а также природного газа, и очистки свалочного газа.

В ряде работ цеолиты ВЕА были использованы в создании композитных мембран на полимерной основе для применения в газоразделении [53-56]. Композитные мембраны из полиэфирсульфона (ПЭС) с добавлением цеолита ВЕА продемонстрировали выраженные характеристики проницаемости с идеальной

селективностью по  $\text{CO}_2$  по сравнению с  $\text{CH}_4$  и более чем в шесть раз выше по сравнению с чистым ПЭС [55].

В ряде работ показано, что обогащенные алюминием цеолиты ВЕА, полученные бестемплатным синтезом, демонстрируют высокую производительность по сравнению с цеолитами ВЕА, полученными классическим способом с использованием темплата, а также другими цеолитами, в различных областях применения: адсорбции  $\text{NO}$  [57], адсорбции  $\text{CO}_2$  [58].

Таким образом, показано, что цеолит ВЕА может применяться в качестве эффективного адсорбента в различных процессах газоразделения.

### 1.1.3.2. Каталитические свойства цеолитов ВЕА

Цеолиты ВЕА находят также широкое применение в качестве катализатора в различных реакциях: ароматического ацилирования и перегруппировки Фриса (перегруппировка сложных эфиров фенолов в ацилфенолы) [59], циклоприсоединении  $\text{CO}_2$  к эпоксидам для получения циклических карбонатов [60], синтезе индола [61], алифатическом алкилировании [62], а также в различных процессах превращения алкилароматических соединений (алкилирование, трансалкилирование, диспропорционирование углеводородов) [63-68].

Разработка бестемплатного синтеза и получение Al-обогащенных цеолитов ВЕА с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8-10$  (т.е. со значительно более высокой концентрацией Al в структуре) [37-45] открывает возможность для новых применений цеолитов со структурным типом ВЕА. Высокая каталитическая активность Al-обогащенных цеолитов ВЕА по сравнению с цеолитами, полученными традиционным способом в присутствии темплата, а также другими цеолитами, была продемонстрирована в кислотно катализируемых реакциях крекинга кумола и n-декана, алкилировании бензола углеводородами, ацилировании анизола уксусным ангидридом по Фриделю–Крафтсу [42, 69-71].

В ряде работ исследовано применение цеолитов ВЕА, содержащих катионы  $\text{TEA}^+$ , в качестве основных катализаторов в реакциях конденсации Кневенагеля [18, 72] благодаря наличию  $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$  дефектов в свежесинтезированных образцах [73, 74]. Продемонстрирована достаточно высокая каталитическая активность синтезированных образцов в данной реакции и возможность применения цеолитов

BEA в качестве катализаторов в других реакциях, катализируемых основными центрами.

В нескольких работах продемонстрирована потенциальная возможность применения цеолитов BEA ввиду их высокой термической стабильности в качестве компонента катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля. Было изучено влияние размера цеолитных кристаллов [75, 76], образование иерархических мезопористых цеолитных кристаллов из мезопористых прекурсоров [77], влияние параметров синтеза, таких как время кристаллизации, температура и состав РС, на кислотные и каталитические свойства цеолитов BEA в этом процессе [19]. Оценка катализаторов в гидрокрекинге вакуумного газойля показала, что текстурные свойства, такие как объем мезопор и эффекты сольватации в цеолитных пустотах, влияют на селективность образования бензина и средних дистиллятов.

Таким образом, цеолиты BEA находят широкое применение в качестве катализаторов различных каталитических реакций и промышленных процессов. Одним из важных процессов применения цеолита BEA является процесс синтеза изопропилбензола (кумола).

### **1.1.3.3. Алкилирование бензола пропиленом на цеолитах**

Изопропилбензол (кумол) является важным интермедиатом в производстве фенола и ацетона. В настоящее время в промышленности кумол преимущественно получают реакцией алкилирования бензола пропиленом на кислотных катализаторах [78]. Кроме фенола, из кумола получают альфа-метилстирол, ацетофенон, дикумил пероксид. Кумол также применяют в качестве растворителя для лаков, красок и эмалей, сырья для производства синтетических каучуков, полимеров и смол. Из фенола, в свою очередь, получают широкий спектр продуктов. Наиболее важные области его применения – производство пластмасс, таких как полистирол, фенолформальдегидные смолы, поликарбонаты и др.

Изучение процесса алкилирования бензола пропиленом представляется важным не только с точки зрения получения фенола и других продуктов. Одним из решений проблемы загрязнения окружающей среды, вызванного нефтехимической промышленностью, является уменьшение содержания ароматических соединений, в

частности бензола, в нефтяных скважинах [79]. Хотя бензол является ценным сырьем для производства основных продуктов в химической и нефтехимической промышленности, его присутствие в бензине необходимо свести к минимуму из-за его известных канцерогенных свойств. Новые правила, установленные Обществом по защите окружающей среды, предусматривают сокращение содержания бензола в бензине до 0,6-0,65 %.

Схема реакции алкилирования бензола пропиленом в присутствии кислотных катализаторов и возможные побочные процессы продемонстрированы на рисунке 1.15 [67]. При взаимодействии молекул пропилена с кислотными центрами катализатора происходит протонирование и образование активных частиц (карбокатионов или поверхностных изопророксидных групп). Далее реакция может протекать в двух направлениях:

- 1) активные частицы могут реагировать с молекулами бензола с образованием кумола и продуктов последующего алкилирования: диизопрорпилбензолов (ДИПБ), триизопрорпилбензола (ТИПБ);
- 2) активные частицы могут реагировать с другой молекулой пропилена с образованием  $C_6^+$  частиц, которые в дальнейшем превращаются путем олигомеризации, крекинга, изомеризации и алкилирования в побочные продукты: олигомеры пропилена, различные алкилбензолы, алканы, конденсированные ароматические соединения.

Кроме того, в результате вторичных процессов превращения кумола могут образовываться такие побочные продукты, как: н-пропилбензол, этилбензол, толуол. Все побочные продукты, кроме ДИПБ и ТИПБ, невозможно преобразовать в кумол, они уменьшают итоговый выход и качество кумола, поэтому их образование нежелательно. Продукты последующего алкилирования изопрорпилбензола (ДИПБ И ТИПБ) могут быть преобразованы в кумол путем трансалкилирования полиизопрорпилбензолов с бензолом [66, 80].

В промышленности алкилирование бензола пропиленом проводят при температуре 125–220 °С, при давлении 0,1–3,0 МПа, массовой скорости подачи сырья 2-4 ч<sup>-1</sup> и при мольном отношении бензола к пропилену (Б/П) от 3/1 до 9/1. Процесс может протекать в жидкой фазе, когда в смеси реагентов пропилен

растворен в бензоле, или в газовой фазе, когда реагенты подают в реактор в газообразном состоянии, предварительно испарив бензол.

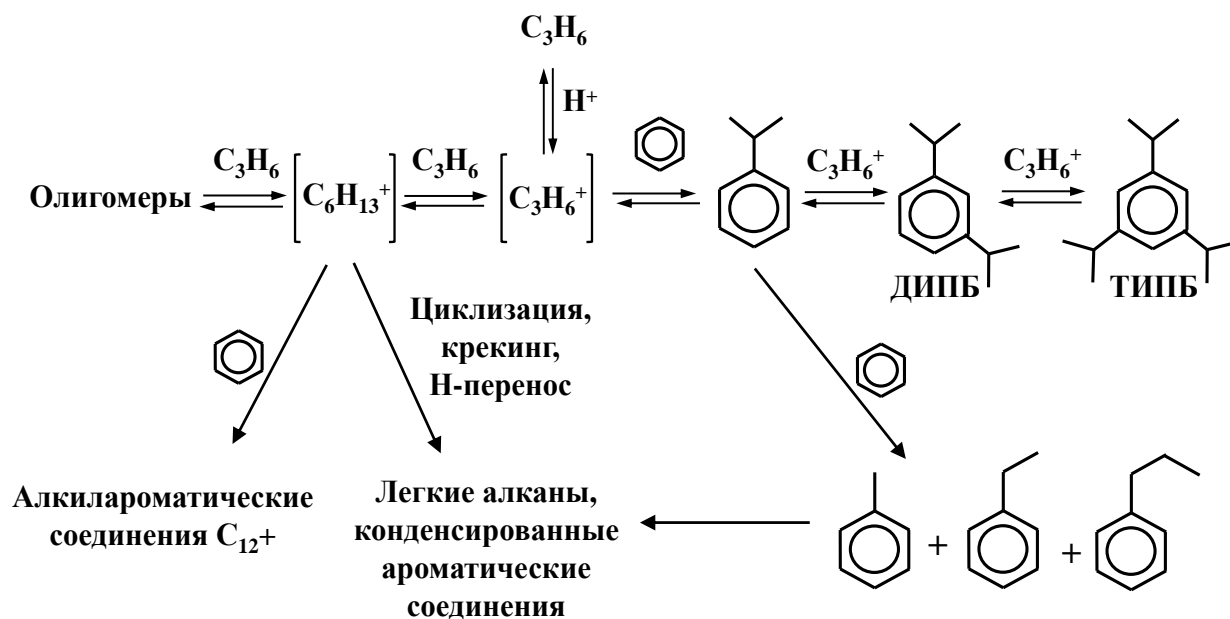


Рисунок 1.15 – Схема реакции алкилирования бензола пропиленом [67]

Использование классических промышленных катализаторов в процессе алкилирования бензола пропиленом ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , кислоты Льюиса, катализаторы Фриделя – Крафтса) вызывает ряд проблем, связанных с сильной коррозией оборудования и утилизацией отходов [81-83]. Наиболее эффективными и экологичными катализаторами для получения кумола являются твердые катализаторы на основе цеолитов структурных типов BEA, MWW, MFI, FAU, MOR, MTW. Преимуществами данных катализаторов является устойчивость к дезактивации, возможность регенерации, образование меньшего количества побочных продуктов и малая токсичность по сравнению с классическими катализаторами. В ряде исследований проведено сравнение различных типов цеолитов для определения наиболее эффективного катализатора процесса алкилирования бензола пропиленом [63, 84-88].

#### 1.1.3.3.1. Сравнение цеолитов различных структурных типов

В работе [63] было проведено сравнение каталитической активности цеолитов структурных типов BEA, FAU и MFI в реакторе периодического действия в



жидкофазном алкилировании бензола пропиленом при  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 3,0\text{ МПа}$ , Б/П = 7,4/1 спустя 1 ч реакции. Мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите структурного типа MFI составляло 40, а в цеолите структурного типа BEA - 28. В качестве цеолита структурного типа FAU был выбран наиболее активный образец с низким мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$ . Было показано, что в данных каталитических условиях цеолиты структурных типов BEA и FAU проявляют высокую каталитическую активность, в то время как цеолит структурного типа MFI практически неактивен. При конверсии пропилена  $\sim 90\%$  было проведено сравнение селективностей образования продуктов реакции для цеолитов BEA и FAU, и классического катализатора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на кизельгуре. Классический катализатор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на кизельгуре демонстрировал образование наибольшего количества олигомеров пропилена среди всех катализаторов. Для цеолита типа FAU наблюдалось образование наибольшего количества н-пропилбензола и ароматических алкилпроизводных, в том числе ДИПБ. Таким образом, наиболее эффективным и селективным по отношению к кумолу катализатором в данных условиях оказался цеолит структурного типа BEA.

Сравнение каталитической активности цеолитов структурных типов BEA (отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ ), MOR (отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ ), FAU (отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$ ), MTW (отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=88$ ) в реакторе с неподвижным слоем катализатора в жидкофазном алкилировании бензола пропиленом при  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 3,8\text{ МПа}$ , Б/П = 7/1, массовой скорости подачи сырья  $1\text{ ч}^{-1}$  показало, что наименьшую каталитическую активность демонстрировал цеолит структурного типа FAU (рисунок 1.16) [84]. Также при конверсии пропилена 92-95 % было проведено сравнение селективностей образования продуктов реакции. Было показано, что цеолит структурного типа FAU из-за присутствия суперполостей (диаметром  $12\text{ \AA}$ ) в структуре характеризуется наименьшей селективностью образования кумола (78 мас.%) и наибольшей селективностью образования ДИПБ и ТИПБ (22 мас.%) по сравнению с другими катализаторами (рисунок 1.17).

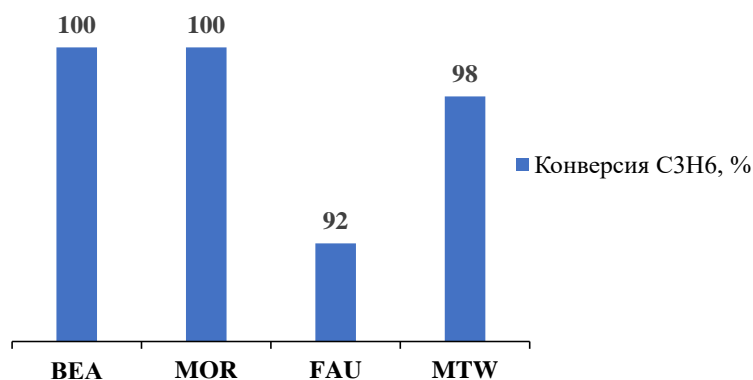


Рисунок 1.16 – Сравнение каталитической активности цеолитов структурных типов BEA, MOR, FAU и MTW в алкилировании бензола пропиленом (150 °С, 3,8 МПа, Б/П = 7/1, 1 ч<sup>-1</sup>) [84]

Цеолит структурного типа MTW характеризовался наиболее высокой селективностью образования кумола (94 мас.%), однако для катализатора MTW наблюдалось образование наибольшего количества олигомеров пропилена среди всех цеолитов. В то же время цеолит структурного типа BEA характеризовался как высокой селективностью образования кумола (93 мас.%), так и наименьшей селективностью образования олигомеров пропилена.

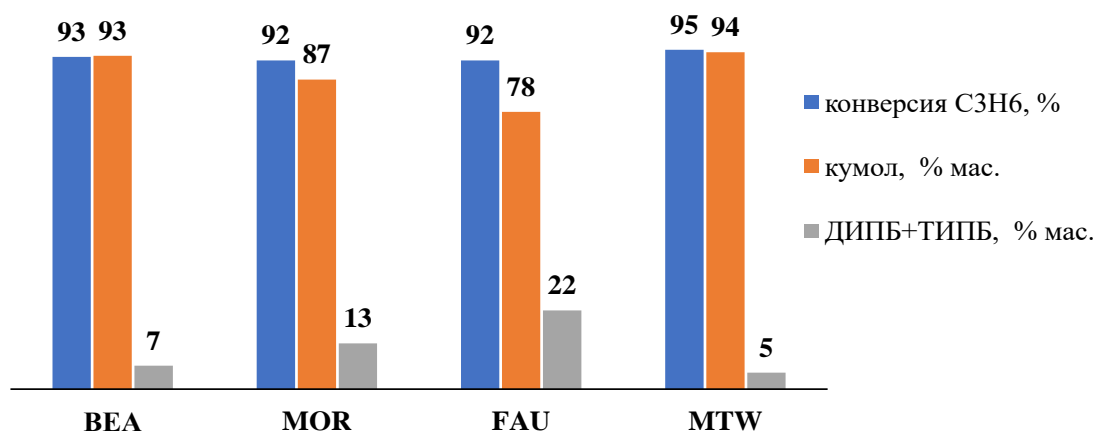


Рисунок 1.17 – Сравнение селективностей образования кумола и продуктов вторичного алкилирования (ДИПБ+ТИПБ) в алкилировании бензола пропиленом (150 °С, 3,8 МПа, Б/П = 7/1, 1 ч<sup>-1</sup>) [84]

Авторами [85] было проведено сравнение каталитической активности цеолитов структурных типов MWW (отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ , размер кристаллов 300-500 нм) и BEA (отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$ , размер кристаллов 100-200 нм) в

реакторе с неподвижным слоем катализатора в алкилировании бензола пропиленом при давлении 3,5 МПа, массовой скорости подачи сырья по пропилену 2,6-11,5 ч<sup>-1</sup>, температуре 180-220 °С и отношении Б/П=(3-8)/1. Оба цеолита демонстрировали высокую каталитическую активность и высокую селективность образования кумола в данной реакции. Однако было показано, что при относительно больших разбавлениях пропилена бензолом (Б/П=(6-8)/1) наиболее активным среди этих катализаторов оказался цеолит со структурой ВЕА. Каталитическая активность цеолита MWW была несколько ниже, однако при мольном соотношении Б/П=(3-4)/1 он демонстрировал более высокую стабильность и селективность образования кумола.

Снижение содержания бензола в потоках нефти стало предметом многих исследований в последние годы [86-88]. Использование олефинов для алкилирования бензола в реальном сырье было изучено Ларедо и др. [86, 87]. Путем проведения экспериментов по алкилированию бензола пропиленом, присутствующего в обогащенной бензолом сырье (20 %), с использованием катализаторов на основе цеолитов ВЕА или MFI в одних и тех же экспериментальных условиях [86] было обнаружено, что цеолит ВЕА характеризуется более высокой конверсией бензола (52 %) при минимальном образовании олигомеров и относительно высоком присутствии изомеров ДИПБ. Цеолит MFI демонстрировал более низкую конверсию бензола (16 %). Кроме того, при использовании цеолита MFI в качестве катализатора в продуктах реакции, кроме продуктов алкилирования (кумола и ДИПБ) наблюдалось образование большого количества низкомолекулярных олигомеров (28 % на основе пропилена). Таким образом, было показано, что цеолит ВЕА является лучшим катализатором по сравнению с цеолитом MFI для алкилирования бензола, присутствующего в реальном сырье.

В другой работе [88] было проведено сравнение цеолитов ВЕА и MWW в алкилировании бензола пропиленом на реальном сырье при мольном отношении Б/П=2/1, температуре 220 °С за 1 ч реакции. В данных условиях реакции цеолит MWW продемонстрировал более высокую конверсию бензола (45 %) и более высокую селективность образования изопробилбензола, чем цеолит ВЕА (конверсия

бензола - 38 %), за счет снижения образования побочных продуктов. Однако, как было показано авторами [87] и продемонстрировано в нашей работе по сравнению катализаторов на основе цеолитов MWW и BEA [89], каталитическая активность и селективность образования кумола для данных цеолитов сильно зависят от условий проведения реакции, и оба цеолита являются эффективными катализаторами для данного процесса.

Таким образом, ряд исследований демонстрирует, что широкопористый цеолит структурного типа BEA является одним из наиболее эффективных катализаторов процесса синтеза кумола путем алкилирования бензола пропиленом, обеспечивающих наиболее высокие показатели селективности образования и выхода кумола, а также образование меньшего количества побочного продукта – н-пропилбензола.

#### **1.1.3.3.2. Алкилирование бензола пропиленом на цеолитах BEA**

##### *Влияние отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите*

Влияние отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите BEA на его каталитические свойства в алкилировании бензола пропиленом было изучено в работах [63, 89-91]. Во всех работах показано, что увеличение содержания алюминия в цеолите (снижение отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите) приводит к росту каталитической активности цеолита BEA в данной реакции, что связано с увеличением количества кислотных центров в образцах.

Беллуси и др. [63] исследовали каталитическую активность в алкилировании бензола пропиленом цеолитов BEA с различным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28, 35, 70$  с близким размером кристаллов (~700 нм). Каталитические эксперименты проводились в реакторе периодического действия при температуре 150 °С, давлении 3,0 МПа, мольном отношении Б/П=7,4/1. Было продемонстрировано, что снижение содержания алюминия (увеличение отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в структуре цеолита BEA приводит к снижению каталитической активности образцов. Максимально достигнутая конверсия  $\text{C}_3\text{H}_6$  составляла 84 %, 58 % и 44 % для образцов с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28, 35$  и 70, соответственно. Кроме того, было показано, что увеличение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите приводит к снижению суммарной селективности

образования продуктов алкилирования (кумола, ДИПБ, ТИПБ) и увеличению селективности образования олигомеров пропилена и алкилпроизводных олигомеров, что способствует более быстрой дезактивации катализаторов (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Показатели процесса алкилирования бензола пропиленом (150 °С, 3,0 МПа, Б/П= 7,4/1) для цеолитов ВЕА с различным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [63]

Показатели процесса	Отношение SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в цеолите, моль/моль		
	28	35	70
Конверсия C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , %*	84,3	57,8	43,6
Селективность по продуктам, мас. %:			
Кумол	93,4	93,3	92,9
ДИПБ	4,8	4,3	3,4
ТИПБ	0,01	0,02	0,01
н-пропилбензол	0,01	0,01	0,02
Другие продукты	1,78	2,37	3,67

\*-максимально достигнутая конверсия C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

В работе [90] была исследована каталитическая активность цеолитов ВЕА с различным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20, 70 и 132 и одинаковым размером кристаллов (~300 нм) в алкилировании бензола пропиленом с использованием подходов *in situ* (ИК-спектроскопии и ЯМР спектроскопии (<sup>13</sup>С ЯМР ВМУ) и каталитических экспериментов в проточном микрореакторе при атмосферном давлении, мольном отношении Б/П=5/1, массовой скорости подачи сырья 7 ч<sup>-1</sup>, в широком интервале температур от 100 °С до 200 °С. В данной работе цеолит ВЕА с отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20 (ВЕА-20) был синтезирован по методике Камлора и др. [13,14]. Другие образцы (ВЕА-70 и ВЕА-132) были получены путем dealюминирования образца ВЕА-20. С помощью РФА было показано, что синтезированный образец и образцы, полученные dealюминированием, обладали высокой степенью кристалличности. С использованием ИК-спектроскопии *in situ* было продемонстрировано, что цеолит ВЕА-20 обладает наибольшей

каталитической активностью и селективностью образования кумола в реакции. Показано, что dealюминированные образцы (BEA-70 и BEA-132) менее активны в данной реакции, однако для данных образцов характерно образование меньшего количества побочных продуктов (особенно н-пропилбензола).

В работе [91] было проведено сравнение каталитической активности промышленных цеолитов структурного типа BEA производства Changling company в широком диапазоне отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  от 20 до 350. Свойства данных цеолитов были изучены в реакторе периодического действия при температуре 150 °С, давлении 2,7-3,0 МПа, мольном соотношении Б/П=6,7/1. В данных условиях была продемонстрирована высокая селективность образования кумола для всех образцов. Было показано, что каталитическая активность цеолитов BEA напрямую коррелирует с общей концентрацией кислотных центров в цеолите, которое уменьшается при увеличении отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите (таблица 1.5). Цеолит BEA с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=27$ , содержащий наибольшее количество Бренstedовских кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбции пиридина, демонстрировал наиболее высокую каталитическую активность в реакции.

Таблица 1.5 – Физико-химические характеристики цеолитов BEA с различным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и их каталитические свойства в алкилировании бензола пропиленом (Т=150 °С, 3,0 МПа, Б/П=6,7/1, 1 ч реакции) [89]

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите, моль/моль	$a_0(\text{NH}_3)$ , мкмоль/г	Показатели процесса			
		Конверсия $\text{C}_6\text{H}_6$ , %	Селективность, мас.%		
			Кумол	ДИПБ	Другие продукты
20	808	12,1	91,8	7,8	0,4
27	801	12,9	92,4	7,3	0,3
80	337	6,6	91,9	7,9	0,2
100	405	5,2	92,7	7,1	0,2
350	118	2,6	93,1	6,9	-

Таким образом, было показано, что каталитические свойства цеолита BEA в данной реакции коррелируют с концентрацией Бренstedовских кислотных центров

в цеолите. С точки зрения химического состава наиболее предпочтительным катализатором в данной реакции является цеолит ВЕА с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\text{--}30$ , для которого наблюдается высокая каталитическая активность и селективность образования кумола, а также высокая суммарная селективность образования продуктов алкилирования.

#### *Влияние морфологии и размера кристаллов*

В большинстве случаев каталитическая активность цеолитов ВЕА зависит также от морфологических особенностей кристаллов. Влияние морфологии цеолитов ВЕА с одинаковым отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$ , но разным размером кристаллов (200 нм, 400 нм, 700 нм и более 1 мкм) на каталитическую активность в алкилировании бензола пропиленом было изучено в работе [63]. Каталитические эксперименты проводились в реакторе периодического действия при температуре 150 °С, давлении 3,0 МПа, мольном отношении Б/П=7,4/1. Наибольшую каталитическую активность в данных условиях продемонстрировали кристаллы ВЕА размером ~0,2 мкм (таблица 1.6). Для данного образца наблюдалась наибольшая конверсия пропилена (90,9 %) и селективность образования кумола (94,3 мас.%).

Таблица 1.6 – Каталитические свойства цеолитов ВЕА с разным размером кристаллов в алкилировании бензола пропиленом (Т=150 °С, 3,0 МПа, Б/П=7,4/1) [63]

Показатели процесса	Размер кристаллов ВЕА, мкм			
	1,0	0,7	0,4	0,2
Конверсия $\text{C}_3\text{H}_6$ , %*	73,4	84,3	86,8	90,9
Селективность по продуктам, мас. %:				
Кумол	92,4	93,4	93,8	94,3
ДИПБ	4,6	4,8	4,2	4,5
ТИПБ	0,03	0,01	0,01	0
н-пропилбензол	0,02	0,02	0,02	0,02
Другие продукты	2,95	1,77	1,97	1,18

\*-максимально достигнутая конверсия  $\text{C}_3\text{H}_6$

Было показано, что конверсия  $C_3H_6$  для частиц ВЕА со средним размером более 1 мкм ниже и составляет 73,4 %, что может быть связано с диффузионными ограничениями. Установлено, что размер кристаллов ВЕА оказывает влияние также на селективность образования продуктов (таблица 1.6). Увеличение размера кристаллов ВЕА приводит к увеличению селективности образования олигомеров и алкилпроизводных олигомеров, а также триизопротилбензола.

Таким образом, в литературе для реакции алкилирования бензола пропиленом для катализаторов на основе цеолитов ВЕА продемонстрировано влияние концентрации кислотных центров и размера кристаллов на их каталитическую активность. Однако нет понимания, как механизм кристаллизации влияет на физико-химические и каталитические свойства цеолитов ВЕА.

## **1.2. Механизмы синтеза цеолитов**

### **1.2.1. Основные точки зрения на механизмы кристаллизации**

Понимание механизма синтеза цеолитов имеет важное значение для направленного регулирования свойств и получения материалов с желаемыми характеристиками. Несмотря на большое число работ, посвященных синтезу цеолитов, вопросы о механизме формирования кристаллической структуры в ходе синтеза до настоящего времени остаются предметом дискуссии.

Впервые механизм синтеза цеолитных материалов был рассмотрен Баррером и др. в 1959 г [92]. В работе был изучен синтез алюмосиликатов, а также Ge- и Ga-силикатов различных структурных типов. Было предположено, что формирование разнообразных структурных каркасов происходит посредством сочленения различных вторичных структурных единиц, представляющих собой кольца тетраэдров или многогранники (кольца из 3-6 тетраэдров, двойное-4-кольцо, двойное-6-кольцо кольцо (или 3 4-кольца)), а не постепенного встраивания единичных тетраэдров  $(Al,Si)O_4$  в структуру. Баррер пришел к выводу, что кристаллизация цеолита протекает по жидкофазному механизму (solution-mediated mechanism), а формирование цеолитной структуры протекает посредством процессов конденсации и полимеризации анионных полигональных или многогранных структурных единиц.



Подобные структурные единицы-прекурсоры рассматривались в работах Фланиген и Брека [93], посвящённых исследованию кристаллизации цеолитов Na-A (при 100 °C) и Na-X (при 50 и 100 °C), однако они считали, что рост кристаллов происходит преимущественно в твердой фазе. С точки зрения их теории, исходный алюмосиликатный гель деполимеризуется гидроксид-ионами, после чего происходит перегруппировка алюмосиликатных и силикатных анионов под действием гидратированных катионов с образованием основных полиэдрических единиц (24-эдры). Далее вновь образованные полиэдрические единицы соединяются, образуя упорядоченную кристаллическую структуру цеолита (рисунок 1.18). Таким образом, рост кристаллов происходит под действием катализируемых гидроксид-ионами процессов полимеризации и деполимеризации, включающих преимущественно твердую фазу, но с некоторым вкладом растворенных частиц.

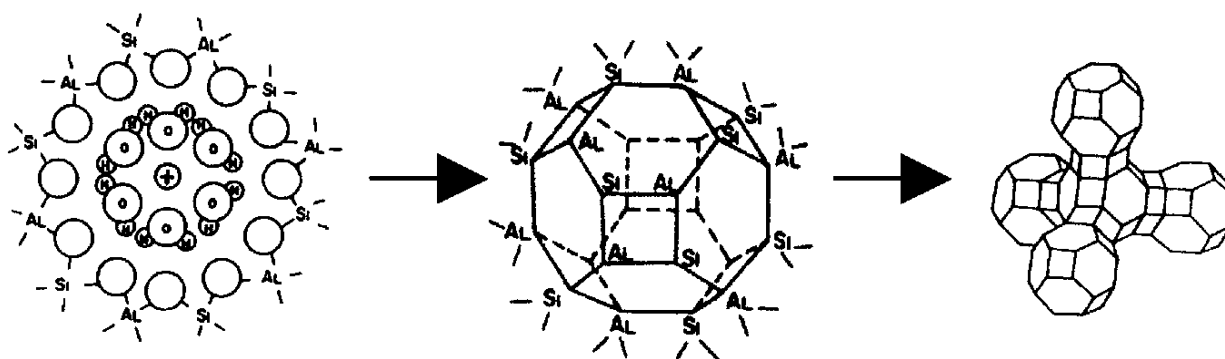


Рисунок 1.18 – Схематическое изображение механизма формирования NaX [94]

Жданов [94] и Керр [95, 96] в своих исследованиях рассматривали процесс кристаллизации цеолитов Na-X и Na-A как процесс, протекающий по жидкофазному механизму. Исходный аморфный гель рассматривался как твердая фаза, находящаяся в динамическом равновесии с жидкой фазой. Растворяясь под действием нагревания и щелочи, аморфный гель высвобождает активные растворенные частицы в раствор, в растворе формируются зародыши, которые далее вырастают в цеолитные кристаллы посредством внедрения растворенных частиц геля. И другие ученые приходили в своих исследованиях синтеза цеолитов к заключению о жидкофазном механизме кристаллизации [97-99].

В 1961 г. две группы исследователей обнаружили эффект структурообразующего действия катионов четвертичного аммония в синтезе цеолитов [100, 101]. Дальнейшие исследования и использование органических реагентов в синтезе цеолитов способствовало получению новых цеолитных структур, в частности BEA, MFI [1, 102], и предоставило новые возможности для изучения механизма синтеза [103-105].

Авторами работы [106] было проведено исследование процессов гидротермального синтеза цеолитов MFI при разных синтетических условиях по методикам А и Б и предложено два механизма кристаллизации: жидкофазный и твердофазный. Методики синтеза А и Б различались источником и концентрацией ТПА<sup>+</sup>, а также природой и концентрацией источников Si и Al в РС. В таблице 1.7 обобщены условия синтеза и соотношение исходных реагентов для обеих методик получения цеолитов MFI.

Таблица 1.7 – Сравнение исходных реагентов, их соотношения в РС и условий гидротермальной кристаллизации цеолитов MFI по методикам А и Б [106]

Параметры синтеза	Методика А	Методика Б
<i>Исходные реагенты:</i>		
Источник Al	Al металлический	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *18H <sub>2</sub> O
Источник Si	Силикагель SiO <sub>2</sub> (полимерный)	Силикат натрия (жидкий, содержащий моно- и полисиликатные анионы)
Источник ТПА <sup>+</sup>	ТПАОН	ТПАВr
<i>Соотношение реагентов в РС (моль/моль):</i>		
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28-31	90
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	4-6	3
ТПА <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	0,6	0,1
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	16	28
<i>Условия гидротермального синтеза</i>		
Т синтеза, °С	120	120
Время синтеза, ч	300-330	45-50

Механизмы кристаллизации были изучены с использованием классического подхода *ex situ* путем выделения промежуточных продуктов на разных этапах синтеза и анализа их свойств с помощью методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, гравиметрического анализа и химического анализа с использованием протонно-индуцированного гамма-излучения. В случае методики А при использовании полимерного диоксида кремния, РС с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28-31$  и достаточно высокой концентрацией  $\text{TPA}^+$  кристаллизация цеолита MFI протекала по жидкофазному механизму (*liquid phase ion transportation*) (рисунок 1.19). Было предположено, что на первом этапе происходит частичная деполимеризация твердого  $\text{SiO}_2$  в сильнощелочной среде ТПАОН и NaOH с образованием растворимых мономерных силикатных и полисиликатных анионов. Часть недеполимеризованного  $\text{SiO}_2$  присутствует в РС в виде золя. Согласно методике А, отдельно готовится алюминатный раствор. При дальнейшем смешивании силикатного и алюминатного растворов образуется твердый Al, Si-гель, обогащенный Al. Причина этого вероятно связана с медленной деполимеризацией  $\text{SiO}_2$ , приводящей к невысокой концентрации силикатных мономеров, которые могут конденсироваться с алюминатными частицами. Также в присутствии катионов щелочных металлов происходит осаждение недеполимеризованного  $\text{SiO}_2$  в виде Al, Si-золя. В процессе индукционного периода протекают одновременно два процесса: дальнейшая деполимеризация частиц золя кремниевой кислоты/ конденсация Al, Si-частиц и зародышеобразование в растворе. Свободные Al-содержащие частицы труднодоступны в растворе, являясь частью либо Al, Si-геля, либо Al, Si-золя. Поэтому авторы предлагают, что первоначально формируются зародыши с высоким отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  из доступных кремнеземистых монокомпонентов. Концентрация зародышей не велика из-за связывания алюминатных и силикатных анионов в Al, Si-гель и Al, Si-золь, поэтому для методики А характерен более длительный индукционный период, чем для методики Б, высоко кристаллический цеолит MFI образуется лишь спустя 320 ч кристаллизации. Рост зародышей кристаллов по тем же причинам, что и зародышеобразование, начинается первоначально из силикатных анионов, доступных в растворе. По мере роста кристаллов происходит одновременное растворение Al, Si-геля и Al, Si-золя и

встраивание растворенных фрагментов в растущие кристаллы. Данное утверждение подтверждается сканирующей электронной микроскопией. На снимках СЭМ при увеличении степени кристалличности в твердой фазе наблюдается рост кристаллов и снижение доли аморфной фазы. Кроме того, с ростом степени кристалличности наблюдается постепенное увеличение отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и содержания ТПА<sup>+</sup> в продукте кристаллизации. Описанные особенности формирования цеолитов MFI по жидкофазному механизму приводят к получению крупных монокристаллов 5-8 мкм с предположительно неоднородным распределением Al по кристаллу.

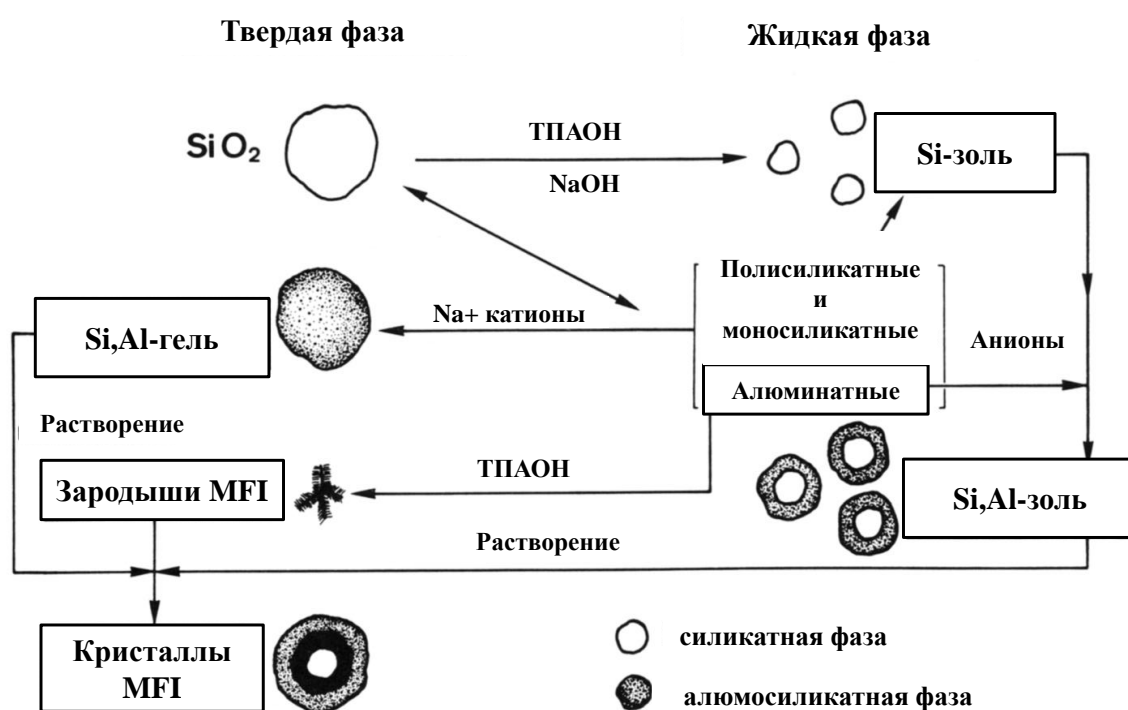


Рисунок 1.19 – Схематическое изображение жидкофазного механизма кристаллизации MFI по методике А. Черная область в цеолитном кристалле соответствует области, обогащенной Al [106]

Для методики Б, характеризуемой более высоким отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в РС ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=90$ ) и использованием «мономерного» силиката натрия, процесс формирования цеолита MFI протекает, как предполагается авторами [106], по твердофазному механизму (solid hydrogel phase transformation) (рисунок 1.20).

За счет высокой концентрации свободных алюминатных и силикатных анионов, находящихся в тесном взаимодействии с ТПА<sup>+</sup>, в РС сразу образуется алюмосиликатный гель, схожий по составу с конечным продуктом, в котором

формируется в ходе синтеза большое количество зародышей. При кристаллизации по методике Б отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в твердом продукте сохранялось постоянным до достижения 100 % степени кристалличности цеолита MFI. Постоянство соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в твердой фазе, а также отсутствие кристаллов на снимках СЭМ при низких степенях кристалличности являлись аргументами в пользу протекания процесса кристаллизации путем реорганизации твердого гидрогеля. Полученный по методике Б цеолит MFI представлял собой агрегаты 3,5 мкм, состоящие из мелких кристаллитов, и характеризовался однородным распределением Al по кристаллу, если кристаллизация заканчивалась при достижении 100 % кристалличности твердого продукта. При более длительном времени синтеза для кристаллов наблюдалось появление оболочки изоструктурного силикалита, не содержащей Al.

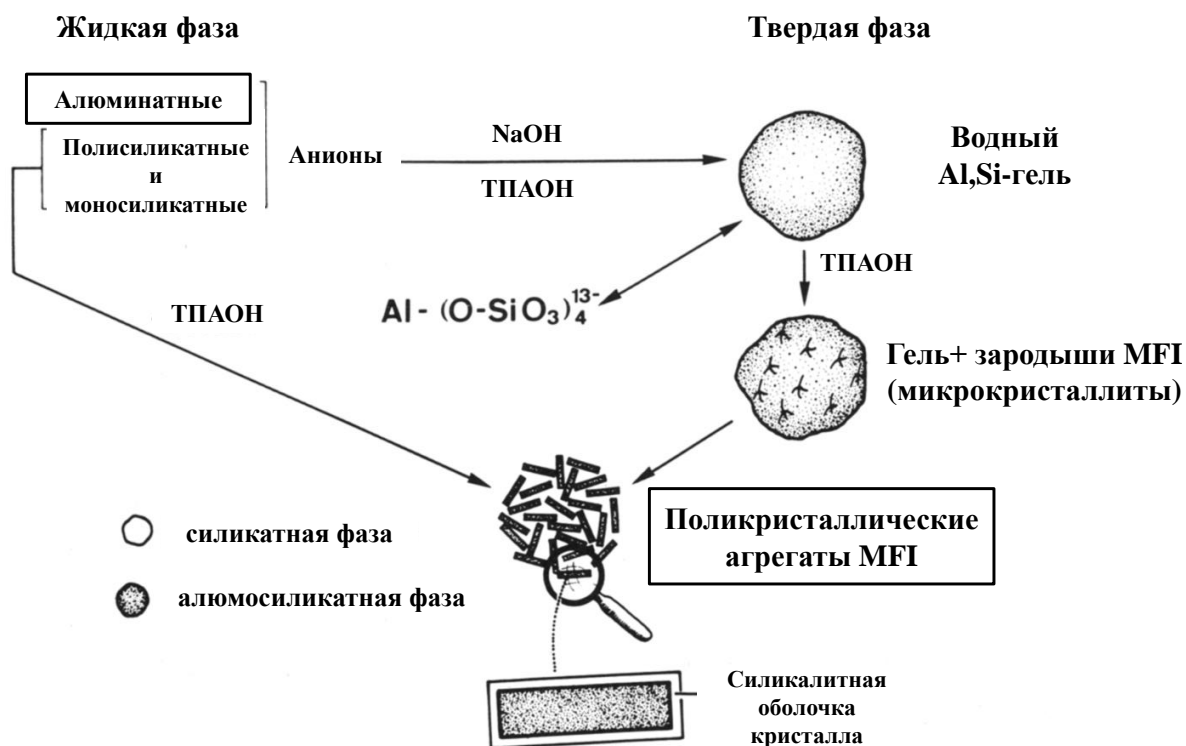


Рисунок 1.20 – Схематическое изображение твердофазного механизма кристаллизации MFI по методике Б [106]

Таким образом, были продемонстрированы особенности формирования цеолитов MFI по двум различным механизмам кристаллизации. Было показано, что

механизм кристаллизации цеолитов MFI определяется относительными концентрациями реагентов в РС и источником Si.

В работе [107] были подробно рассмотрены жидкофазный и твердофазный механизмы кристаллизации титаносиликата TS-1 в зависимости от составов РС и используемых реагентов. Было показано, что добавление  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в РС не только резко снижает pH, способствует снижению скорости кристаллизации и более полному встраиванию Ti в цеолитный каркас, но также изменяет механизм кристаллизации. Проведено сравнение физико-химических и каталитических свойств титаносиликатов TS-1, полученных по жидкофазному и твердофазному механизмам, и продемонстрирована более высокая каталитическая активность в окислении 1-гексена и 2-гексанола в присутствии катализатора, полученного по твердофазному механизму кристаллизации, за счет более полного встраивания Ti и более равномерного его распределения в структуре цеолита.

Одними из основополагающих работ по синтезу цеолитов BEA и исследованию механизмов их кристаллизации с использованием *ex situ* подхода являются работы Перес-Парьенте и др. [11-14]. В работах была исследована кристаллизация из РС состава:  $x(\text{yK}, (1-y)\text{Na})_2\text{O} * 12,5 (\text{TEA})_2\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 50 \text{SiO}_2 * 750 \text{H}_2\text{O}$ , где  $x=0-4,5$ ,  $y=0-1$ , мольное соотношение  $\text{OH}/\text{SiO}_2$  было постоянным и составляло 0,56. В работах было исследовано влияние соотношения катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , а также источника Si (тетраэтилортосиликат (ТЭОС), аэросил) на процесс кристаллизации и свойства цеолитов BEA. В своих работах авторы предполагали, что независимо от варьируемых синтетических параметров формирование цеолитов BEA протекает по жидкофазному механизму.

Другими авторами в работе [15] предполагалось формирование цеолитов, в том числе цеолита BEA, по твердофазному механизму. В работе были изучены физико-химические свойства серии твердых  $\text{Na}^+$ ,  $\text{TEA}^+$ -алюмосиликатных гелей различного состава ( $\text{TEA}^+$  = тетраэтиламмоний) на разных этапах синтеза: А – твердая фаза, выделенная из РС после приготовления при  $T_{\text{комн}}$ ; Б – твердая фаза, выделенная из РС после нагревания в автоклаве до температуры кристаллизации 150 °С; В – кристаллический твердый продукт после длительной кристаллизации. Анализ химического состава выделенных твердых фаз показал, что гидротермальная

обработка сильно повлияла на состав твердых фаз (по сравнению с фазами до нагрева), заряд которых оказался компенсирован преимущественно  $\text{TEA}^+$  вместо  $\text{Na}^+$ . Также твердые фазы после нагрева имели отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , близкое к отношению  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в конечном продукте. Содержание  $\text{TEA}^+$  катионов было почти постоянным и соответствовало одному органическому катиону на 16–20 Т-атомов, независимо от способа приготовления или отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в РС. Авторы пришли к выводу, что аморфные твердые фазы после нагрева в автоклаве отличались от гелей, первоначально осажденных при  $T_{\text{комн}}$ , и были сформированы в результате растворения и переосаждения. Эти промежуточные рентгеноаморфные продукты («протоцеолиты») представляли собой алюмосиликаты, обладающие рядом свойств, схожих с высококремнистыми цеолитами, а именно уже обладали некоторой микропористой структурой. Состав твердых фаз после нагрева, близкий к составу конечных продуктов кристаллизации, также выступал аргументом в пользу формирования цеолита ВЕА путем реорганизации сформированных в начале синтеза твердых гелей.

Твердофазный механизм кристаллизации цеолитов ВЕА в методе ПФК в отсутствие затравки был рассмотрен в работах Матсукаты и др. [32, 33, 35, 108, 109], а также в работе Бейна и др. [35]. В работах [32, 33] было показано, что агрегаты наночастиц размером менее 10 нм формируются в геле – прекурсор до формирования кристаллической структуры дальнего порядка, а через несколько часов кристаллизации морфологические изменения в агрегатах наночастиц приводят к кристаллическому продукту. Кроме того, было установлено, что 6 катионов  $\text{TEA}^+$  /ЭЯ окклюдированы в микропорах цеолита ВЕА. Далее в работах [108, 109] с использованием методов высокоэнергетической рентгеновской дифракции (HEXRD), ЯМР – спектроскопии и Рамановской спектроскопии было исследовано строение промежуточных структур в геле-прекурсор. Было установлено, что в исходном растворе  $\text{TEA}^+$ -силиката для получения сухого геля существуют двойные трехчленные силикатные кольца, стабилизированные катионом  $\text{TEA}^+$ . В процессе приготовления сухого геля эти структурные единицы трансформируются во вторичные структурные единицы типа «4-2», которые далее в процессе парофазной кристаллизации перегруппировываются в цеолитную структуру.

В связи с появлением новых экспериментальных методов, а также применения подхода *in situ* с возможностью непосредственного наблюдения за изменением физико-химических характеристик промежуточных продуктов в ходе синтеза, стали появляться новые гипотезы о механизмах кристаллизации цеолитов, более глубокое понимание процессов образования зародышей и роста кристаллов, роли и состоянию структурообразователя – темплата [110]. Так, ранее предполагалось, что кристаллизация алюмосиликатных реакционных смесей, не содержащих макроскопических количеств аморфной твердой фазы на начальных этапах синтеза, протекает из раствора, согласно жидкофазному механизму кристаллизации. Однако, появление новых методов и *in situ* подходов, позволило обнаружить образование рентгеноаморфной гелеобразной фазы перед появлением первых кристаллов, роль которой в кристаллизации вызывает много вопросов. Эта твердая фаза сформирована частицами размером 3-20 нм (субколлоидные частицы, наночастицы). Эти частицы также присутствуют в исходных РС, что предполагает, что они формируются при комнатной температуре перед ГТК [111, 112]. Формирование таких наночастиц наблюдалось и при исследовании кристаллизации цеолитов ВЕА из разбавленных растворов [113, 114].

Таким образом, в научной литературе можно выделить два противоположных подхода, объясняющих процессы зародышеобразования и роста цеолитных кристаллов: жидкофазный (*solution mediated mechanism*) и твердофазный (*solid-solid rearrangement*) механизмы кристаллизации [93].

Жидкофазный механизм кристаллизации предполагает, что образование зародышей протекает непосредственно в жидкой фазе, и при достижении критического размера зародыши вырастают в кристаллы путем активного вовлечения реагентов из раствора. Согласно данному механизму, аморфная твердая фаза, если она присутствует в РС, является лишь источником реагентов, и в процессе роста кристаллов происходит ее активное растворение.

Твердофазный механизм кристаллизации подразумевает, что формирование кристаллической структуры цеолита происходит в результате реорганизации аморфной твердой фазы (гидрогеля), образованной на начальном этапе синтеза.



Согласно данному механизму, образование зародышей протекает в гидрогеле и кристаллы цеолита формируются путем твердофазных превращений.

Для дальнейшего более подробного исследования различных механизмов формирования цеолитов ВЕА, а также изучения влияния механизма синтеза на физико-химические и каталитические свойства цеолитов ВЕА, исходя из литературных данных, были выбраны две методики [13, 14] и [15], согласно которым, как предполагают авторы, цеолит ВЕА формируется по жидкофазному и твердофазному механизмам, соответственно.

### **1.2.2. Роль затравки в синтезе цеолитов и механизм ее действия**

Несмотря на широкое использование кристаллической затравки для синтеза многих цеолитов, механизм ее действия интерпретируется в литературе по-разному. Некоторые ученые предполагают, что затравки ведут себя как кристаллические зародыши, на поверхности которых кристаллизуется аморфный алюмосиликатный гель, в результате так называемого вторичного зародышеобразования, другие предполагают, что затравки практически полностью растворяются и затем остаточные кристаллы, или растворенные фрагменты, или оба компонента формируют зародыши [115]. Поэтому исследование роли затравки и механизма ее действия представляет большой интерес не только для бестемплатного синтеза, но и для улучшения темплатного синтеза цеолитов.

В работах [116, 117] показано, что размер кристаллов затравки влияет на время кристаллизации и на выход кристаллических цеолитов NaY и NaA. Малый размер затравочных кристаллов обеспечивает более короткий индукционный период, но выход кристаллического продукта увеличивается с увеличением размера кристаллов затравки. Полученные в работе [117] данные позволяют предположить, что рост цеолитных кристаллов происходит на поверхности кристаллической затравки после ее частичного растворения в реакционной смеси, при этом если размер затравочных кристаллов составляет 1-3 мкм, происходит их полное растворение, и затравка практически не влияет на синтез, в то время как затравочные кристаллы размером 40 мкм приводят к образованию цеолитной структуры. При этом частицы, сформированные растворением алюмосиликатного материала,

локализуются на внешней поверхности больших кристаллов и ведут себя как зародыши цеолита NaA.

В другой работе [39] исследован механизм действия кристаллической затравки в бестемплатном синтезе цеолита ВЕА методом ГТК. Было показано, что в щелочной среде РС происходит частичное растворение кристаллической затравки согласно данным кинетики кристаллизации, полученным методом рентгенофазового анализа (рисунок 1.21) по изменению интенсивности рефлекса около 22-23 град. В ходе синтеза удалось сделать вывод о растворении затравки и последующем росте кристаллов.

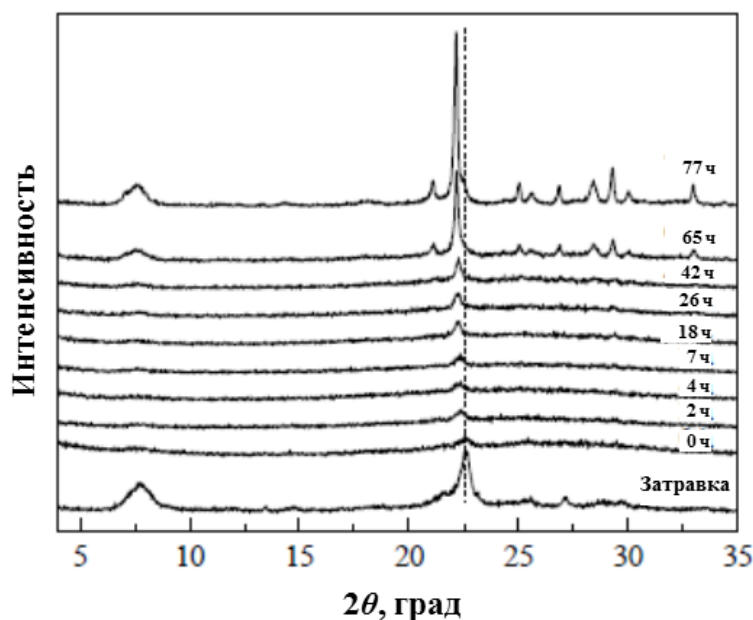


Рисунок 1.21 – Дифрактограммы кристаллической затравки и продуктов кристаллизации геля, содержащего кристаллическую затравку, при разном времени кристаллизации цеолита ВЕА бестемплатным методом ГТК [39]

Также в работе [39] было продемонстрировано влияние состава затравки на механизм ее действия. На рисунке 1.22 представлен предлагаемый авторами механизм действия кристаллической затравки, который включает частичное растворение затравки в высоко щелочной среде РС, реорганизацию РС и дальнейший рост кристаллов цеолита. При этом в случае Al-содержащей затравки размером 100-150 нм на кристаллизацию цеолита влияют как растворенные фрагменты, так и не растворившиеся кристаллы, в то время как для

чистокремниистой затравки размером 3,0-9,0 мкм действие затравки определяется лишь растворенными фрагментами затравки, на нерастворенных затравочных кристаллах рост цеолитной фазы не наблюдается.



Рисунок 1.22 – Предполагаемый механизм действия кристаллической затравки в бестемплатном синтезе цеолитов ВЕА методом ГТК [39]

В литературе главным образом рассмотрен механизм действия затравки, а также влияние ее состава и размера затравочных кристаллов на свойства продуктов, в методе ГТК. Для метода ПФК в работе [36] было продемонстрировано получение цеолитов ВЕА в присутствии небольшого количества структурообразователя ( $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2=0,1$ ) и кристаллической затравки. Было установлено минимально необходимое количество затравочных кристаллов в геле (1 мас.% по отношению к массе  $\text{SiO}_2$ ) для получения высоко кристаллического фазово чистого цеолита ВЕА. Однако в работе [36] отсутствует информация о влиянии природы зародышей, необходимых для этого процесса, а также не описан механизм действия затравки при парофазной кристаллизации. Поэтому в данной работе был подробно рассмотрен процесс парофазной кристаллизации цеолитов ВЕА в присутствии затравок различного состава, исследовано влияние природы затравки на физико-химические и каталитические свойства цеолитов ВЕА, и предложен механизм действия затравки в методе ПФК.

### 1.2.3. Методы исследования механизмов кристаллизации цеолитов

Несмотря на значительные усилия научного сообщества, направленные на исследования механизмов формирования цеолитов, на данный момент доступно очень мало информации о механизмах зародышеобразования и росте кристаллов, а также структуре возможных промежуточных соединений. Это связано, главным образом, с применением традиционного, так называемого «*ex situ*» подхода к исследованиям гидротермального синтеза. Для получения достоверной информации о процессах, происходящих при синтезе молекулярных сит, требуются методы, обеспечивающие непосредственный мониторинг реакционной смеси «*in situ*». Но *in situ* изучение гидротермального синтеза молекулярно-ситовых материалов связано с рядом экспериментальных трудностей из-за условий синтеза (температура до 220 °С, давление до 20 атм, щелочные или фторидные среды) и со сложностью изучаемых систем, которые обычно состоят из различных фаз: истинные растворы, коллоидные растворы, гели, аморфные осадки, наноразмерные интермедиаты. Поэтому в последние годы значительные усилия ученых были сосредоточены на разработке различных методов исследования гидротермального синтеза *in situ* [118-120].

Разработка методов прямого мониторинга процесса синтеза цеолитов *in situ* представляет огромный интерес с точки зрения развития более глубоких представлений о механизме кристаллизации цеолитов для дальнейшего улучшения их характеристик и свойств. Наиболее распространенным методом исследования *in situ* является рентгеновская дифракция [121, 122], но данный метод мало информативен для описания индукционного периода кристаллизации. Также на сегодняшний день известны исследования *in situ* методами нейтронной дифракции [123], ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [124-127], электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [128], ИК- и КР-спектроскопии [129-135], рентгеновской абсорбционной спектроскопии [136, 137], ультразвуковой спектроскопии [138, 139], методов малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния [137, 140-142], атомно-силовой микроскопии [143, 144] и др. [145-151].

Применение методов рассеяния рентгеновского излучения (SAXS, WAXS, энергодисперсионный рентгеноструктурный анализ) или поглощения (XANES,

EXAFS и т.д.) [136, 140-142] дает интересную информацию о структуре промежуточных фрагментов кристаллов. Однако использование этих методов не позволяет изучать начальные стадии образования цеолита, когда кристаллические фрагменты еще не сформированы. Кроме того, стоит отметить, что методы поглощения рентгеновского излучения (XANES и EXAFS) дают усредненную информацию о состоянии и локальном окружении анализируемых атомов, в то время как в ходе гидротермального синтеза окружение одних и тех же атомов может быть различно.

ИК-спектроскопия позволяет получать чрезвычайно важную информацию о структуре молекулярных сит, которая иногда недоступна при использовании других методов [152]. К сожалению, применение ИК-спектроскопии *in situ* для исследования гидротермального синтеза молекулярных сит практически невозможно из-за интенсивного поглощения ИК-излучения водой в информационной области колебаний.

Ультразвуковая спектроскопия (УЗС) *in situ* позволяет получать информацию как об изменении количества и макросостава твёрдых частиц в реакционной смеси, так и об изменениях в жидкой фазе в ходе кристаллизации. Преимущества данного метода заключаются в том, что такие параметры УЗС, как затухание и скорость УЗ сигнала, могут быть получены *in situ* одновременно с другими спектральными измерениями. Так, с использованием *in situ* УЗС были получены данные о кинетике кристаллизации цеолитов типа X и A и о процессах, происходящих при старении коллоидных реакционных смесей [138, 139].

Среди доступных *in situ* спектроскопических методов спектроскопия ядерного магнитного резонанса с вращением под магическим углом (ВМУ ЯМР) считается одной из наиболее информативных [118], поскольку этот метод основан на непосредственном наблюдении за атомными ядрами реагентов, продуктов и промежуточных соединений и, следовательно, обеспечивает уникальное преимущество наблюдения за изменением локальной структуры атомов в ходе кристаллизации.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что каждая методика имеет свои преимущества и недостатки, что указывает на необходимость

комбинированного применения различных методик для получения полной и исчерпывающей информации о механизмах гидротермального синтеза. Преимущество методов ЯМР связано с уникальной возможностью исследовать локальную структуру атомов на молекулярном уровне и получить доступ к процессу кристаллизации, начиная с ранних этапов. Кроме того, данный метод позволяет различать фрагменты в растворе и в твердом состоянии, что невозможно достичь другими методами.

#### 1.2.4. Спектроскопия ЯМР *in situ* в исследовании синтеза цеолитов

Применение спектроскопии ЯМР *in situ* для исследования процессов гидротермальной кристаллизации цеолитов в течение длительного времени было сильно затруднено из-за экспериментальных трудностей, связанных с условиями их синтеза (высокая температура, давление, агрессивная щелочная или кислая среда), поэтому ограничивалось экспериментами в статических условиях и низкотемпературными синтезами (до 100 °С), а следовательно, и исследованием процесса кристаллизации лишь нескольких типов цеолитов [118, 153, 154].

Первое исследование кристаллизации цеолита с использованием твердофазного ЯМР *in situ* было выполнено в 1996 году Ши и др. для цеолита А [155]. Исследовались две системы с исходными РС состава  $Al_2O_3: 2 SiO_2: 4,3 Na_2O: 160 H_2O$  (РС-1) и состава  $Al_2O_3: 2 SiO_2: 2,4 Na_2O: 42 H_2O$  (РС-2), различающиеся содержанием воды и натрия. Кристаллизацию проводили при температурах 65 и 75 °С (для РС-1 и РС-2, соответственно) внутри 7-миллиметровых роторов, вращающихся с частотой 2100 Гц. Наблюдение за процессом кристаллизации осуществляли путем регистрации спектров ЯМР ВМУ на ядрах  $^{29}Si$  и  $^{27}Al$  непосредственно в ходе синтеза (рисунок 1.23). Полученные данные подтверждались данными РФА и СЭМ *ex situ*. Было установлено, что вращение повлияло на процесс кристаллизации. Размер кристаллов, синтезированных в ячейке при вращении, оказался меньше, чем размер кристаллов, полученных путем классического гидротермального синтеза в автоклаве. Метод ЯМР ВМУ *in situ* позволил наблюдать за изменениями, происходящими в процессе кристаллизации РС и образования цеолита А как в растворе, так и в высоко концентрированном геле. Данные  $^{29}Si$  и  $^{27}Al$  ВМУ ЯМР и РФА дали согласованную картину роста кристаллов

цеолита А из двух РС. Химический состав продуктов кристаллизации обеих РС, несмотря на различный их состав, был одинаков.

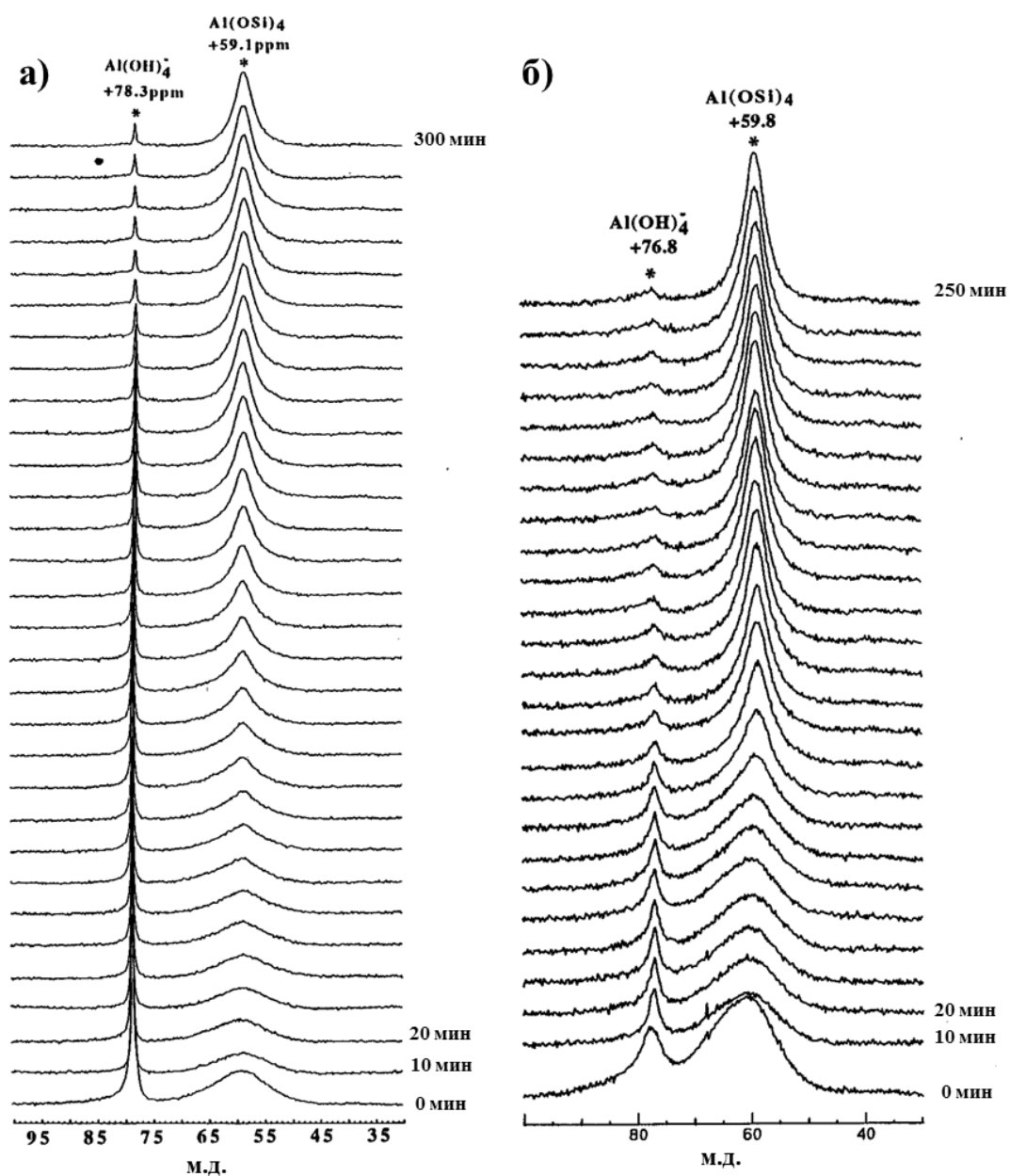


Рисунок 1.23 – Спектры  $^{27}\text{Al}$  ВМУ ЯМР *in situ*, полученные в ходе синтеза цеолита А: а – из РС-1 при 75°C, б – из РС-2 при 65°C (после 30 минут перемешивания) [155]

Для РС-1 на начальных этапах кристаллизации наблюдалась высокая интенсивность сигнала около 78 м.д., соответствующего растворенным ионам  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (рисунок 1.23а). По изменению ширины и интенсивности сигнала около 59 м.д., соответствующего  $\text{Al}(\text{OSi})_4$  фрагментам структуры цеолита, наблюдали за ростом кристаллов. В индукционном периоде не наблюдалось существенных

изменений. В процессе роста кристаллов увеличение количества частиц  $\text{Al}(\text{OSi})_4$  сопровождалось уменьшением количества растворенных ионов  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ .

В геле (РС-2) на начальных этапах синтеза наблюдалась меньшая концентрация растворенных фрагментов  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (рисунок 1.23б) и  $[\text{Si}(\text{OH})_4]^-$  и присутствие высокой концентрации  $\text{Al}(\text{OSi})_4$  фрагментов. Было показано, кристаллизация концентрированного геля (РС-2) протекает быстрее и приводит к образованию цеолита А с меньшим размером кристаллов.

В данном исследовании отмечено, что ввиду недостаточной чувствительности, в спектрах  $^{29}\text{Si}$  и  $^{27}\text{Al}$  ВМУ ЯМР *in situ* на начальных этапах синтеза не удалось зарегистрировать сигналы, характерные для более сложных растворимых алюмосиликатных или силикатных частиц (так называемых вторичных структурных единиц). Тем не менее, наблюдаемые различия в кристаллизации двух РС данным методом позволили высказать предположения о механизме кристаллизации в том, и другом случае. Так, на основании совокупности полученных данных для кристаллизации РС-1 был предложен жидкофазный механизм кристаллизации, а для РС-2 – твердофазный механизм.

Метод спектроскопии ЯМР *in situ* позволяет изучать механизмы кристаллизации и других цеолитов и цеолитных материалов [124]. Кроме Si и Al, входящих в структуру цеолита, и C, входящего в структуру темплата, часто используемого для синтеза цеолита, ЯМР *in situ* позволяет следить за некоторыми гетероатомами цеолитов, например, в работе [156] изучалась кристаллизация В-содержащего цеолита со структурой MFI.

Недавняя разработка специально сконструированных ВМУ-ЯМР-ячеек автоклавного типа для стандартного оборудования ВМУ ЯМР Varian [157] и Bruker [158] открывает совершенно новые перспективы для исследования гидротермального синтеза *in situ*. Новые ячейки выдерживают более жесткие условия, что расширяет границы применимости метода спектроскопии ЯМР *in situ* для гораздо большего числа цеолитов. Однако дальнейший прогресс в этой области ограничен низким естественным содержанием изотопов  $^{29}\text{Si}$  и  $^{13}\text{C}$ , которые имеют большое значение для синтеза цеолита: первый из них является основным компонентом цеолитов, второй является основным компонентом темплата,



ответственного за формирование структуры цеолита. Поэтому решающее значение для дальнейшего прогресса в этой области имеет изотопная маркировка кремния и углерода.

Ранее сотрудниками нашей лаборатории была разработана ячейка для оборудования ВМУ ЯМР Bruker. На рисунке 1.24 представлено ее схематичное изображение.



Рисунок 1.24 – Ячейка для осуществления спектральных измерений методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса при вращении образца вещества под магическим углом [158]

Ячейка выполнена в виде двух цилиндрических стаканов с герметично закрывающимися крышками, установленных один в другом без зазора между ними, при этом внутренний стакан, содержащий образец вещества, и соответствующая ему крышка выполнены из неметаллического материала, устойчивого к агрессивным средам (рН 0-14), а внешний стакан и соответствующая ему крышка выполнены из неметаллического материала, обладающего жесткостью и температурным коэффициентом расширения, обеспечивающими сохранение формы и целостности внешней конструкции в диапазоне температур от минус 20 до плюс 250 °С и давлении до 15 атм.

Предварительные исследования показали, что разработанный аппаратный комплекс позволяет изучать механизмы кристаллизации цеолитных и цеолитоподобных материалов различного типа.

Таким образом, в литературном обзоре рассмотрены основные подходы к синтезу цеолитов ВЕА: гидротермальная (ГТК) и парофазная (ПФК) кристаллизация, а также методики кристаллизации цеолитов ВЕА в присутствии затравки.

Показано, что метод ГТК в щелочной среде позволяет получать высококристаллические цеолиты со структурой ВЕА в широком диапазоне отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в продукте и малым размером кристаллов (100-900 нм), однако требует использования высоких количеств дорогостоящего структурообразователя ( $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2=0,4-0,6$ ) и характеризуется низкими выходами цеолита.

Продемонстрировано, что метод ПФК позволяет снизить количество темплата ( $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 = 0,25-0,37$ ) в исходной реакционной смеси по сравнению с методом ГТК и повысить степень вовлечения реагентов в ходе синтеза. При этом использование кристаллической затравки в синтезе позволяет улучшить технологические параметры получения цеолита ВЕА, такие как время синтеза, выход конечного продукта и существенно снизить количество темплата в реакционной смеси. Однако в присутствии затравки синтез становится гораздо более требовательным к правильному подбору условий его проведения и требует детального понимания механизма действия затравки.

Рассмотрено применение цеолитов ВЕА в качестве адсорбентов и катализаторов различных каталитических процессов. Показано, что широкопористый цеолит структурного типа ВЕА является одним из наиболее эффективных катализаторов процесса алкилирования бензола пропиленом, ведущего к получению кумола. Продемонстрировано, что каталитические свойства цеолитов ВЕА в процессе синтеза кумола зависят от размера и морфологии кристаллов, текстурных свойств, а также концентрации кислотных центров. Для направленного управления этими факторами необходимо глубокое понимание механизма кристаллизации цеолита ВЕА. Однако несмотря на большое число работ, посвященных синтезу цеолита ВЕА, вопрос о механизме формирования его кристаллической структуры в ходе гидротермальной и парофазной кристаллизации

до настоящего времени остается предметом дискуссии. Кроме того, в литературе отсутствует информация о том, как механизм кристаллизации влияет на физико-химические и каталитические свойства цеолита ВЕА.

Анализ методов исследования механизмов кристаллизации цеолитов показал, что в большинстве работ используется *ex situ* подход, основанный на прерывании синтеза на разных стадиях, выделении промежуточных продуктов и исследовании их набором физико-химических методов. Этот метод не всегда дает надежные результаты, т.к. состояние реакционной системы в ходе синтеза может сильно отличаться от состояния этой системы после прерывания синтеза и выделения промежуточных продуктов. Для того чтобы получить достоверную информацию о процессах, происходящих в ходе синтеза, требуются методы прямого наблюдения за состоянием системы "*in situ*". Недавние успехи в области разработки спектральных методов *in situ* мониторинга синтеза цеолитов открывают совершенно новые перспективы для изучения механизма кристаллизации цеолитов и для установления его влияния на их физико-химические и каталитические свойства.

Эти обстоятельства обусловили выбор методологии данного исследования, базирующейся на сочетании двух подходов к установлению механизмов формирования цеолита ВЕА: традиционного *ex situ* подхода и нового метода на основе спектроскопии ЯМР *in situ*. Достоинства традиционного подхода заключаются в возможности использования всего арсенала существующих современных физико-химических методов, а, следовательно, получении более полной информации о структуре и свойствах стабильных продуктов. Достоинства нового подхода связаны с возможностью проследить за динамикой ядер непосредственно в ходе процесса синтеза и получить информацию о нестабильных интермедиатах процесса и о молекулярном механизме всех стадий кристаллизации.

Применение этих двух подходов позволило изучить механизмы гидротермальной и парофазной кристаллизации цеолита ВЕА, определить наиболее предпочтительный механизм синтеза и разработать на его основе технологичный способ получения высокоэффективного катализатора получения кумола.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходные реагенты и реактивы

В таблице 2.1 представлены реактивы, использованные в работе для синтеза и приготовления образцов, а также реактивы, использованные в исследовании их каталитических свойств.

Таблица 2.1 – Используемые реагенты и реактивы

Реагент	Марка	ГОСТ или производитель
Гидроксид натрия NaOH, 98 %	ч.д.а.	Alfa Aesar
Хлорид натрия, NaCl	о.с.ч.	РЕАХИМ
Хлорид калия, KCl	о.с.ч.	РЕАХИМ
Гидроксид тетраэтиламмония (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> OH, 35 % водный р-р	ч.д.а.	Aldrich
Алюминат натрия безводный, NaAlO <sub>2</sub>	ч.д.а.	Aldrich
Пирогенный диоксид кремния, SiO <sub>2</sub> , аэросил 300	-	ENICHEM
Свежеосажденный силикагель, SiO <sub>2</sub>	-	Приготовлен в лаборатории путем взаимодействия растворов силиката натрия и сульфата аммония
Силикагель технический гранулированный крупнопористый, SiO <sub>2</sub>	ГОСТ 3956-76	Салаватский катализаторный завод
Сульфат алюминия, Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *18H <sub>2</sub> O	х.ч.	Alfa Aesar
Нитрат аммония, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	х.ч.	Лаверна
Цеолит ВЕА, СР-814Е	х.ч.	Zeolyst
Цеолит ВЕА, СР-814С	х.ч.	Zeolyst
Цеолит ВЕА, СР-811С-300	х.ч.	Zeolyst
Гидроксид алюминия, Al(OH) <sub>3</sub>	х.ч.	ЗАО «Промышленные катализаторы»
Псевдобемит Pural SB-1	-	SASOL
Каолин	-	Просяновское месторождение, Украина
Силиказоль Ludox HS-40	-	Aldrich
Азотная кислота, HNO <sub>3</sub>	х.ч.	Лаверна
Пропилен, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	99,5 %	Linde
Бензол, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	х.ч.	Химмед

## 2.2. Гидротермальная кристаллизация цеолитов ВЕА

Метод ГТК включал гидротермальную кристаллизацию в автоклаве реакционных смесей, содержащих источник Si, источник Al, неорганическую щелочь, структурообразователь и значительные количества воды, составляющей 70-80 мас.% от массы РС. В качестве источника Si использовали пирогенный диоксид кремния, свежееосажденный силикагель или силиказоль. В качестве темплата во всех сериях был использован гидроксид тетраэтиламмония (ТЕАОН). Источником Al для всех серий служил алюминат натрия  $\text{NaAlO}_2$ . Другими реагентами при приготовлении РС являлись гидроксид натрия NaOH, хлориды щелочных металлов (KCl, NaCl). Образцы получали гидротермальной кристаллизацией реакционной смеси в автоклаве при температуре 135 °С или 150 °С в течение 0-48 ч.

Для получения цеолитов ВЕА с разной концентрацией кислотных центров варьировалось количество алюминия в реакционной смеси. Для исследования кинетики кристаллизации приготовленные РС разделяли на несколько порций, которые кристаллизовали в автоклавах различное время для получения образцов с разной степенью кристалличности. Особенности формирования кристаллической структуры ВЕА в зависимости от методики синтеза были подробно изучены с использованием *ex situ* и *in situ* подходов.

В ходе исследования кинетики кристаллизации с помощью *ex situ* подхода были определены мольные доли каркасообразующих элементов и катионов в твердой ( $\varphi(\text{Э})_{\text{ТВ}}$ ) и жидкой ( $\varphi(\text{Э})_{\text{Ж}}$ ) фазах, представляющие собой мольное отношение количества элемента или катиона, присутствующего в твердой или жидкой фазе, к общему количеству элемента или катиона в РС по следующей формуле:

$$\varphi(\text{Э})_{\text{мс}} = \frac{v(\text{Э})_{\text{мс}}}{v(\text{Э})_{\text{РС}}} \cdot 100\%$$

Кроме того, были проведены эксперименты по превращению твердой фазы, выделенной на начальном этапе кристаллизации. Для этого приготовленную при комнатной температуре РС помещали в автоклав и нагревали до температуры синтеза, затем автоклав охлаждали, с помощью центрифугирования отделяли твердую фазу от жидкой, после чего отдельно кристаллизовали твердую фазу в автоклаве при температуре 150 °С в течение 48 ч.

### 2.3. Парофазная кристаллизация цеолитов ВЕА

Парофазную кристаллизацию цеолита ВЕА проводили как в присутствии, так и в отсутствие зародышей. В качестве зародышей использовали кристаллы ВЕА производства Zeolyst с различным мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25; 75; 250$ . В качестве источника кремния использовали пирогенный диоксид кремния или силикагель (фракция  $<0,14$  мм). Источником алюминия служил сульфат алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) или алюминат натрия  $\text{NaAlO}_2$ .

Процедура приготовления гелей-прекурсоров для синтеза цеолитов ВЕА в присутствии зародышей методом ПФК схематически представлена на рисунке 2.1.

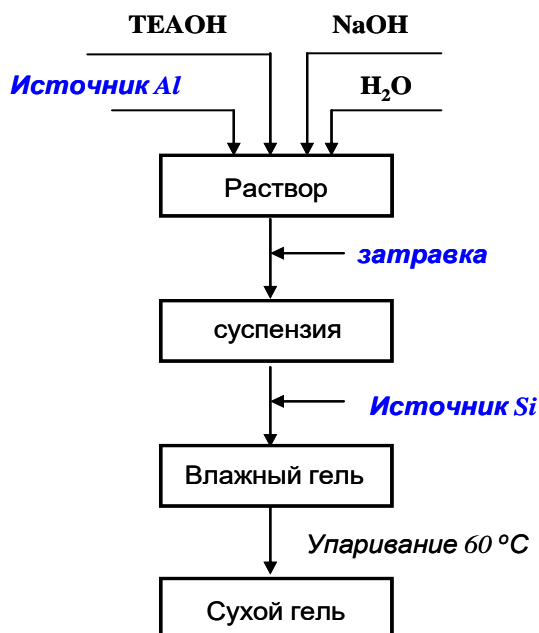


Рисунок 2.1 – Схема приготовления гелей-прекурсоров для кристаллизации цеолитов ВЕА методом ПФК в присутствии зародышей

На первом этапе смешения реагентов в дистиллированной воде растворяли гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ) и источник  $\text{Al}$ , затем добавляли темплат (35 %-ный водный раствор  $\text{TEAON}$ ), далее вводили кристаллическую затравку, после чего РС перемешивали в течение 0,5 ч. Далее добавляли источник кремния и перемешивали полученную смесь в течение 2 ч. Приготовленную РС упаривали в сушильном шкафу при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч до сухого состояния и затем кристаллизовали полученный гель-прекурсор в парах воды при температуре  $145\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 0-120 ч. Модификация метода парофазной кристаллизации в отсутствие зародышей заключалась в приготовлении влажного геля-прекурсора и его последующей

кристаллизации в отсутствие свободной воды. Для исследования кинетики кристаллизации гель-прекурсор разделяли на несколько порций, которые кристаллизовали в автоклавах различное время для получения образцов с разной степенью кристалличности.

#### 2.4. Постсинтетическая подготовка образцов

По окончании кристаллизации твердый кристаллический продукт отделяли на центрифуге Sigma-6-16, скорость вращения ротора 8000 об/мин, длительность центрифугирования 15 мин. Затем твердый продукт промывали дистиллированной водой до pH~9 и высушивали при 60 °С в течение 24 ч. Для удаления органического структурообразователя синтезированные образцы прокаливали в печи в постоянном токе воздуха при 550 °С в течение 6 ч.

Для перевода полученных цеолитов BEA в H-форму проводили ионный обмен. Для этого, к прокаленному образцу добавляли 0,1 М раствор NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> из расчета 10 г на 1 г образца и перемешивали полученную суспензию при температуре 80 °С в течение 3 ч. Далее отделяли твердую фазу центрифугированием, добавляли снова 0,1 М раствор NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и повторяли процедуру еще два раза. После трех циклов ионного обмена твердую фазу промывали дистиллированной водой, высушивали при температуре 80 °С в течение 24 ч, а затем прокаливали в печи при постоянном токе воздуха при 500 °С в течение 5 ч.

Синтезированные образцы представляли собой мелкокристаллические порошки. Для приготовления фракции 0,5-1,0 мм полученные образцы сначала выдерживали под прессом при давлении 10 МПа, дробили, а затем просеивали на ситах.

Для оценки производительности кристаллизации цеолитов BEA для различных серий был рассчитан выход кристаллического продукта (мас.%), представляющий отношение суммы масс SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в цеолите к сумме масс SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходной РС:

$$\text{Выход продукта (мас. \%)} = \frac{m(\text{SiO}_2)_{\text{цеолит}} + m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{цеолит}}}{m(\text{SiO}_2)_{\text{РС}} + m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{РС}}} * 100\%$$

## 2.5. Грануляция порошкообразных образцов

Для грануляции использовали  $\text{NH}_4$ -форму цеолитов ВЕА. Для получения гранулированных катализаторов в качестве связующих использовали гидроксид алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), силикагель, псевдобемит, смесь каолина и силиказоля, смесь каолина и гидроокиси алюминия. Характеристики материалов, использованных в качестве связующего, представлены в таблице 2.2. Содержание связующего в катализаторах составляло от 10 до 50 мас. %.

Таблица 2.2 – Характеристики использованных связующих веществ

Связующее вещество	Марка, производитель	$S_{\text{пор}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм
$\text{Al}(\text{OH})_3$	ЗАО "Промышленные катализаторы"	262	0,16	5
Силикагель	Приготовлен в лаборатории путем взаимодействия растворов силиката натрия и сульфата аммония	280	0,50	18
Псевдобемит	Pural SB-1, SASOL	260	0,41	6
Каолин	Просьяновское месторождение, Украина	18	0,04	24
Силиказоль	Ludox HS-40, Aldrich	-	-	-

Для гранулирования цеолита со связующим готовили суспензию цеолита в воде, в суспензию добавляли расчетное количество связующего вещества и механически перемешивали полученную смесь до гомогенного состояния. Гомогенизированную пасту формовали на перфорированной пластине из фторопласта с получением цилиндрических гранул диаметром и высотой 3 мм. В случае катализаторов, приготовленных с использованием гидроксида алюминия и псевдобемита, для улучшения прочностных характеристик в процессе гранулирования к смеси добавляли азотную кислоту в качестве пептизатора в количестве 5-10 мас. % в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сформованные гранулы подсушивали при комнатной температуре в течение 12 ч, а затем высушивали при температуре 100 °С в течение 24 ч. Полученные катализаторы прокаливали в токе воздуха при температуре 500 °С в течение 6 ч.



## 2.6. Физико-химические методы исследования образцов

Фазовый состав и степень кристалличности образцов определяли с помощью *рентгенофазового анализа (РФА)*<sup>1</sup>. Дифрактограммы образцов получали на рентгеновском дифрактометре D2PHASER фирмы BRUKER (CuK<sub>α</sub> излучение). Сканирование проводили с шагом 0,05 град 2θ в диапазоне углов 2θ 4-50 град с временем накопления в точке 3 с. Обработку дифрактограмм проводили с использованием программного пакета diffrac.EVA от BRUKER. Идентификацию фаз проводили по базе ICDD PDF2. Кристалличность образца определяли сравнением интенсивностей идентичных рефлексов на дифрактограммах исследуемого образца и образца, принятого за эталон. В рамках исследования образцов одной серии использовали один эталон.

Структуру образцов изучали с использованием *инфракрасной (ИК) спектроскопии*. ИК-спектры образцов записывали на ИК-спектрометре Nicolet Protégé 408 в области частот 400-1400 см<sup>-1</sup>, в которой присутствуют полосы поглощения, характерные для алюмосиликатов. Перед записью спектра навеску 2 мг образца смешивали и прессовали в таблетку с 300 мг KBr. Обработку полученных ИК-спектров проводили с помощью пакета программ OMNIC E.S.P. фирмы Nicolet.

Содержание воды и органического темплата в образцах, а также процесс разложения и горения темплата изучали методом *термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ТГ-ДТА)*<sup>2</sup> на приборе SDT Q-600 (TA Instruments). Для анализа использовали 20-30 мг образца. В токе воздуха (100 мл/мин) проводили линейный подъем температуры со скоростью 10 град/мин в интервале температур 20–800 °С. Изменение веса образца и тепловые потоки регистрировали на ПК. Расчеты проводили с помощью программного обеспечения прибора.

Микро- и мезопористую структуру образцов характеризовали с помощью метода *низкотемпературной адсорбции азота*<sup>3</sup> на приборе ASAP 2010 (Micromeritics, США). Предварительно все образцы подвергали термовакуумной

---

<sup>1</sup> Автор благодарит к.х.н. Добрякову И.В. за исследование синтезированных образцов методом РФА

<sup>2</sup> Автор благодарит к.х.н. Касьянова И.А. за исследование синтезированных образцов методом ТГ-ДТА

<sup>3</sup> Автор благодарит к.х.н. Касьянова И.А. и Казенину А.Д. за исследование пористой структуры материалов методом низкотемпературной адсорбции азота

обработке при 300 °С до остаточного давления  $2 \cdot 10^{-6}$  бар. Изотермы сорбции N<sub>2</sub> при –196 °С регистрировали в виде зависимостей объема сорбированного азота при н.у. (см<sup>3</sup>/г) от относительного давления  $p/p_0$ , где  $p_0$  – давление насыщенных паров азота при –196 °С. Расчет изотерм проводился с использованием стандартного пакета программ, входящих в комплектацию прибора. Объем мезопор размером 2–50 нм определяли по методу ВН. Общий объем пор определяли по адсорбции азота при  $p/p_0=0,95$ . Объем микропор определяли методом t-графика (t-plot) де Бура-Липпенса.

Определение характеристик макропористой структуры образцов проводили с использованием *метода ртутной порометрии*<sup>4</sup> на приборе AutoPore 9605 (Micromeritics, США). Объем макропор определяли по объему ртути, поглощенной макропорами образца диаметром более 50 нм.

Размер и морфологию кристаллов исследовали методом *сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)*<sup>5</sup>. Электронно-микроскопические изображения образцов получали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 3030 (BRUKER) с ускоряющим напряжением 5 кВ. Перед съемкой методом напыления в вакууме на поверхность образцов наносили слой золота.

Размер кристаллитов в образцах определяли методом *просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)*<sup>6</sup> высокого разрешения получали на электронном микроскопе JEM 2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследований закрепляли на стандартные медные сетки, которые помещали в держатель и вводили в камеру образцов электронного микроскопа.

Для исследования распределения алюминия по срезу кристалла использовали метод *просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)* в сочетании с элементным анализом методом *энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС)*<sup>7</sup>. Прокаленные образцы смешивали с углеродным клеем и помещали в двулучевой электронный микроскоп FEI Scios, оснащенный манипулятором и фокусированным ионным пучком. Отдельные кристаллы цеолита разрезали ионным пучком,

---

<sup>4</sup> Автор благодарит Солопова А.Б. за исследование синтезированных образцов методом ртутной порометрии

<sup>5</sup> Автор благодарит Солопова А.Б. за снятие микроснимков образцов методом СЭМ

<sup>6</sup> Автор благодарит к.х.н. Зайковского В.И. за снятие микроснимков образцов методом ПЭМ

<sup>7</sup> Автор благодарит к.х.н. Григорьева Ю.В. за исследование распределения Al по срезу кристалла в образцах методом ПЭМ в сочетании с ЭДС

формировали фольгу толщиной 200-400 нм. Вырезанную фольгу переносили в полевой микроскоп FEI Osiris (ускоряющее напряжение 60 кВ) с ЭДС-приставкой SuperX Bruker. Затем регистрировали светлопольное (BF-STEM, разрешение 1,6 Å) и темнопольное (HAADF-STEM, темнопольная микроскопия в неупруго рассеянных электронах в сканирующем режиме, разрешение 1,8 Å) изображения среза. После этого получали элементную карту алюминия, проводили ЭДС-сканирование вдоль оси среза, и количественно оценивали элементный состав.

Химический состав в объеме образца определяли методом *рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС)*<sup>8</sup>. Для этого 200 мг образца прессовали в таблетку диаметром 2 см с 1,5 г борной кислоты. Измерения проводили на спектрометре Thermo Scientific ARL PERFORM'X WDXRF с родиевой трубкой с мощностью 2,5 кВ.

Химический состав на поверхности цеолитных кристаллов определяли с помощью *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)* на приборе Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, UK). Для генерации фотоэлектронов использовали линию Al K $\alpha$ , энергия пропускания при регистрации спектров Zr 3d<sup>3</sup> составила 160 эВ (обзорные спектры) и 40 эВ (спектры высокого разрешения). Шкалу энергий связи калибровали по полосе Si 2p 103,6 эВ. Анализ сигналов в полученном спектре проводили с помощью программы Casa XPS.

Общую концентрацию кислотных центров в образцах определяли методом *термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>)*<sup>9</sup>. Эксперименты проводились на анализаторе хемосорбции УСГА-101 производства компании «УНИСИТ» (Россия). В кварцевый трубчатый реактор помещали 0,15–0,20 г образца. Стандартная автоматическая предобработка включала последовательные операции прокаливания образца при 500 °С в течение 1 ч в токе гелия, насыщения аммиаком при температуре 60 °С в течение 15 мин, удаления физически адсорбированного аммиака в токе гелия при 100 °С. Эксперимент по ТПД NH<sub>3</sub> проводили в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью подъема температуры 8 град/мин, выделяющийся аммиак регистрировали детектором по теплопроводности.

---

<sup>8</sup> Автор благодарит к.х.н. Сорокина С.Е. за исследование синтезированных образцов методом РФС

<sup>9</sup> Автор благодарит к.х.н. Шкуропатова А.В. за исследование синтезированных образцов методом ТПД NH<sub>3</sub>

Концентрацию и тип кислотных центров в образцах определяли с использованием *инфракрасной (ИК) спектроскопии* адсорбции молекул пиридина (Py) и 2,6–дитретбутил-4-метилпиридина (ДТБМП)<sup>10</sup>. ИК-спектры были получены на приборе Nicolet Protégé 460, оснащенный МСТ детектором с оптическим разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  и диапазоном  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Образцы в виде дисков ( $D=1,6\text{ см}$ ,  $\rho\sim 10\text{ мг/см}^2$ ) активировали в ИК ячейке при  $400\text{ °C}$  (скорость нагрева  $7,5\text{ °C/мин}$ ) в течение 1 ч и давлении  $10^{-5}$ Торр. Адсорбцию пиридина проводили при  $150\text{ °C}$  и давлении 2 Торр в течение 30 минут. По окончании цикла адсорбции проводили десорбцию молекул-зондов при  $150\text{ °C}$  в течение 15 мин. Концентрацию Бренстедовских (БКЦ) и Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) определяли по интенсивности полос адсорбированного пиридина ( $1545$  и  $1450\text{ см}^{-1}$  соответственно), в расчетах использовали коэффициенты экстинкции из работы [159]. Содержание БКЦ на внешней поверхности цеолитных кристаллов было определено по интенсивности полосы адсорбированного ДТБМП ( $3375\text{ см}^{-1}$ ).

Спектры *ядерного магнитного резонанса* при вращении под магическим углом (*ЯМР ВМУ*)<sup>11</sup> получали на приборе VARIAN Unity Inova AS-500.

Спектры  $^{29}\text{Si}$  снимались на частоте  $130,318$  на датчике ТЗ 7,5 при скорости вращения  $4500\text{ Гц}$ , промежуток между сканами составлял 30 секунд. Хим. сдвиги были откалиброваны относительно тетраметилсилана ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ). При съемке спектров  $^{29}\text{Si}$  КП величина протонного импульса составляла  $5,25\text{ мкс}$ , промежуток между сканами составлял 5 с и время контакта 2 мс.

Спектры  $^{27}\text{Al}$  были сняты на датчике ТЗ 3,2 на частоте  $130,318$  при скорости вращения  $15\text{ кГц}$ , промежуток между сканами составлял 0,5 с. Хим. сдвиг был откалиброван относительно  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Спектры  $^{13}\text{C}$  КП были записаны на частоте  $125,758$  на датчике ТЗ 3,2 при скорости вращения  $15\text{ кГц}$ , промежуток между сканами составлял 2 с, величина протонного импульса –  $1,4\text{ мкс}$  и время контакта – 2 мс. Хим. сдвиг был откалиброван относительно низкочастотного сдвига адамантана при  $29,5\text{ м.д.}$

---

<sup>10</sup> Автор благодарит к.х.н. А.Г.Попова за исследование синтезированных образцов методом ИК-спектроскопии адсорбированных пиридиновых оснований

<sup>11</sup> Автор благодарит Андриако Е.П. за исследование синтезированных образцов методом ЯМР ВМУ

Механическую прочность гранулированных катализаторов определяли путем радиального сжатия гранул с помощью универсальной испытательной машины серии НхК-S/U, тип Н5КС с датчиком силы №АР29704 (250Н). Индивидуальные гранулы катализатора были прокалены, измерены по длине, размещены между двумя ровными плоскостями и подвержены воздействию сдавливающей силы. Измерялась сила, необходимая для раздавливания гранулы. Процедура повторялась несколько раз, в качестве конечного результата использована средняя сила, отнесённая к миллиметру длины.

### 2.7. Методика проведения ЯМР *in situ* экспериментов

Для приготовления реакционных смесей РС-I и РС-II для экспериментов с использованием спектроскопии ядерного магнитного резонанса с вращением под магическим углом (ЯМР ВМУ) *in situ*<sup>12</sup> по исследованию процессов кристаллизации в качестве источника кремния использовали силикагель, обогащенный <sup>29</sup>Si (<sup>29</sup>SiO<sub>2</sub>), в качестве темплата гидроксид тетраэтиламмония, меченный изотопом <sup>13</sup>C по одной метильной группе (<sup>13</sup>C-ТЕАОН), остальные реагенты и методика приготовления РС-I и РС-II не отличались от условий гидротермального синтеза ВЕА/ГТК(I) и ВЕА/ГТК(II).

Эксперименты ЯМР ВМУ на ядрах <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al и <sup>29</sup>Si проводились на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 ( $\nu^1\text{H} = 400,1$  МГц,  $\nu^{13}\text{C} = 100,6$  МГц,  $\nu^{27}\text{Al} = 104,3$  МГц,  $\nu^{29}\text{Si} = 79,5$  МГц). В работе были использованы методы ЯМР спектроскопии твердого тела, основанные на адаптированных импульсных методиках, позволяющих получить разностороннюю информацию о структуре жидких и твёрдых интермедиатов, аморфных и кристаллических, подвижных и жёстких структур, которые образуются в ходе синтеза цеолитов ВЕА.

Эксперимент ЯМР ВМУ *in situ* проводился следующим образом. 55 мг РС помещалось в 7-мм ячейку автоклавного типа. Данная ячейка помещалась в 7-мм ВМУ-ротор и опускалась в спектрометр. После достижения выбранной частоты вращения температура реакции повышалась на 5 град в 1 мин до 140 °С и поддерживалась в течение 40 ч.

---

<sup>12</sup> Автор благодарит к.х.н. Колягина Ю.Г., к.х.н. Якимова А.В., к.х.н. Касьянова И.А. за исследование механизмов кристаллизации методом ЯМР ВМУ *in situ*

Для экспериментов *in situ* использовался 7 мм двухканальный Н/Х ВМУ ЯМР-датчик (Bruker). Частота вращения составляла 5 кГц для всех экспериментов. Использовались следующие параметры и последовательности импульсов:

-  $^{27}\text{Al}$ -DP: прямая одноимпульсная поляризация без развязки. Длительность импульса  $\pi/12$  – 1 мкс, время между сканированиями – 0,15 с, количество сканирований – 4096, общая продолжительность импульсного эксперимента – 14 мин. Эталон: 1 М водный раствор  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  – 0 м.д.

-  $^{13}\text{C}$ -CP: эксперимент с использованием кросс-поляризации  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  с развязкой по  $^1\text{H}$ . Длительность импульса  $\pi/2$  – 5,5 мкс, время контакта – 2 мс, время между сканированиями – 2 с, количество сканирований – 2048, общая продолжительность импульсного эксперимента: 70 мин. Эталон: твердый алмаantan – 38,48 м.д. (СН-группа алмантана).

-  $^{29}\text{Si}$ -DP: прямая одноимпульсная поляризация без развязки. Длительность импульса  $\pi/4$  – 4 мкс, время между сканированиями – 10 с, количество сканирований – 150, общая продолжительность импульсного эксперимента – 26 мин. Эталон: тетраметилсилан – 0 м.д.

-  $^{29}\text{Si}$ -CP: эксперимент с использованием кросс-поляризации  $^1\text{H}$  -  $^{29}\text{Si}$  с развязкой по  $^1\text{H}$ . Длительность импульса  $\pi/2$  – 5,5 мкс, время контакта – 5 мс, время между сканированиями – 1 с, количество сканирований – 2048, общая продолжительность импульсного эксперимента – 36 мин.

## 2.8. Каталитические эксперименты

Каталитические свойства полученных образцов были изучены в реакции алкилирования бензола пропиленом в проточной каталитической установке, оборудованной реактором с неподвижным слоем катализатора в жидкофазном (170 °С, 3,0 МПа) и газофазном (200 °С, 0,1 МПа) режиме при различной массовой скорости подачи сырья ( $4-1000 \text{ Г}_{\text{сырья}}/(\text{Г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ ) и мольном соотношении бензол/пропилен (Б/П) = 5/1 или 10/1. В качестве газа-носителя использовали азот, который подавали в реактор с объемной скоростью 30 мл/мин. Каталитическая установка включала реактор из нержавеющей стали, печь с терморегулятором, пневмосистему задания давления, насос для подачи жидкого сырья, систему подачи и измерения расхода газов. Схема установки представлена на рисунке 2.2.

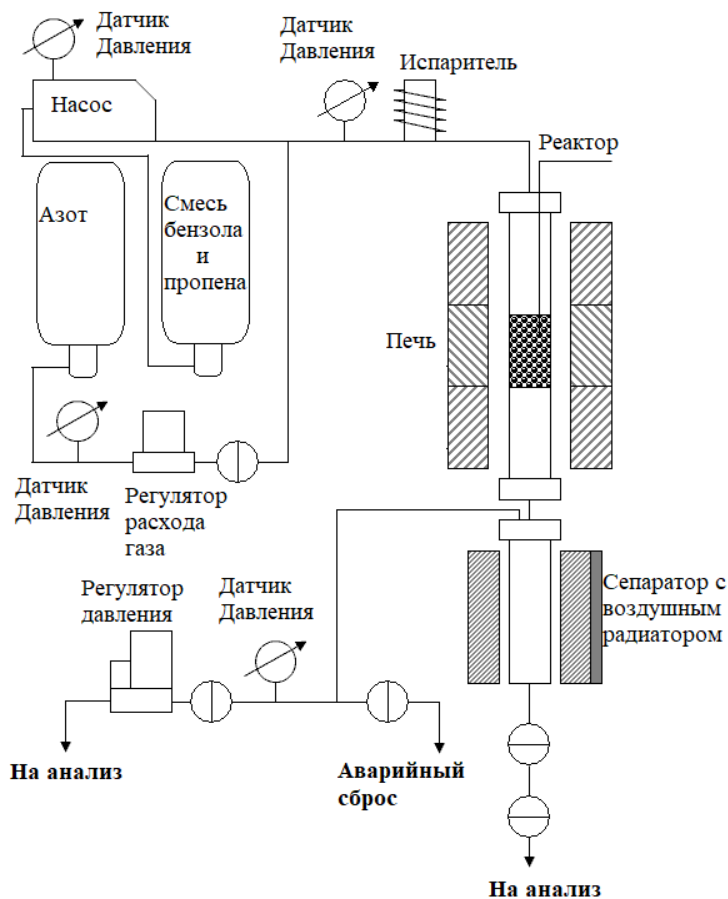


Рисунок 2.2 – Схема каталитической установки

В начале эксперимента навеску катализатора фракцией 0,5-1,0 мм разбавленную кварцем фракцией 1–2 мм загружали в реактор. Реактор с катализатором помещали в печь, ее температуру поддерживали постоянной с точностью  $\pm 2$  °С с помощью регулятора температуры. Температуру реакционной зоны контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, размещённой в слое катализатора. Газ-носитель подавали в реактор с помощью массового расходомера («Bronkhorst»). Смесь бензола и пропилена подавали в реактор с помощью поршневого насоса TOP-2 («Унисит»).

До подачи реакционного сырья все катализаторы проходили предобработку при 350 °С в течение 30 мин в токе азота 30 мл/мин, после чего температуру снижали до температуры реакции. Затем в реактор подавали смесь бензола с пропиленом и через определенные промежутки времени на выходе из реактора отбирали пробы на анализ.

### 2.8.1. Выбор условий для сравнения активности катализаторов

Используемые в промышленности условия проведения каталитического алкилирования бензола пропиленом (0,1-3,0 МПа, 125-240 °С, Б/П = (9-3)/1, массовая скорость подачи сырья 2-4 г/(г\*ч)) приводят к 100%-й конверсии используемого пропилена, что затрудняет сравнение катализаторов. В данной работе для корректного сравнения активности катализаторов были специально подобраны условия при высокой массовой скорости подачи реагентов. Результаты экспериментов, проведенных на цеолите ВЕА производства Zeolyst, в жидкофазном режиме приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Выбор условий алкилирования бензола пропиленом на цеолите ВЕА (170°С, 3,0 МПа, мольное соотношение Б/П=10/1)

№ эксперимента	Масса катализатора, мг	Массовая скорость подачи сырья, г/(г*ч)	Конверсия пропилена, %
1	1500	4	99,9
2	13	980	78,5
3	25	1000	82,5
4	50	1000	85,3
5	100	1000	85,7

\* В таблице указано среднее значение конверсии пропилена и селективности по продуктам в течение трехчасового эксперимента.

Таким образом, для проведения каталитических исследований во избежание проскока была выбрана минимальная навеска катализатора – 0,05 г. Массовая скорость подачи сырья 1000 г/(г\*ч) при мольном отношении Б/П=10/1 соответствует массовой скорости подачи сырья по пропилену 52 г/(г\*ч).

### 2.9. Хроматографический анализ продуктов реакции

Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе Кристалл-2000М фирмы «Хроматэк Аналитик», оснащённом пламенно-ионизационным детектором. Для анализа применяли капиллярные колонки типа SE-30 со сшитым полидиметилсилоксаном в качестве неподвижной фазы. Длина колонок составляла 30 м, внутренний диаметр 0,2 мм, толщина слоя 0,3



мкм. В качестве газа-носителя использовали азот. При анализе газовых проб использовали метан в качестве внутреннего стандарта. Метан подавали в ток газообразных продуктов реакции при помощи формирователя газовых потоков («Мета-хром»). Поток продуктов смешивали со стандартом – метаном и анализировали online на хроматографе с шестипортовым краном-дозатором.

Анализ проводили в следующем температурном режиме: выдержка 3 минуты при 40 °С, а затем подъем со скоростью 10 град/мин от 40 до 200 °С, выдержка 2 минуты при 200 °С. Запись и обработку хроматограмм проводили при помощи программно-аппаратного комплекса «Хроматэк Аналитик». Продукты реакции идентифицировали путём сопоставления их времён удерживания со временами удерживания эталонных веществ в одинаковых условиях. Во всех исследованиях относительная ошибка хроматографического анализа составляла не более 3%.

Поскольку в исходной смеси присутствовал избыток бензола, то расчёт конверсии производили по алкилирующему агенту. Конверсию пропилена по продуктам реакции (в %) рассчитывали по формуле:

$$K = 100 * \frac{\sum \left( \frac{S_i * k_i * \omega_i}{M_i} \right)}{\sum \left( \frac{S_i * k_i * \omega_i}{M_i} \right) + \left( \frac{S_{\text{пропилен}} * k_{\text{пропилен}}}{M_{\text{пропилен}}} \right)}$$

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

$M_i$  – молекулярная масса  $i$ -го продукта,

$\omega_i$  – коэффициент, позволяющий учесть количество молекул пропилена, вошедших в  $i$ -ый продукт,

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

Селективность образования из пропилена  $i$ -го продукта (мас.%) определяли по формуле:

$$X_i = 100 * \frac{S_i * k_i}{\sum (S_i * k_i)}$$

В расчетах использовали коэффициенты, указанные в справочнике [160] или определенные путем хроматографического анализа эталонных смесей. Используемые коэффициенты указаны в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Параметры обработки хроматографических данных

Вещество	$k_i$ *	$\omega_i$ **
метан	1,23	
Пропилен	1,08	1,0
Кумол	1,0	1,0
н-пропилбензол (н-НБ)	1,0	1,0
Диизопропилбензолы (ДИПБ)	1,0	2,0
Триизопропилбензол (ТИПБ)	1,0	3,0
Алкилароматические молекулы состава $C_8-C_{15}$	1,0	0,33-3,0
Олефины	1,08	1,0-2,3

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

\*\* $\omega_i$  – коэффициент, учитывающий количество молекул пропилена, вошедших в  $i$ -ый продукт

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Гидротермальная кристаллизация цеолита ВЕА

##### 3.1.1. Выбор условий синтеза

##### 3.1.1.1. Выбор состава РС

Результаты по выбору состава реакционной смеси и свойствам цеолитов ВЕА, полученных методом ГТК опубликованы в работах [161, 162]<sup>13</sup>.

Основным параметром цеолитов, определяющим их кислотные и каталитические свойства, является соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите. Поэтому первый этап работы был нацелен на определение состава РС, необходимого для получения цеолита ВЕА с оптимальным химическим составом для дальнейшего использования в качестве катализатора процесса синтеза кумола. Для этого гидротермальной кристаллизацией согласно классической методике получения цеолита ВЕА [13, 14], в одинаковых условиях путем варьирования количества алюминия в РС была получена серия образцов ВЕА/ГТК(Х), где Х – мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходной РС (образцы ВЕА/ГТК(25), ВЕА/ГТК(50), ВЕА/ГТК(100) и ВЕА/ГТК(400)). По данным РФА, все синтезированные образцы ВЕА являлись высоко кристаллическими и не содержали примесей других фаз (рисунок 3.1). Было показано, что изменение мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакционной смеси приводит к изменению не только химического состава, текстуры, морфологии и размера кристаллов, но и к уменьшению концентрации кислотных центров цеолита ВЕА (таблица 3.1).

---

<sup>13</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: **Бок Т.О.**, Onuchin, E.D., Zabil'skaya A.V., Konnov S.V., Knyazeva E.E., Panov A.V., Kleimenov A.V., Ivanova I.I. Nanocrystalline zeolites beta: Features of synthesis and properties //Petroleum chemistry. 2016. V.56, № 12. P. 1160-1167 [161]. **Бок Т.О.**, Andriako E.P., Bachurina D.O., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Benzene Alkylation with Propylene in the Presence of Nanocrystalline Zeolites Beta with Different Compositions // Petroleum Chemistry. 2019. V. 59, № 12. P. 1320-1325. [162]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Бок Т.О. составил 60 %.

Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

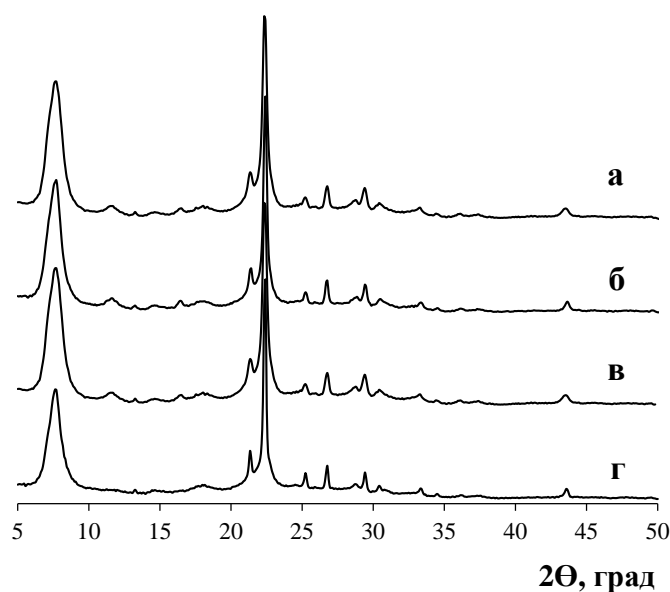


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы РФА для цеолитов ВЕА, полученных методом ГТК из различного состава РС: а – ВЕА/ГТК(25), б – ВЕА/ГТК(50), в – ВЕА/ГТК(100), г – ВЕА/ГТК(400)

Таблица 3.1 – Физико-химические характеристики цеолитов ВЕА, полученных методом ГТК из различного состава РС

Образец	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль/ моль	S, м <sup>2</sup> /г	S <sub>внешн</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	Размер кристаллов, нм	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
ВЕА/ГТК(25)	14	450	100	0,23	0,18	1000-1500	1430
ВЕА/ГТК(50)	24	570	160	0,32	0,21	100–300	1250
ВЕА/ГТК(100)	32	615	125	0,33	0,23	200–300	1110
ВЕА/ГТК(400)	55	615	85	0,32	0,24	200–300	780

V<sub>общ</sub> - объем пор, S - поверхность образца,

V<sub>микро</sub> - объем микропор, S<sub>внешн</sub> – внешняя поверхность образца

Анализ химического состава синтезированных образцов показал, что отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кристаллических продуктах меньше, чем в исходной РС, что свидетельствует о неполном вовлечении кремния в состав цеолита. При увеличении отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в РС от 25 до 400 степень вовлечения кремния в цеолит уменьшалась, отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в цеолитных образцах изменялось от 14 до 55, соответственно. Изменение химического состава цеолита сопровождалось

морфологическими изменениями. Образец ВЕА/ГТК(25), представлял собой нанокристаллы размером около 100 нм, объединенные в агломераты размером 1,0-1,5 мкм (рисунок 3.2а). Снижение концентрации алюминия в РС при синтезе образцов приводило к формированию поликристаллов размером 100-300 нм, образованных из первичных нанокристаллитов 10-30 нм (рисунок 3.2б,в). Дальнейшее уменьшение содержания алюминия в образце ВЕА/ГТК(400) привело к формированию изолированных кристаллов с узким распределением частиц по размеру (рисунок 3.2г).

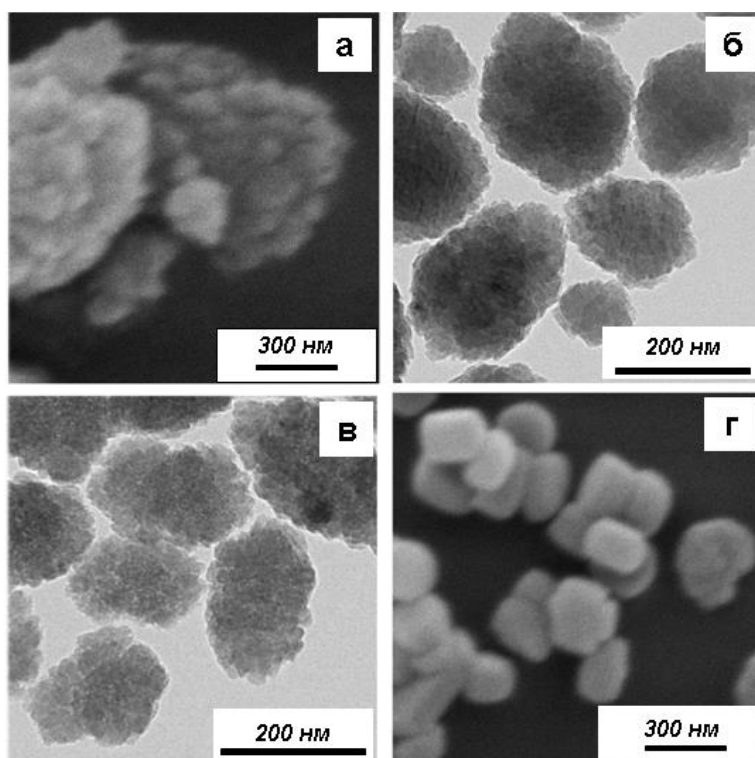


Рисунок 3.2 – Микрофотографии СЭМ (а,г) и ПЭМ (б,в) цеолитов ВЕА, полученных методом ГТК из различного состава РС: а – ВЕА/ГТК(25), б – ВЕА/ГТК(50), в – ВЕА/ГТК(100), г – ВЕА/ГТК(400)

По данным низкотемпературной адсорбции азота, синтезированные образцы обладали развитой пористой структурой с объемом пор 0,23-0,32 см<sup>3</sup>/г и объемом микропор 0,18-0,24 см<sup>3</sup>/г, поверхность микропор достигала 530 м<sup>2</sup>/г (таблица 3.1). Изотерма образца ВЕА/ГТК(25) полностью соответствует изотерме I типа по классификации ИЮПАК, что свидетельствует о микропористой природе образца (рисунок 3.3). Высокая величина внешней поверхности в этом образце, составляющая 100 м<sup>2</sup>/г (таблица 3.1), соответствует агрегативной форме цеолитных

нанокристаллов (Рисунок 3.2а). Уменьшение размеров первичных нанокристаллитов в образцах ВЕА/ГТК(50) и ВЕА/ГТК(100) обусловило рост внешней поверхности до 160 и 125 м<sup>2</sup>/г соответственно. Аналогичный подъем наблюдается и на изотерме образца ВЕА/ГТК(400), однако его положение смещено по сравнению с изотермами образцов ВЕА/ГТК(50) и ВЕА/ГТК(100) в область более высоких значений  $p/p_0$ . Такой вид изотермы типичен для кристаллических цеолитов с изолированными кристаллами. В результате формирования индивидуальных кристаллов размером 200-300 нм внешняя поверхность этого образца уменьшилась до 85 м<sup>2</sup>/г.

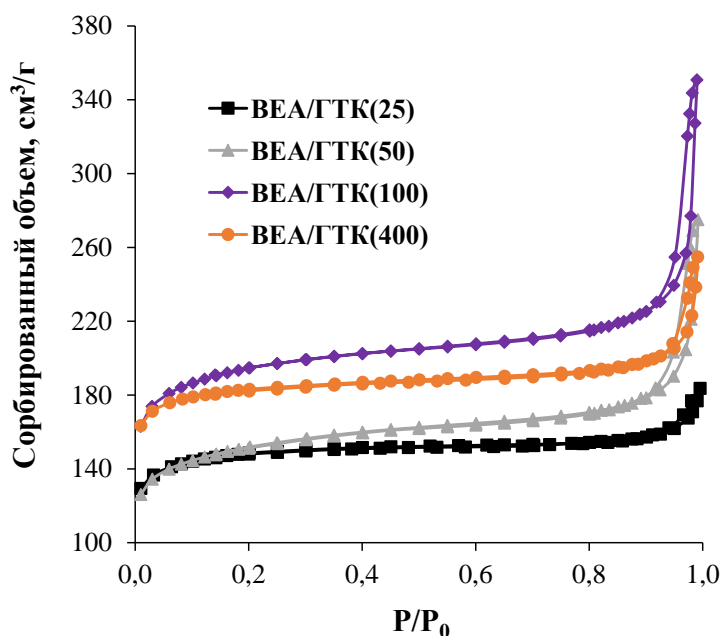


Рисунок 3.3 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для цеолитов ВЕА, полученных методом ГТК из различного состава РС

Кислотные свойства полученных образцов были изучены с использованием метода термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>). Как видно из рисунка 3.4, на спектрах ТПД NH<sub>3</sub> присутствуют два максимума, свидетельствующих о наличии в образцах двух типов кислотных центров: слабых центров с максимумом термодесорбции около 200-230 °С и сильных центров с максимумом термодесорбции 380-400 °С. Величины концентраций кислотных центров коррелировали с отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в цеолитах ВЕА. Общая концентрация кислотных центров в синтезированных образцах варьировалась от 780 до 1430 мкмоль/г (таблица 3.2).

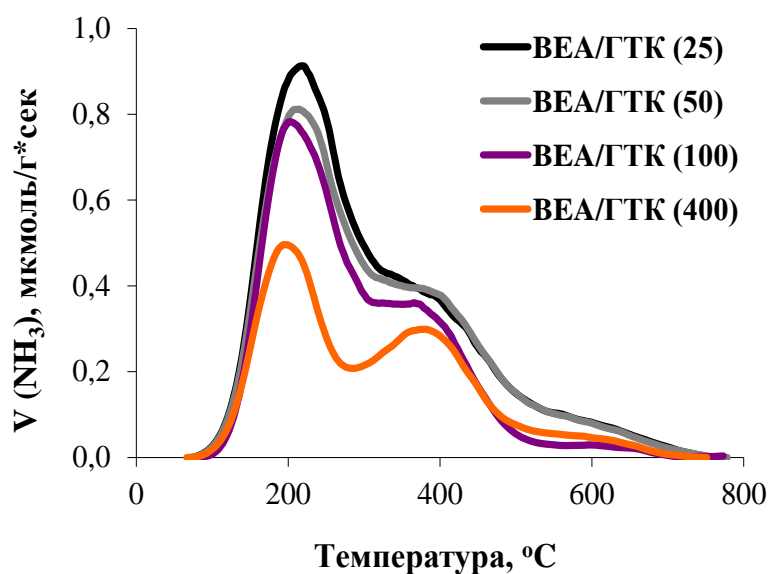


Рисунок 3.4 – Данные ТПД  $\text{NH}_3$  цеолитов ВЕА, синтезированных методом ГТК из различного состава РС

Таблица 3.2 – Кислотные характеристики цеолитов ВЕА, полученных методом ГТК из различного состава РС

Образец	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , моль/моль	Концентрация слабых кислотных центров, мкмоль/г	Концентрация сильных кислотных центров, мкмоль/г	Общая концентрация кислотных центров, мкмоль/г
ВЕА/ГТК(25)	14	890	540	1430
ВЕА/ГТК(50)	24	715	535	1250
ВЕА/ГТК(100)	32	665	445	1110
ВЕА/ГТК(400)	55	395	385	780

Согласно данным таблицы 3.2, образцы ВЕА/ГТК(25) и ВЕА/ГТК(50) обладали близкой концентрацией сильных кислотных центров, а различия в концентрации кислотных центров (1430 и 1250 мкмоль/г, соответственно) были связаны, главным образом, с содержанием слабых кислотных центров в образцах. Для образцов ВЕА/ГТК(100) и ВЕА/ГТК(400) наблюдалось смещение положения высокотемпературного максимума в область более низких температур, что может указывать на уменьшение силы кислотных центров в полученных образцах (рисунок 3.4).

Каталитические свойства синтезированных образцов были изучены в реакции алкилирования бензола пропиленом в проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Условия реакции были следующими: температура 170 °С, давление 3,0 МПа, массовая скорость подачи сырья 1000 г/г\*ч, мольное соотношение бензол/пропилен (Б/П)=10/1. Основными продуктами реакции являлись кумол и диизопропилбензолы (ДИПБ), в незначительных количествах наблюдали триизопропилбензол (ТИПБ), н-пропилбензол (нПБ), а также олигомеры пропилена и алкилароматические углеводороды («другие продукты») (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Каталитические свойства цеолитов ВЕА с различной концентрацией кислотных центров в алкилировании бензола пропиленом (170 °С, 3,0 МПа, 1000 г/г\*ч, Б/П= 10/1)

Показатели процесса	Катализатор			
	ВЕА/ГТК(25)	ВЕА/ГТК(50)	ВЕА/ГТК(100)	ВЕА/ГТК(400)
Конверсия $C_3H_6^*$ , %	81	82	77	69
Селективность по продуктам, мас. %:				
Кумол	92,7	92,1	91,4	90,8
ДИПБ	7,1	7,6	8,2	8,8
ТИПБ	0,02	0,03	0,07	0,08
нПБ	0,03	0,03	0,03	0,03
Другие продукты	0,15	0,21	0,26	0,31

\*максимально достигнутая конверсия  $C_3H_6$ , %

Сравнение каталитических свойств цеолитов ВЕА с различной концентрацией брэнстедовских кислотных центров, полученных методом ГТК из разного состава РС, показало, что увеличение концентрации кислотных центров в цеолите ВЕА приводит к росту активности катализатора в алкилировании и увеличению селективности по кумолу за счет снижения вклада продуктов дальнейшего алкилирования (ДИПБ и ТИПБ), а также олигомеров пропилена и их производных.

Обнаружено, что в данных условиях наиболее активным катализатором является образец ВЕА/ГТК(50). Образец ВЕА/ГТК(25), несмотря на более высокую концентрацию кислотных центров, демонстрировал меньшую активность, чем образец ВЕА/ГТК(50). Очевидно, преимущества образца ВЕА/ГТК(50) в данном



режиме работы катализатора обусловлены не кислотными, а морфологическими особенностями. Этот образец обладает наиболее развитой внешней поверхностью ( $160 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что обусловлено размером нанокристаллитов (10-30 нм), образующих поликристаллы 100-300 нм (рисунок 3.2). При такой морфологии частиц достигается бóльшая доступность реагирующих молекул к кислотным центрам цеолита, что обеспечивает высокую активность катализатора. Кроме того, было показано, что образец ВЕА/ГТК(50) с меньшим размером кристаллов работает более стабильно (рисунок 3.5). Образцы ВЕА/ГТК(100) и ВЕА/ГТК(400) продемонстрировали более низкую конверсию пропилена, что коррелирует с данными ТПД  $\text{NH}_3$ .

Как следует из представленных в таблице 3.3 величин селективностей, для всех образцов селективность образования кумола превысила 90 мас.%. Наибольшие селективности образования кумола (92,7 и 92,1 мас.%) наблюдались для образцов ВЕА/ГТК(25) и ВЕА/ГТК(50), что может быть связано с более высокой концентрацией кислотных центров в этих катализаторах, обеспечивающей снижение вклада вторичных процессов. Уменьшение концентрации кислотных центров в образце ВЕА/ГТК(50) (1250 мкмоль/г) по сравнению с ВЕА/ГТК(25) (1430 мкмоль/г) приводило к незначительному уменьшению селективности по кумолу и росту селективности образования ДИПБ и ТИПБ.

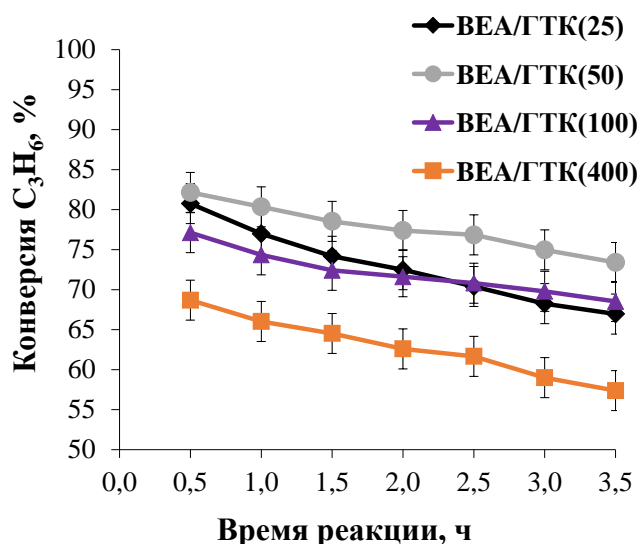


Рисунок 3.5 – Зависимость конверсии пропилена от времени реакции при  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3,0 МПа,  $1000 \text{ г}/\text{г}\cdot\text{ч}$ , Б/П=10/1 для образцов, полученных методом ГТК из различного состава РС

Таким образом, было установлено, что цеолиты BEA, полученные методом ГТК из реакционной смеси с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 50$ , обладающие высокой концентрацией кислотных центров ( $\sim 1300$  мкмоль/г) и малым размером кристаллов (100-300 нм), проявляют наибольшую каталитическую активность в данной реакции. Этот состав был выбран для дальнейшего исследования.

### 3.1.1.2. Выбор исходных реагентов и способа синтеза

В литературе описано большое количество методик гидротермального синтеза цеолитов BEA, отличающихся исходными реагентами, составом реакционных смесей, а также порядком смешения реагентов [13-19]. При этом в большинстве работ получение цеолитов BEA методом ГТК описывают, главным образом, как процесс, протекающий по жидкофазному механизму. Однако имеются сведения о возможности формирования цеолита BEA по твердофазному механизму.

Для исследования механизма кристаллизации цеолита BEA и определения его влияния на физико-химические и каталитические свойства были выбраны две методики: методика I, предложенная в работах [13, 14], в которой авторы предполагают жидкофазный механизм, и методика II, предложенная в работе [15], в которой авторы предполагают твердофазный механизм. В соответствии с [13, 14], в методике I в качестве источников Si и Al использовали аэросил ( $\text{SiO}_2$ ) и алюминат натрия  $\text{NaAlO}_2$ , в качестве структурообразователя – гидроксид тетраэтиламмония (TEAON), также при приготовлении РС применяли неорганическую щелочь NaOH и хлориды щелочных металлов KCl и NaCl. Приготовление РС по методике I включало следующие стадии:

- 1) приготовление раствора, содержащего TEAON, KCl и NaCl,
- 2) добавление источника Si к раствору и формирование геля,
- 3) приготовление щелочного раствора  $\text{NaAlO}_2$ ,
- 4) добавление щелочного раствора  $\text{NaAlO}_2$  к гелю,
- 5) гомогенизирование РС.

Состав РС был следующим:  $0,02\text{Al}_2\text{O}_3^* 1,0\text{SiO}_2^* 0,06\text{Na}_2\text{O}^* 0,43\text{TEAON}^* 17\text{H}_2\text{O}^* 0,02\text{NaCl}^* 0,02\text{KCl}$ . Далее приготовленную по методике I реакционную смесь кристаллизовали при  $135^\circ\text{C}$  в течение 48 ч.

В случае методики II в качестве реагентов при приготовлении РС

использовали силиказоль,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaOH}$ , 35 %-ный водный раствор ТЕАОН [15].

Приготовление РС по методике II включало следующие стадии:

- 1) приготовление раствора, содержащего ТЕАОН,  $\text{NaOH}$  и источник  $\text{Al}$ ,
- 2) добавление к полученному раствору источника  $\text{Si}$
- 3) гомогенизирование РС в течение 14 ч.

Состав РС был следующим:  $0,02\text{Al}_2\text{O}_3^* 1,0\text{SiO}_2^* 0,04\text{Na}_2\text{O}^* 0,38\text{ТЕАОН}^* 21\text{H}_2\text{O}$ . Далее приготовленную по методике II реакционную смесь кристаллизовали при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 48 ч.

Таким образом, выбранные методики характеризовались близкими составами РС, однако отличались используемыми реагентами, а именно природой используемого источника  $\text{Si}$  и присутствием хлоридов щелочных металлов ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ), а также последовательностью смешения реагентов. Для установления основных факторов, определяющих механизм кристаллизации, было исследовано влияние источника  $\text{Si}$ , присутствия щелочных металлов ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ) и порядка смешения реагентов на свойства алюмосиликатных твердых гелей, формирующихся на начальных этапах синтеза, а также свойства конечных продуктов кристаллизации. В случае методики I варьировали 2 параметра: 1) источник кремния (аэросил, силикагель); 2) присутствие в РС солей щелочных металлов ( $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ ) (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Составы РС и условия ГТК цеолитов ВЕА по методике I

Серия	Источник Si	Состав РС, моль/моль $\text{SiO}_2$					Условия синтеза	
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	ТЕАОН	$\text{H}_2\text{O}$	другое	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$
ВЕА/ГТК(I)-1(t)	аэросил	0,02	0,06	0,43	17	0,02NaCl, 0,02KCl	135	<b>0-48</b>
ВЕА/ГТК(I)-2(t)	силикагель	0,02	0,06	0,43	17	0,02NaCl, 0,02KCl	135	<b>0-48</b>
ВЕА/ГТК(I)-3(t)	силикагель	0,02	0,06	0,43	17	-	135	<b>0-48</b>

Физико-химические характеристики твердых фаз, выделенных на начальных этапах синтеза, и полученных в результате кристаллизации цеолитов ВЕА для различных серий методики I представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Характеристики твердых фаз, выделенных на начальных этапах синтеза, и конечных продуктов кристаллизации, полученных по методике I

Образец	Фазовый состав	Химический состав			Объем пор, см <sup>3</sup> /г		Размер кристаллов, нм	a <sub>0</sub> (NH <sub>3</sub> ), мкмоль/г
		Si/Al	TEA <sup>+</sup> /Al	M <sup>+</sup> /Al	V <sub>общ</sub>	V <sub>микро</sub>		
BEA/ГТК(I)-1(0)	Аморфная фаза	5	0,3	0,8	0,15	0,01	-	-
BEA/ГТК(I)-1(48)	BEA	12	0,9	0,1	0,32	0,21	100-300	1250
BEA/ГТК(I)-2(0)	Аморфная фаза	6	0,3	0,8	0,17	0,01	-	-
BEA/ГТК(I)-2(48)	BEA	11	0,9	0,1	0,31	0,21	200-500	1180
BEA/ГТК(I)-3(0)	Аморфная фаза	7	0,2	0,8	0,18	0,01	-	-
BEA/ГТК(I)-3(48)	BEA	12	0,9	0,1	0,31	0,23	300-700	1120

Согласно данным, представленным в таблице 3.5, полученные из различных серий методики I цеолиты BEA обладали близким химическим составом (отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в продукте ~22-24), а также близкими текстурными характеристиками (V<sub>микро</sub> ~0,21-0,23 см<sup>3</sup>/г) и кислотными свойствами. В то же время размер кристаллов BEA для серий с использованием различных источников Si несколько различался. На рисунке 3.6 представлены микрофотографии СЭМ продуктов кристаллизации для различных серий методики I.

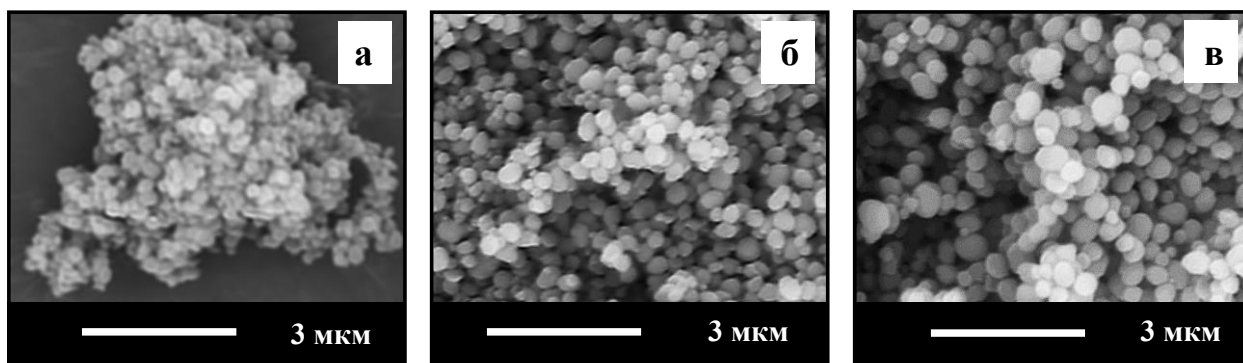


Рисунок 3.6 – СЭМ изображения синтезированных по методике I цеолитов BEA: а – BEA/ГТК(I)-1(48), б – BEA/ГТК(I)-2(48), в – BEA/ГТК(I)-3(48)

Так, продукт кристаллизации ВЕА/ГТК(І)-1(48) представлял собой кристаллы ВЕА размером 100-300 нм, в то время как размер кристаллов образца ВЕА/ГТК(І)-2(48) составлял 200-500 нм. Для образца ВЕА/ГТК(І)-3(48), полученного в отсутствие хлоридов щелочных металлов КСl и NaCl, наблюдалось некоторое увеличение размера кристаллов ВЕА (300-700 нм).

Из представленных в таблице 3.5 данных также видно, что свойства твердых фаз, сформированных на начальных этапах синтеза, для различных серий методики І были близки. Исходные твердые фазы представляли собой обогащенные алюминием AlSi-гели (отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в твердой фазе ~10-14), заряд которых компенсирован, главным образом, катионами щелочных металлов ( $M^+/\text{Al} \sim 0,8$ ). Кроме того, наблюдались схожие закономерности эволюции отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в твердой фазе в ходе кристаллизации для различных серий методики І (рисунок 3.7). В процессе синтеза существенное изменение отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в AlSi-геле наблюдалось преимущественно в процессе роста кристаллов для всех серий.

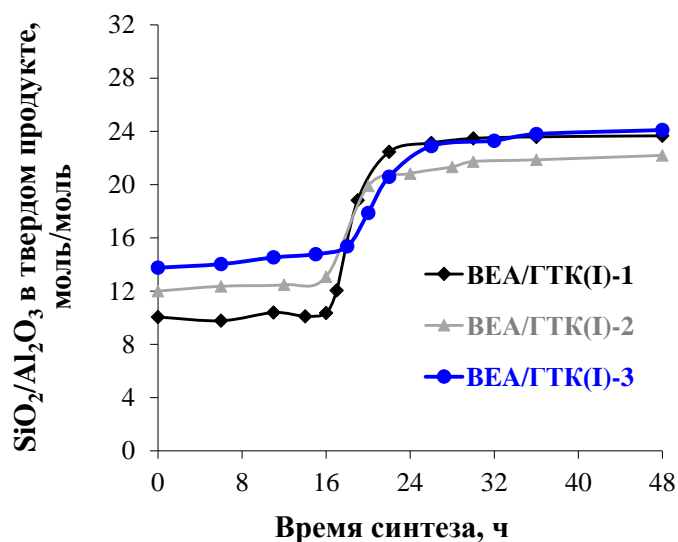


Рисунок 3.7 – Изменения отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в твердой фазе в ходе кристаллизации для различных серий методики І

Таким образом было продемонстрировано, что источник кремния и присутствие хлоридов щелочных металлов в РС в методике І влияет, главным образом, на размер частиц цеолита ВЕА, однако не оказывает существенного влияния на закономерности формирования цеолита ВЕА.

В случае исходной методики ІІ варьировали источник кремния. С целью

приведения к единому источнику Si и дальнейшему корректному сравнению методик, была проведена замена источника кремния на силикагель (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Составы РС и условия ГТК цеолитов ВЕА по методике II

серия	Состав РС, моль/моль SiO <sub>2</sub>						Условия синтеза	
	Источник Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TEAON	H <sub>2</sub> O	другое	T, °C	t, ч
ВЕА/ГТК(II)-1(0)	силиказоль	0,02	0,04	0,38	21	-	150	<b>0-48</b>
ВЕА/ГТК(II)-2(0)	силикагель	0,02	0,04	0,38	21	-	150	<b>0-48</b>

Характеристики твердых фаз, выделенных на начальных этапах кристаллизации, и полученных в результате синтеза цеолитов ВЕА для серий методики II представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Характеристики твердых фаз, выделенных на начальных этапах кристаллизации, и конечных продуктов синтеза, полученных по методике II

Образец	Фазовый состав	Химический состав			Объем пор, см <sup>3</sup> /г		Размер кристаллов, нм	a <sub>0</sub> (NH <sub>3</sub> ), мкмоль/г
		Si/Al	TEA <sup>+</sup> /Al	M <sup>+</sup> /Al	V <sub>общ</sub>	V <sub>микро</sub>		
ВЕА/ГТК(II)-1(0)	Аморфная фаза	13	0,9	0,2	1,04	0,02	-	-
ВЕА/ГТК(II)-1(48)	ВЕА	14	0,9	0,1	0,30	0,20	600-1200	1270
ВЕА/ГТК(II)-2(0)	Аморфная фаза	11	0,8	0,2	1,10	0,02	-	-
ВЕА/ГТК(II)-2(48)	ВЕА	12	0,9	0,1	0,35	0,21	400-800	1350

Согласно таблице 3.7, синтезированные по методике II с использованием различных источников Si цеолиты ВЕА обладали схожим химическим составом (отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 28-24), близкими текстурными характеристиками (V<sub>микро</sub> ~ 0,20-0,21 см<sup>3</sup>/г) и кислотными свойствами. Однако, по данным СЭМ, размер кристаллов ВЕА для образца ВЕА/ГТК(II)-1(48) (600-1200 нм) был несколько больше размера кристаллов образца ВЕА/ГТК(II)-2(48) (400-800 нм) (рисунок 3.8).

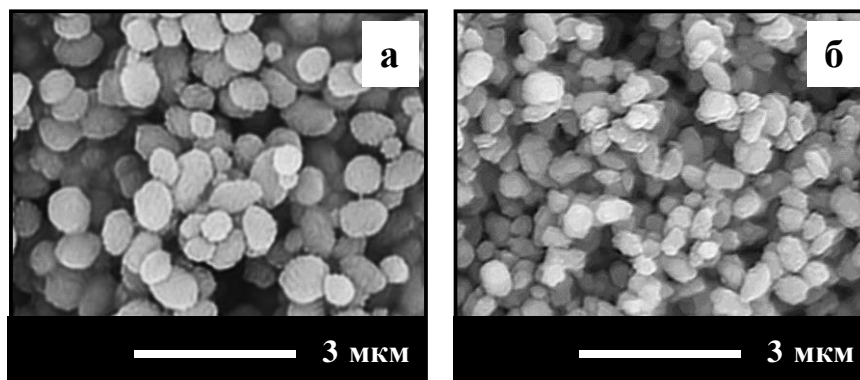


Рисунок 3.8 – СЭМ изображения синтезированных по методике II цеолитов BEA: а – BEA/GTK(II)-1(48), б – BEA/GTK(II)-2(48)

Свойства твердых фаз, выделенных на начальных этапах кристаллизации, для различных серий методики II, также как и в случае методики I, были схожими. Более того, химический состав исходных твердых фаз был близок к составу конечных продуктов кристаллизации (таблица 3.7). Заряд исходных AlSi-гелей, в отличие от методики I, был компенсирован, главным образом, катионами темплата ( $\text{TEA}^+/\text{Al} \sim 0,8-0,9$ ). В ходе кристаллизации для различных серий методики II наблюдались схожие закономерности эволюции твердых алюмосиликатных гелей, состав которых менялся незначительно (рисунок 3.9).

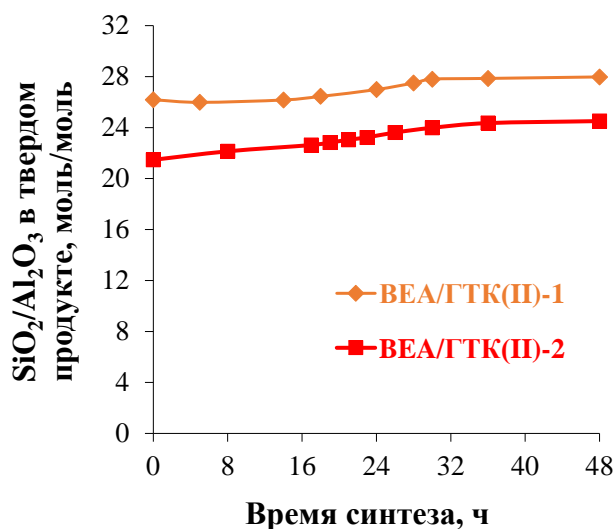


Рисунок 3.9 – Изменение отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в твердой фазе в ходе кристаллизации для различных серий методики II

Сопоставление кинетик кристаллизации по методике I и методике II показывает, что основное влияние на кинетику кристаллизации оказывает порядок смешения реагентов. В случае методики I, включающей добавление источника Si на

начальных этапах смешения реагентов при приготовлении РС, кинетика изменения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в ходе кристаллизации указывает на жидкофазный механизм, независимо от источника Si и присутствия хлоридов щелочных металлов (KCl, NaCl) в РС. В случае методики II, включающей добавление источника Al на начальных этапах смешения реагентов при приготовлении РС, кинетика изменения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в ходе кристаллизации указывает на твердофазный механизм, независимо от источника Si, используемого для приготовления РС.

Таким образом, было показано, что источник Si и присутствие хлоридов щелочных металлов (KCl, NaCl) в РС не оказывают существенного влияния на механизм формирования цеолитов BEA. Для дальнейшего исследования механизма кристаллизации цеолита BEA и определения его влияния на физико-химические и каталитические свойства были выбраны 2 методики, характеризующиеся близким составом реакционных смесей, приготовленных с использованием одних и тех же реагентов, и близкими условиями синтеза. Главное отличие методик заключалось в порядке смешения реагентов (рисунок 3.10).

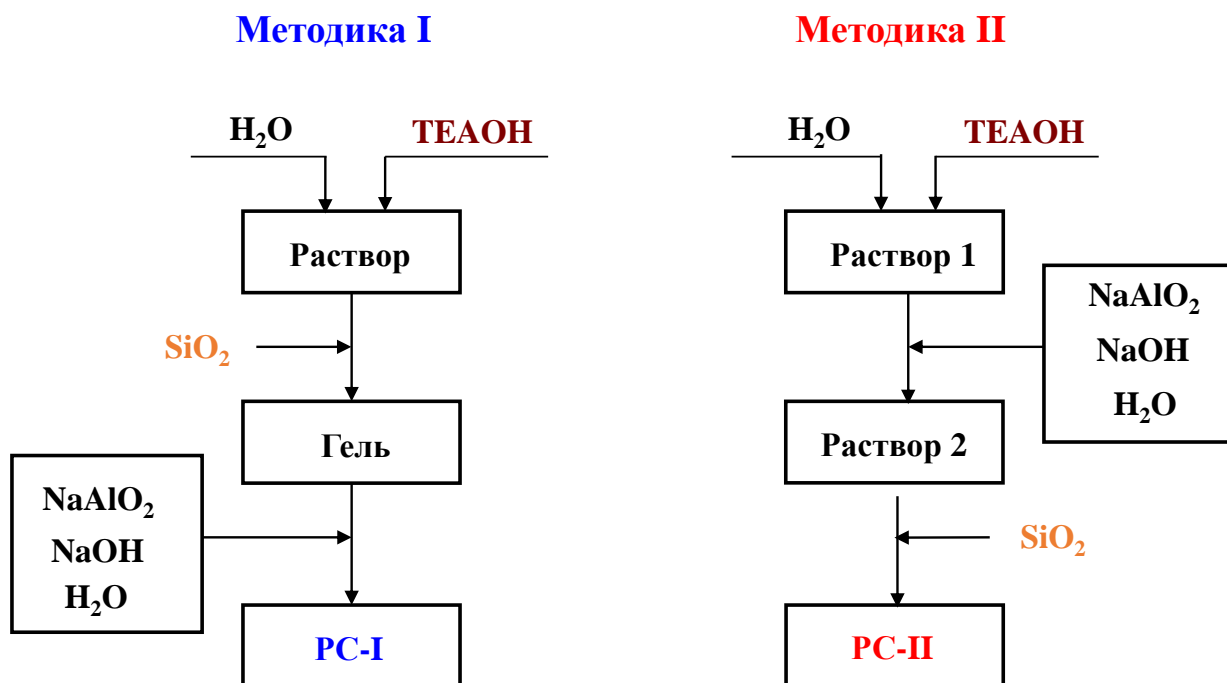


Рисунок 3.10 – Схема приготовления реакционных смесей РС-I и РС-II



### 3.1.2. Исследование механизма кристаллизации цеолита ВЕА с помощью подхода *ex situ*

Результаты исследования механизмов гидротермальной кристаллизации цеолита ВЕА с помощью методов *ex situ* представлены в работе [163]<sup>14</sup>. Исследование различий в формировании цеолитов ВЕА по различным механизмам из РС-I и РС-II с помощью подхода *ex situ* осуществлялось путем изучения свойств промежуточных продуктов, выделенных на разных этапах кристаллизации, с использованием комплекса физико-химических методов.

На основании данных РФА были построены кинетические кривые кристаллизации реакционных смесей РС-I и РС-II (рисунок 3.11). Из анализа кинетических кривых кристаллизации реакционных смесей РС-I и РС-II, было установлено, что скорости кристаллизации РС-I и РС-II близки.

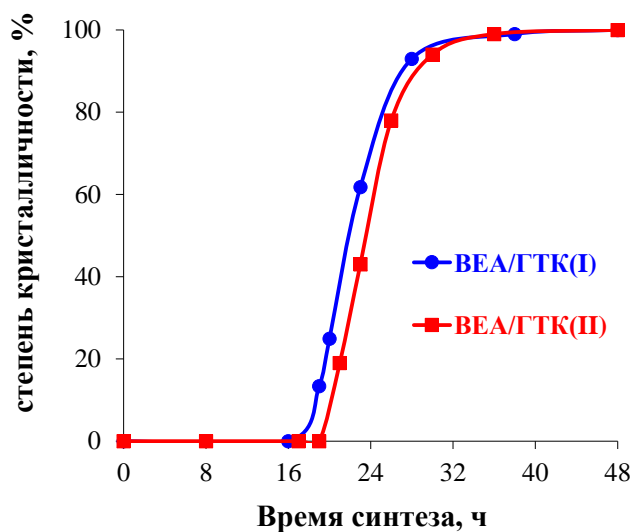


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые кристаллизации реакционных смесей РС-I и РС-II

Твердые продукты кристаллизации, выделенные в ходе индукционного периода, в обоих случаях, по данным РФА, представляли собой аморфный материал,

<sup>14</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: **Бок Т.О.**, Andriako, E.P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Influence of Synthesis Conditions on the Crystallization Mechanism and Properties of BEA Zeolite // Petroleum chemistry. 2019. V. 59. № 3. P. 354-361. [163]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Бок Т.О. составил 70 %.

Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

однако различия в их свойствах регистрировались с помощью ИК-спектроскопии (рисунок 3.12). В случае кристаллизации РС-I в ИКС-спектрах твердых фаз, выделенных в ходе индукционного периода, не наблюдалось полос поглощения, характерных для цеолита ВЕА ( $520$  и  $565$   $\text{см}^{-1}$ ), что, вероятно, связано с формированием зародышей в растворе.

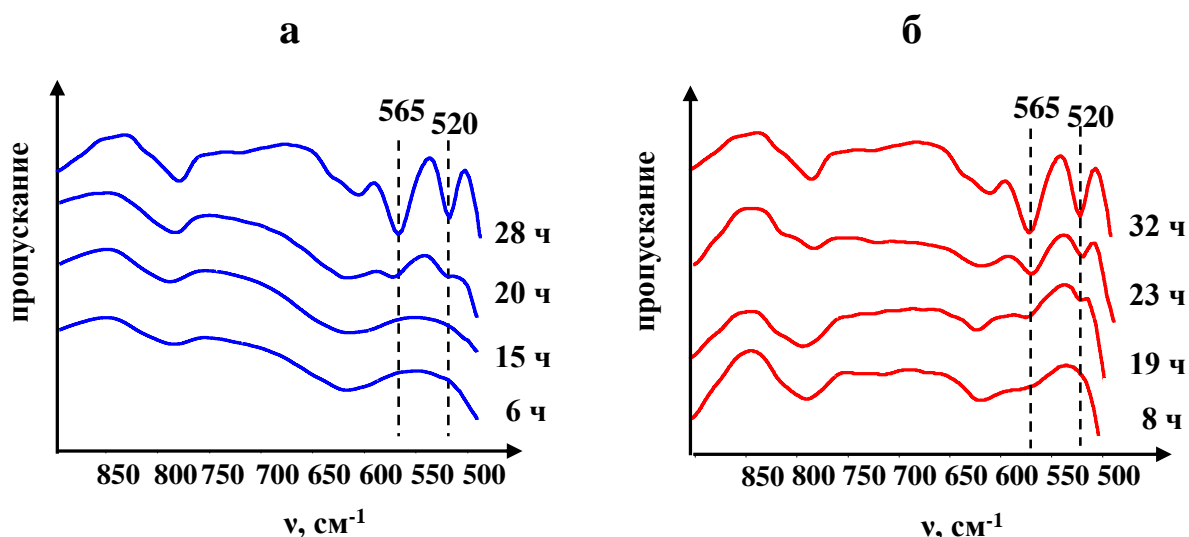


Рисунок 3.12 – ИКС-спектры промежуточных фаз и конечных продуктов, выделенных в ходе кристаллизации реакционных смесей: а – РС-I, б – РС-II

Напротив, в ходе кристаллизации РС-II в ИК – спектрах рентгеноаморфных твердых фаз спустя 8 часов синтеза наблюдалась полоса поглощения  $565$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям двойных шести- и четырехчленных колец в каркасе цеолита ВЕА, интенсивность которой увеличивалась в ходе индукционного периода. Данное наблюдение может свидетельствовать об образовании зародышей кристаллизации в твердой фазе и структурировании геля в ходе индукционного периода. Доказательством этого утверждения также может являться некоторое увеличение объема микропор в твердой фазе в ходе индукционного периода (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Характеристики твердых фаз, выделенных на разных этапах кристаллизации реакционных смесей РС-I и РС-II

Синтез	t, ч	С.К., %	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль/моль	TEA <sup>+</sup> /Al, моль/моль	Na <sup>+</sup> /Al, моль/моль	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	m продукта, г/ 100 г РС
РС-I	6	0	14	0,2	0,8	0,01	3,3
	15	0	14	0,3	0,7	0,01	3,7
	19	13	15	0,4	0,6	0,04	4,0
	20	25	18	0,5	0,5	0,12	4,9
	23	62	21	0,7	0,3	0,18	6,7
	28	93	24	0,9	0,1	0,20	7,8
	48	100	24	1,0	0,1	0,21	8,2
РС-II	8	0	22	0,8	0,2	0,02	7,1
	19	0	22	0,8	0,2	0,04	7,2
	21	19	23	0,8	0,2	0,09	7,4
	23	43	23	0,9	0,1	0,14	7,7
	26	78	24	0,9	0,1	0,17	7,9
	30	96	24	1,0	0,1	0,19	8,1
	48	100	24	1,0	0,1	0,20	8,3

С.К. – степень кристалличности, V<sub>микро</sub> – объем микропор

Кроме того, наблюдались различия в динамике изменения характеристик твердой фазы в ходе синтеза (рисунок 3.13, таблица 3.8). Процесс кристаллизации РС-II сопровождался лишь незначительным ростом массы твердой фазы (от 6,9 до 8,3 г) и отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в твердом продукте (от 22 до 24). В случае кристаллизации РС-I характеристики твердой фазы изменялись незначительно в ходе индукционного периода, однако наблюдался существенный рост массы твердой фазы (от 3,1 до 8,2 г) и увеличение отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в твердом продукте (от 14 до 24) в процессе кристаллизации.

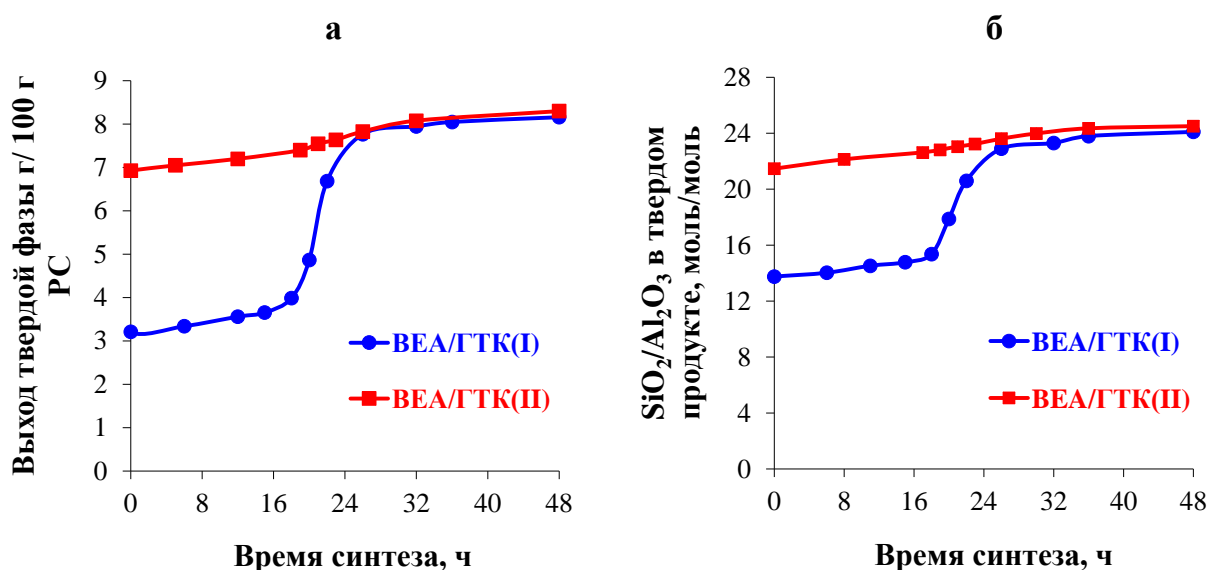


Рисунок 3.13 – Изменения характеристик твердой фазы в ходе кристаллизации РС-I и РС-II: а – изменение выхода твердой фазы, б – изменение отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в твердом продукте

На рисунке 3.14 представлены зависимости мольных долей каркасообразующих элементов от времени синтеза, демонстрирующие распределение Si и Al между твердой и жидкой фазой в ходе кристаллизации РС-I и РС-II. Из рисунка 3.14 видно, что в случае кристаллизации РС-I лишь незначительная доля кремния находилась в составе твердой фазы ( $\varphi(\text{Si})_{\text{ТВ}}=11\%$ ) на начальных этапах синтеза, и твердый продукт был обогащен алюминием (отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 14$ ). При этом доля алюминия, находящегося в растворе, была достаточно высока ( $\varphi(\text{Al})_{\text{Ж}}=43\%$ ). В процессе роста кристаллов наблюдалось интенсивное встраивание каркасообразующих атомов Si и Al из раствора в структуру цеолита, при этом  $\varphi(\text{Si})_{\text{ТВ}}$  изменялась от 13 до 46%, а  $\varphi(\text{Al})_{\text{ТВ}}$  - от 62 до 100%. В случае кристаллизации РС-II уже на начальных этапах синтеза наблюдалось практически полное вовлечение алюминия в состав твердой фазы ( $\varphi(\text{Al})_{\text{ТВ}} = 97\%$ ), а  $\varphi(\text{Si})_{\text{ТВ}}$  была близка к доле кремния, вовлеченного в структуру цеолита, и в ходе синтеза изменялась незначительно от 39 до 46%.

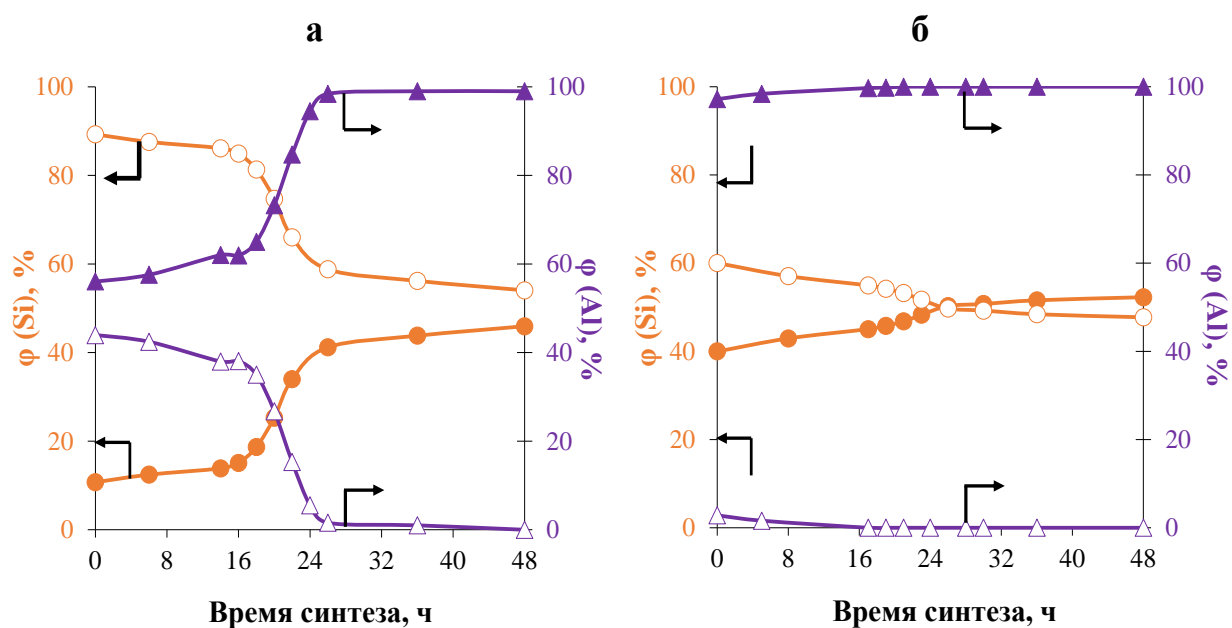


Рисунок 3.14 – Изменение мольной доли Al ( $\Delta$ ) и Si ( $\circ$ ) в твердой (цветные значки) и жидкой (белые значки) фазах в ходе кристаллизации реакционных смесей: а – РС-I, б – РС-II

Различия в двух методиках также наблюдались и в характере изменения катионного состава твердой фазы в ходе синтеза. Из приведенных на рисунка 3.15 зависимостей  $\text{TEA}^+/\text{Al}$  и  $\text{Na}^+/\text{Al}$  для твердых фаз, выделенных на разных этапах кристаллизации РС-I, видно, что в ходе индукционного периода в составе твердой фазы присутствует лишь незначительное количество катионов  $\text{TEA}^+$  (мольное отношение  $\text{TEA}^+/\text{Al}=0,3$ ), катионы  $\text{TEA}^+$ , главным образом, находятся в растворе, а заряд алюмосиликатного геля компенсируется катионами  $\text{Na}^+$  (мольное отношение  $\text{Na}^+/\text{Al}=0,7$ ). Рост кристаллов сопровождается интенсивным внедрением темплата в состав твердой фазы (отношение  $\text{TEA}^+/\text{Al}$  увеличивается от 0,3 до 1,0) и одновременным снижением концентрации катионов  $\text{Na}^+$  (отношение  $\text{Na}^+/\text{Al}$  уменьшается от 0,7 до 0,1). В случае же кристаллизации РС-II заряд алюмосиликатного геля уже на начальных этапах синтеза компенсируется преимущественно окклюдируемыми катионами  $\text{TEA}^+$  (мольное отношение  $\text{TEA}^+/\text{Al}=0,8$ ). В ходе кристаллизации РС-II наблюдается незначительное увеличение мольного отношения  $\text{TEA}^+/\text{Al}$  от 0,8 до 1,0 и снижение концентрации  $\text{Na}^+$ .

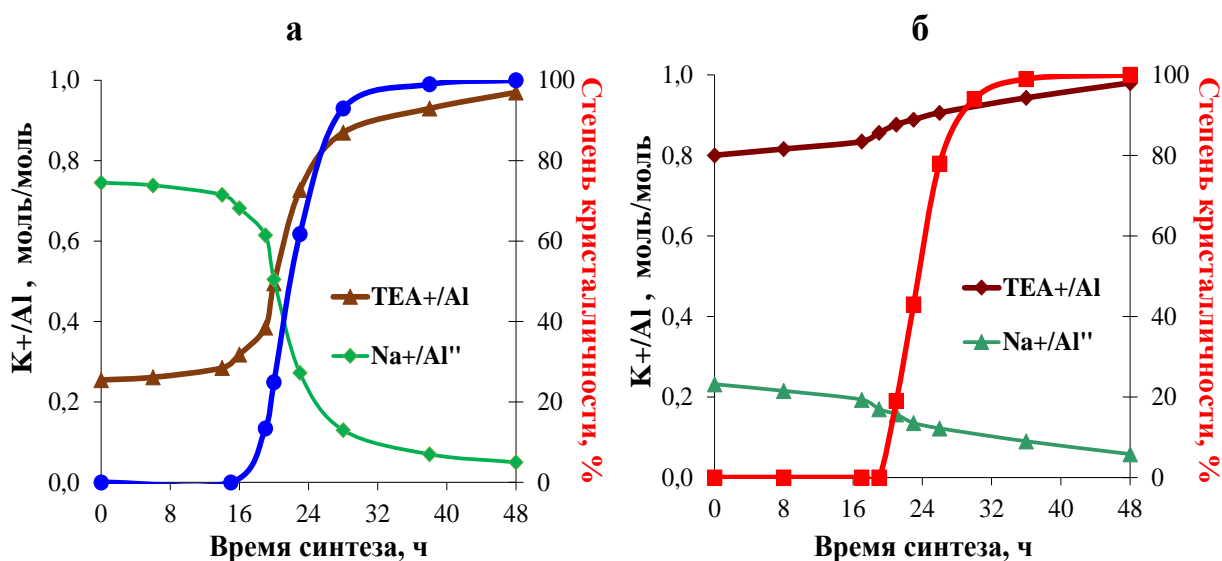


Рисунок 3.15 – Изменение мольного отношения  $K^+/Al$  ( $TEA^+$  и  $Na^+$ ) в твердой фазе в ходе кристаллизации РС-I (а) и РС-II (б)

Таким образом, в ходе исследования закономерностей формирования цеолитов ВЕА из близких по составу реакционных смесей РС-I и РС-II было продемонстрировано, что способ смешения реагентов оказывает влияние на химический состав формирующихся алюмосиликатных твердых гелей, что определяет особенности превращения гелей и механизм формирования кристаллической структуры цеолита ВЕА.

### 3.1.3. Исследование механизма кристаллизации цеолита ВЕА методом спектроскопии ЯМР *in situ*

Результаты исследования механизмов гидротермальной кристаллизации цеолита ВЕА методом спектроскопии ЯМР *in situ* представлены в работе [164]<sup>15</sup>.

Помимо методов *ex situ* для исследования механизма кристаллизации был использован метод *in situ*, основанный на использовании ЯМР ВМУ на ядрах  $^{29}Si$ ,  $^{27}Al$ ,  $^{13}C$ ,  $^{23}Na$  и позволяющий следить за кристаллизацией непосредственно в ходе

<sup>15</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: Ivanova I.I., Kolyagin Y.G., Kasyanov I.A., Yakimov A.V., **Бок Т.О.**, Zarubin D.N. Time-resolved *in situ* MAS NMR monitoring of the nucleation and growth of zeolite BEA catalysts under hydrothermal conditions // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2017. V.56, № 48. P. 15344-15347 [164]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Бок Т.О. составил 40 %. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

синтеза. Для ядер кремния регистрировались два типа спектров  $^{29}\text{Si-DP}$  и  $^{29}\text{Si-CP}$ . Условия съемки первого типа оптимизированы для получения максимальной интенсивности для сигналов от кремнийсодержащих соединений в жидкой фазе с высокой подвижностью. Спектры  $^{29}\text{Si-CP}$ , наоборот, были настроены таким образом, чтобы регистрировать сигналы от атомов кремния в твердой фазе: в структуре цеолита либо в аморфном геле. Для приготовления РС при проведении экспериментов *in situ* использовали меченные реагенты ( $^{29}\text{SiO}_2$ ,  $^{13}\text{C-TEAON}$ ). Остальные реагенты и методика приготовления РС-I и РС-II не отличались от условий гидротермального синтеза ВЕА/ГТК(I) и ВЕА/ГТК(II).

На первом этапе были изучены процессы приготовления реакционных смесей РС-I и РС-II. Было установлено, что изменение порядка смешения реагентов приводит к формированию разных гелей (рисунок. 3.16). В случае методики I добавление источника Si на начальном этапе смешения реагентов способствует формированию обогащенного алюминием  $\text{Na}^+/\text{AlSi}_x\text{O}_y$  геля. Заряд алюмосиликатного геля при этом компенсирован, главным образом,  $\text{Na}^+$  катионами, в то время как катионы  $\text{TEA}^+$  находятся в растворе, о чем свидетельствуют широкий сигнал около 1 м.д. в спектре  $^{23}\text{Na}$  ЯМР ВМУ и узкий сигнал около 7,6 м.д. в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР ВМУ.

Добавление источника Si на последних этапах смешения реагентов (рисунок 3.16, методика II) приводит к формированию алюмосиликатного геля, содержащего катионы  $\text{TEA}^+$ , о чем свидетельствует появление широкого сигнала около 8,8 м.д. в спектре  $^{13}\text{C-CP}$  ЯМР ВМУ и интенсивные сигналы около -98 м.д. ( $Q_3$ ) и -108 м.д. ( $Q_4$ ) в спектре  $^{29}\text{Si-CP}$  ЯМР ВМУ, соответствующие кросс-поляризации ядер Si, связанных с протонами ТЕА в  $\text{TEA}^+/\text{AlSi}_x\text{O}_y$  композитах. Как видно из спектров  $^{27}\text{Al}$  ЯМР ВМУ, данный гель содержит меньшее количество алюминия по сравнению с гелем, полученным по методике I. Различия положения сигналов в спектрах  $^{27}\text{Al}$  ЯМР ВМУ гелей связаны с различным локальным окружением Al в гелях, а именно с различным катионным составом гелей.





переходом мобильных силикатных фрагментов в более конденсированное состояние. Однако сигналы полностью не исчезают, что согласуется с ранее полученными данными о неполном переходе кремния в конечный продукт. В конце процесса кристаллизации в спектре  $^{29}\text{Si}$ -DP присутствует ярко выраженный сигнал на -109,4 м.д., который соответствует атомам кремния в окружении  $Q_4$  в цеолите ВЕА. В спектрах  $^{29}\text{Si}$ -CP наблюдается противоположная картина (рисунок 3.17в). Исходный спектр содержит широкий низкоинтенсивный сигнал в области от -95 до -115 м.д., который соответствует жестко связанным атомам кремния в исходном аморфном алюмосиликате (окружения  $Q_3$  и  $Q_4$ ). В ходе кристаллизации появляются сигналы на -109,4 и -106,5 м.д. которые отвечают атомам кремния в цеолите ВЕА. Описанная динамика изменения интенсивностей в спектрах кремния, хорошо согласуется с ранее предложенным механизмом формирования цеолита ВЕА [11], в котором основной рост кристаллов цеолита происходит за счет «потребления» полисиликатных фрагментов из окружающего раствора (жидкофазный механизм кристаллизации).

Сигнал около 60 м.д. в исходном спектре  $^{27}\text{Al}$  ЯМР ВМУ для РС-I (рисунок 3.17д) соответствует 4-координированному алюминию в аморфном алюмосиликате. В ходе кристаллизации происходит постепенное растворение  $\text{Na}^+/\text{AlSi}_x\text{O}_y$  геля, о чем свидетельствует снижение интенсивности сигнала около 60 м.д., за которым следует переход в сигнал при 54,4 м.д., соответствующий цеолиту ВЕА. Исходный спектр  $^{13}\text{C}$ -CP содержит единственный сигнал около 7,6 м.д., соответствующий подвижным катионам  $\text{TEA}^+$  (рисунок 3.17ж). В ходе кристаллизации РС-I появляются два сигнала с химическими сдвигами 8,1 и 7,1 м.д., которые соответствуют  $\text{TEA}^+$  кластерам в  $\text{TEA}^+$ /алюмосиликатных композитах – прекурсорах цеолита ВЕА согласно [165] и метильным группам  $\text{TEA}^+$  в цеолите ВЕА [166].

Совершенно другая картина наблюдается в случае кристаллизации РС-II (рисунок 3.17б,г,е,з). Спектры  $^{29}\text{Si}$ -DP (рисунок 3.17б) демонстрируют, что нагревание РС приводит к образованию твердого аморфного гидрогеля, имеющего широкий сигнал в диапазоне -70 - -110 м.д., который превращается в цеолит ВЕА путем реорганизации твердой фазы.

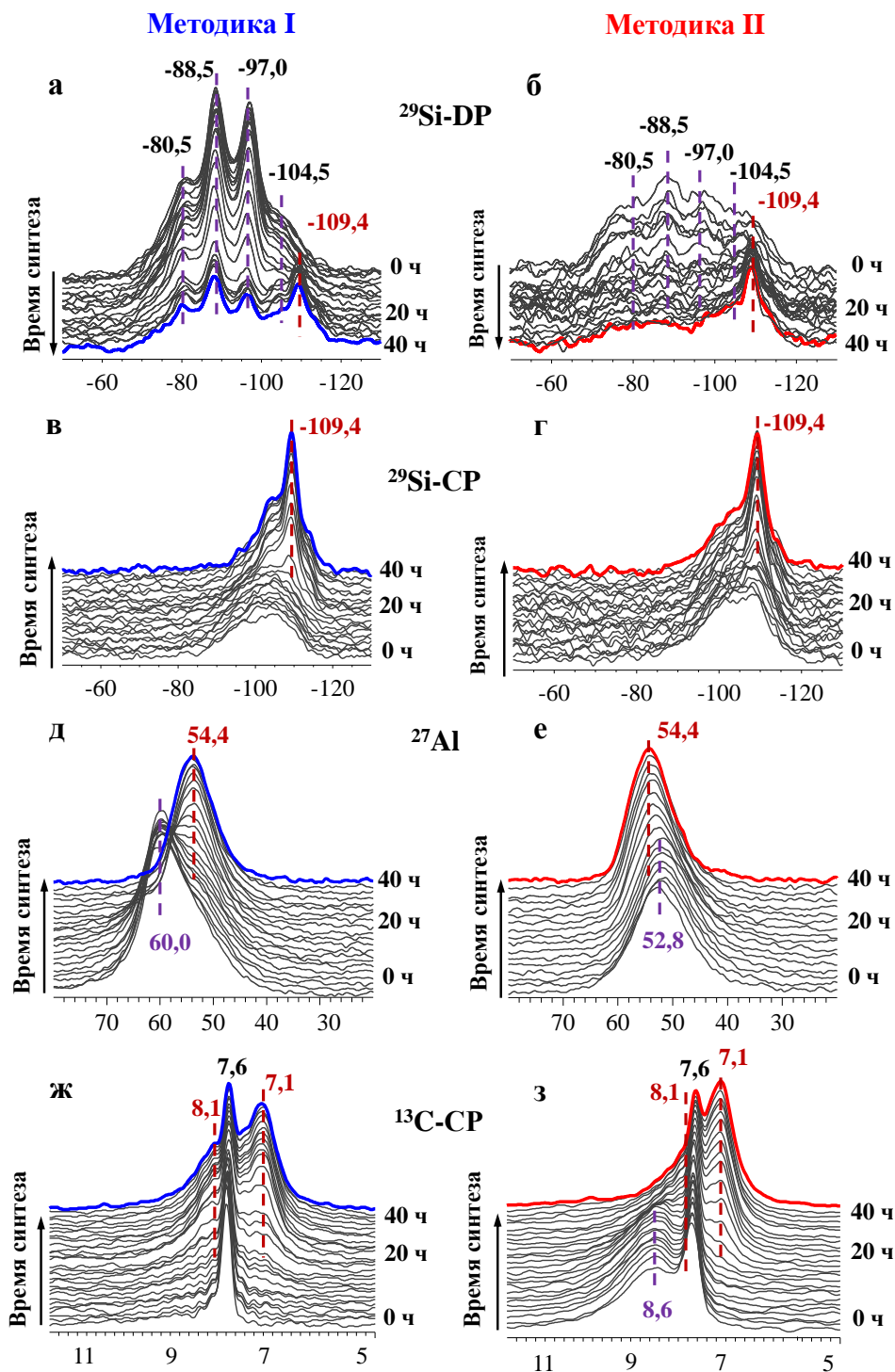


Рисунок 3.17 – Спектры ЯМР ВМУ *in situ* на ядрах  $^{29}\text{Si}$  (а,б,в,г),  $^{27}\text{Al}$  (д,е) и  $^{13}\text{C}$  (ж,з) полученные в ходе гидротермальной кристаллизации РС-I и РС-II

Спектры  $^{27}\text{Al}$  ЯМР ВМУ (рисунок 3.17е) подтверждают сделанный выше вывод и демонстрируют постепенный переход в ходе синтеза сигнала около 52,8 м.д. в спектре исходного геля в сигнал около 54,4 м.д., соответствующему цеолиту ВЕА. Из спектров  $^{13}\text{C}$ -CP (рисунок 3.17з) можно предположить, что катионы  $\text{TEA}^+$

присутствуют в твердом аморфном гидрогеле уже на начальных этапах кристаллизации, о чем свидетельствует наличие сигнала около 8,6 м.д. в исходном спектре РС-II, соответствующего катионам, жестко связанным с твердой фазой. В ходе индукционного периода сигнал около 8,6 м.д. переходит в сигнал около 8,1 м.д., соответствующий  $\text{TEA}^+$ /алюмосиликатным композитам - прекурсорам цеолита ВЕА. В ходе кристаллизации также появляется сигнал около 7,1 м.д., соответствующий метильным группам  $\text{TEA}^+$  в цеолите ВЕА.

На основе полученных спектральных данных были построены кинетические кривые кристаллизации цеолитов ВЕА из РС-I и РС-II для каждого типа атомов, входящих в структуру цеолита (рисунок 3.18). Кинетика формирования кремнистого цеолитного каркаса хорошо видна из данных ЯМР ВМУ *in situ* для ядер  $^{29}\text{Si}$ . Как и в случае с кинетическими данными, полученными традиционным методом, кинетические кривые имеют S-образную форму с характерным индукционным периодом и периодом быстрой кристаллизации. Важно отметить, что данные кривые совпали с кривыми, построенными на основе исследований *ex situ* (рисунок 3.11), что указывает на возможность корректного сравнения между собой результатов, полученных методами *in situ* и *ex situ*.

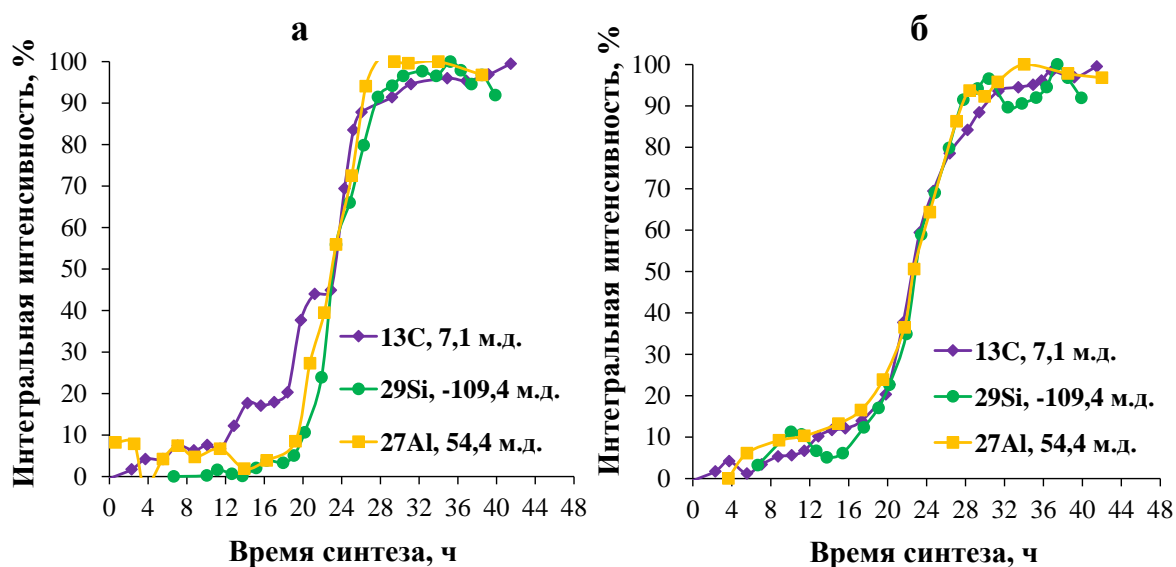


Рисунок 3.18 – Кинетические кривые кристаллизации РС-I (а) и РС-II (б), построенные на основании спектральных данных  $^{13}\text{C}$ -СР,  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$ -СР ЯМР ВМУ

Таким образом, применение спектроскопии ЯМР *in situ* способствует более глубокому пониманию начальных стадий гидротермального синтеза и причин

различия в механизмах кристаллизации. Данный метод позволяет наблюдать за поведением  $\text{TEA}^+$  катионов в индукционном периоде, идентифицировать различные  $\text{TEA}^+$  частицы и установить механизм их взаимодействия с другими частицами в РС. Показано, что из совокупности спектров  $^{29}\text{Si}$  и  $^{29}\text{Si}$ -CP ЯМР ВМУ может быть получена информация об алюмосиликатных и силикатных частицах с высокой подвижностью и жестко закрепленных в структуре и их эволюции в цеолит в процессе кристаллизации, а из спектров  $^{27}\text{Al}$  ЯМР ВМУ – информация об вовлечении различных катионов в алюмосиликатные частицы на разных этапах синтеза. Таким образом, данный метод способствует глубокому пониманию механизма протекания кристаллизации, включая формирование геля, образование зародышей и рост кристаллов, и позволяет определить промежуточные частицы, стабильные только в гидротермальных условиях. Основное преимущество спектроскопии ЯМР *in situ* заключается в понимании процессов, протекающих на ранних этапах синтеза, и причин различия в механизмах кристаллизации.

#### 3.1.4. Механизмы гидротермальной кристаллизации цеолита ВЕА

Результаты исследования механизмов гидротермальной кристаллизации цеолита ВЕА с помощью методов *ex situ* и *in situ*, представленные в данном разделе, описаны в работах [163, 164]<sup>16</sup>.

В ходе детального исследования закономерностей гидротермальной кристаллизации реакционных смесей РС-I и РС-II с использованием совокупности *ex situ* и *in situ* подходов было показано, что изменение последовательности смешения реагентов приводит к формированию алюмосиликатных гелей различного состава, что определяет механизм кристаллизации цеолита ВЕА (рисунок 3.19).

Добавление источника кремния на начальных этапах смешения реагентов при приготовлении РС-I приводит к образованию обогащенного алюминием  $\text{Na}^+$  –

---

<sup>16</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: **Бок Т.О.**, Andriako, E.P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Influence of Synthesis Conditions on the Crystallization Mechanism and Properties of BEA Zeolite // Petroleum chemistry. 2019. V. 59. № 3. P. 354-361. [163] Ivanova I.I., Kolyagin Y.G., Kasyanov I.A., Yakimov A.V., **Бок Т.О.**, Zarubin D.N. Time-resolved in situ MAS NMR monitoring of the nucleation and growth of zeolite BEA catalysts under hydrothermal conditions // Angewandte Chemie - International Edition. 2017. V.56, № 48. P. 15344-15347. [164]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Бок Т.О. составил 55 %. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

алюмосиликатного геля, катионы  $\text{TEA}^+$  при этом преимущественно находятся в растворе. Нагревание геля сопровождается растворением полиалюмосиликатных частиц, содержащих катионы  $\text{Na}^+$ , взаимодействию продуктов растворения с катионами  $\text{TEA}^+$  и образованию подвижных  $\text{TEA}^+/\text{AlSi}$  частиц в растворе. Последние объединяются за счет образования  $\text{TEA}^+$  кластеров, что приводит к образованию  $\text{TEA}^+/\text{Na}^+$ /алюмосиликатных композитов – прекурсоров цеолита ВЕА. Дальнейшее нагревание способствует протекающему в растворе зародышеобразованию и росту кристаллов цеолита ВЕА.

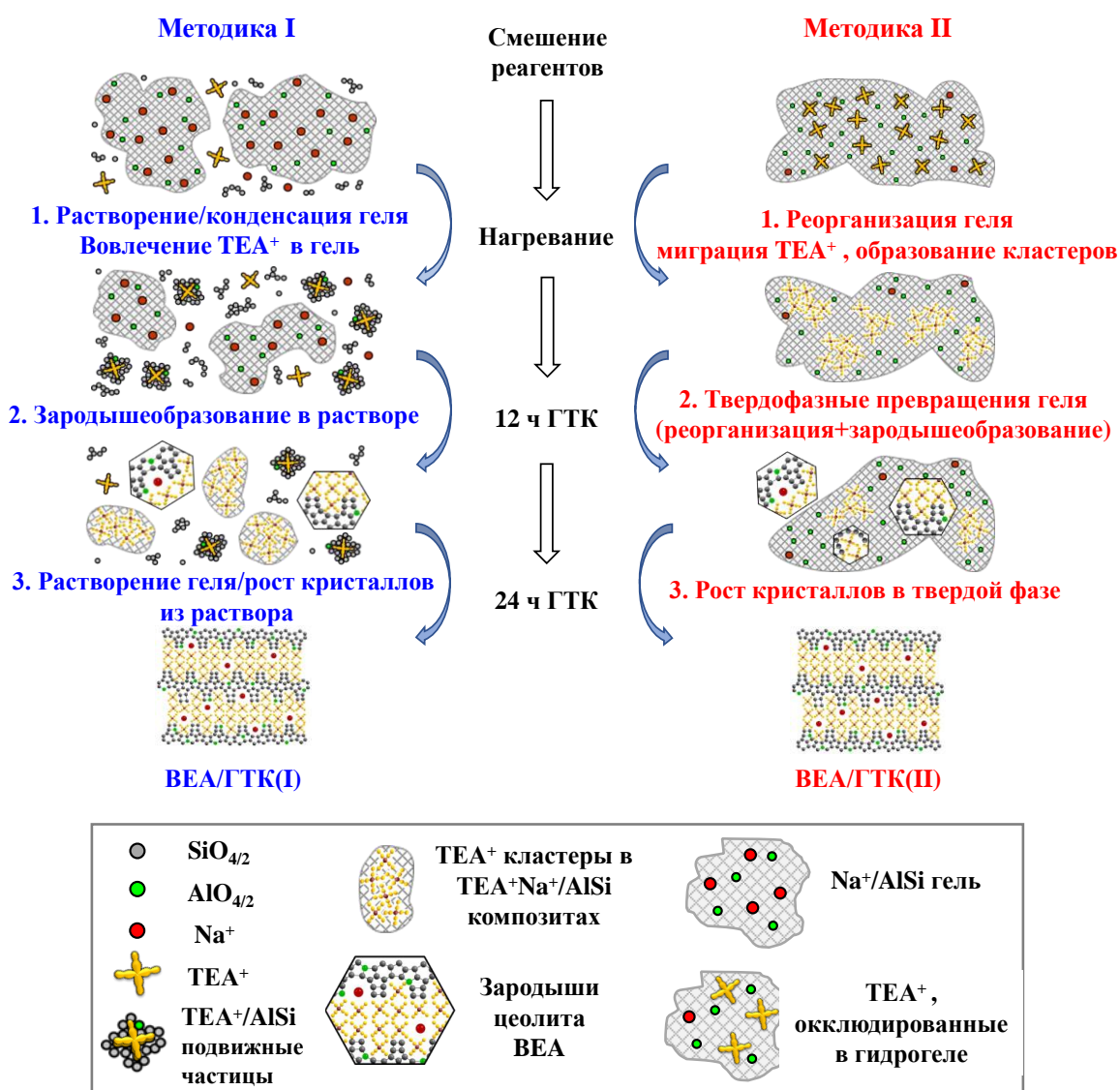


Рисунок 3.19 – Схема процесса формирования кристаллической структуры ВЕА в ходе ГТК гидротермальной кристаллизации

Добавление источника алюминия на начальных этапах приготовления РС-II приводит к образованию аморфного алюмосиликатного гидрогеля с

окклюдируемыми катионами  $TEA^+$ , при этом химический состав геля близок составу конечного цеолита. Катионы  $TEA^+$  отвечают за дальнейшую перестройку твердой фазы в прекурсор цеолита ВЕА и образование зародышей в объеме аморфной фазы, где и происходит последующий рост кристаллов и образование цеолита ВЕА.

Таким образом, продемонстрированы различия в формировании цеолита ВЕА по жидкофазному (ВЕА/ГТК(I)) и твердофазному (ВЕА/ГТК(II)) механизмам.

### 3.1.5. Влияние механизма синтеза на физико-химические свойства цеолитов ВЕА

Результаты влияния механизма гидротермальной кристаллизации цеолитов ВЕА на их физико-химические свойства, представленные в данном разделе, описаны в работе [167]<sup>17</sup>.

Свойства конечных продуктов кристаллизации РС-I и РС-II – цеолитов ВЕА/ГТК(I) и ВЕА/ГТК(II), были изучены с использованием комплекса физико – химических методов. В таблице 3.9 представлены характеристики полученных образцов. Несмотря на одинаковый химический состав ( $SiO_2/Al_2O_3 = 24$ ) образцов ВЕА/ГТК(I) и ВЕА/ГТК(II), их свойства существенно отличались.

Таблица 3.9 – Характеристики образцов, полученных методом ГТК по различным механизмам

образец	$SiO_2/Al_2O_3$ , моль/моль		S, м <sup>2</sup> /г	V <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	БКЦ/ ЛКЦ ***	Размер кристаллов, нм
	РФС*	РФЭС**					
ВЕА/ГТК(I)	24	32	605	0,31	0,23	0,83	300-700
ВЕА/ГТК(II)	24	27	600	0,35	0,21	1,34	400-800

\*- отношение  $SiO_2/Al_2O_3$  в объеме образца по данным РФС

\*\* - отношение  $SiO_2/Al_2O_3$  на поверхности кристаллов по данным РФЭС

\*\*\* - отношение БКЦ к ЛКЦ по данным ИКС адсорбции пиридина

<sup>17</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: **Бок Т.О.**, Andriako E. P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Effect of crystallization mechanism on zeolite ВЕА textural and acidic properties. // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 3199-3207. [167]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Бок Т.О. составил 60 %. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

По данным СЭМ синтезированные образцы имели близкий размер частиц (300-800 нм), несколько различающихся формой кристаллов (рисунок 3.20а,б). Частицы ВЕА/ГТК(I) имели сферическую форму, в то время как образец ВЕА/ГТК(II) характеризовался эллипсоидными частицами неправильной формы.

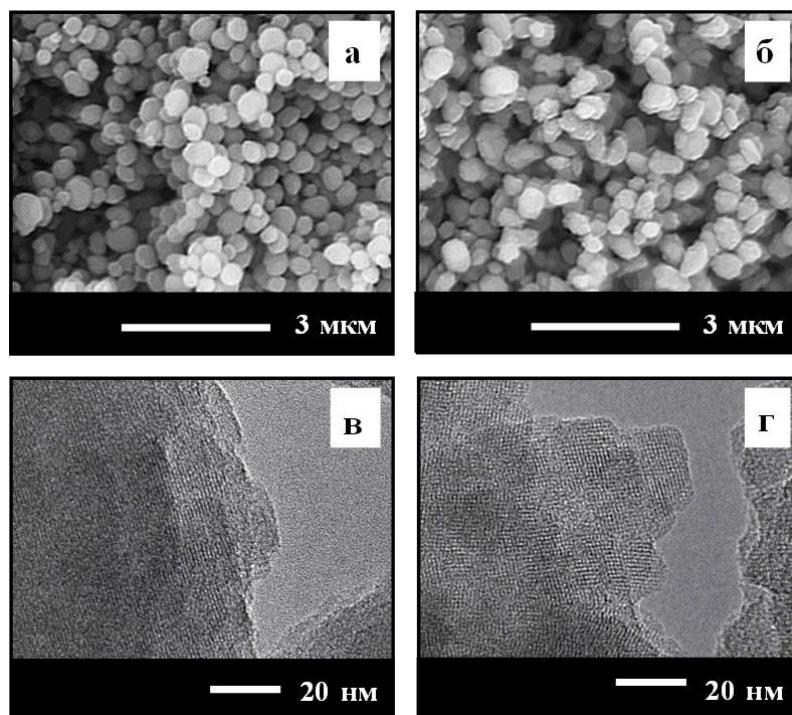


Рисунок 3.20 – СЭМ (а,б) и ПЭМ (в,г) изображения образцов, синтезированных методом ГТК по различным механизмам: ВЕА/ГТК(I) (а,в) и ВЕА/ГТК(II) (б,г)

С помощью ПЭМ было установлено, что наблюдаемые ВЕА частицы на СЭМ изображениях образцов состоят из нанокристаллитов размером 5-30 нм с различной степенью сращивания (рисунок 3.20в,г). Образец ВЕА/ГТК(I) имел плотные поликристаллы из упорядоченно сросшихся нанокристаллитов 5-30 нм, ориентированных в одном направлении вдоль всей частицы, в то время как образец ВЕА/ГТК(II) представлял собой иерархические агрегаты неупорядоченно сросшихся нанокристаллитов 5-20 нм.

Адсорбционные данные подтверждали данные ПЭМ и СЭМ (рисунок 3.21). Образец ВЕА/ГТК(I) демонстрировал изотерму адсорбции-десорбции азота I типа, характеризующуюся значительным поглощением при низком давлении ( $P/P_0 < 0,1$ ) и почти горизонтальной областью в диапазоне  $P/P_0 = 0,1-0,9$ . Степень в диапазоне  $P/P_0 > 0,9$  обусловлена межчастичной адсорбцией. Такие изотермы типичны для



микропористых цеолитов со сравнительно крупными кристаллами или поликристаллами, что подтверждается СЭМ и ПЭМ изображениями образца ВЕА/ГТК(I) (рисунок 3.20).

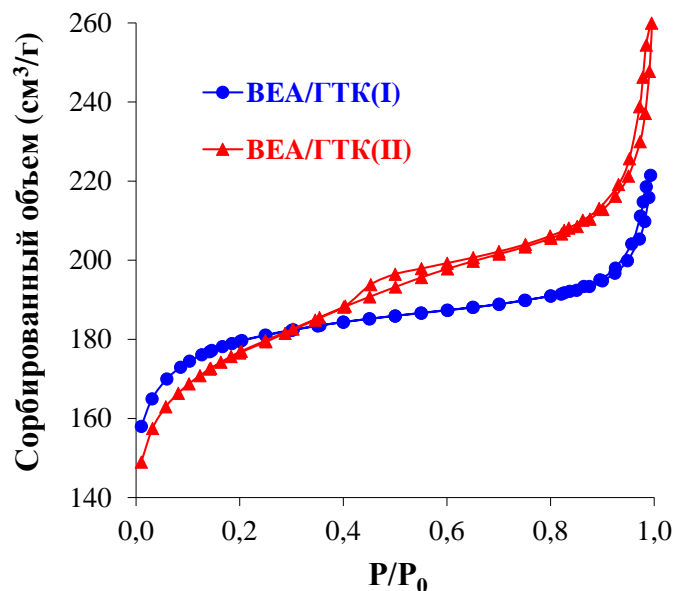


Рисунок 3.21 – Изотермы адсорбции азота для цеолитов ВЕА, полученных методом ГТК по различным механизмам

Напротив, образец ВЕА/ГТК(II) демонстрировал другую изотерму адсорбции-десорбции N<sub>2</sub>, характеризующуюся крутизной в диапазоне P/P<sub>0</sub>= 0,1-0,9 с отчетливой петлей гистерезиса H3, возникающей из-за капиллярной конденсации. Такая изотерма соответствует иерархическим мезомезопористым материалам, содержащим как микро-, так и мезопоры. Эти мезопоры могут быть отнесены к межкристаллическим порам, расположенным между нанокристаллитами, сросшимися в агрегаты ВЕА, наблюдаемыми на ПЭМ изображениях образца ВЕА/ГТК(II) (рисунок 3.20). По данным низкотемпературной адсорбции азота установлено, что синтезированные образцы обладали схожим объемом микропор (0,21–0,23 см<sup>3</sup>/г), в то время как объем мезопор для образца ВЕА/ГТК(II) (0,14 см<sup>3</sup>/г) двукратно превышал объем мезопор образца ВЕА/ГТК(I) (0,08 см<sup>3</sup>/г) (таблица 3.9).

С помощью методов термопрограммированной десорбции аммиака и ИК-спектроскопии адсорбированных молекул – зондов были установлены различия в кислотных свойствах синтезированных образцов (рисунок 3.22). По данным ТПД аммиака, общая концентрация кислотных центров в образцах ВЕА/ГТК(I) и



ВЕА/ГТК(II) составила 1120 и 1350 мкмоль/г, соответственно. При этом образец ВЕА/ГТК(II) характеризовался более высокой концентрацией как слабых, так и сильных кислотных центров (таблица 3.10). Более низкое содержание кислотных центров, обнаруженное в случае ВЕА/ГТК(I), может быть связано с неполным включением Al в каркас цеолита во время гидротермального синтеза, что означает, что часть атомов Al может быть вовлечена в виде внекаркасных частиц в этом образце.

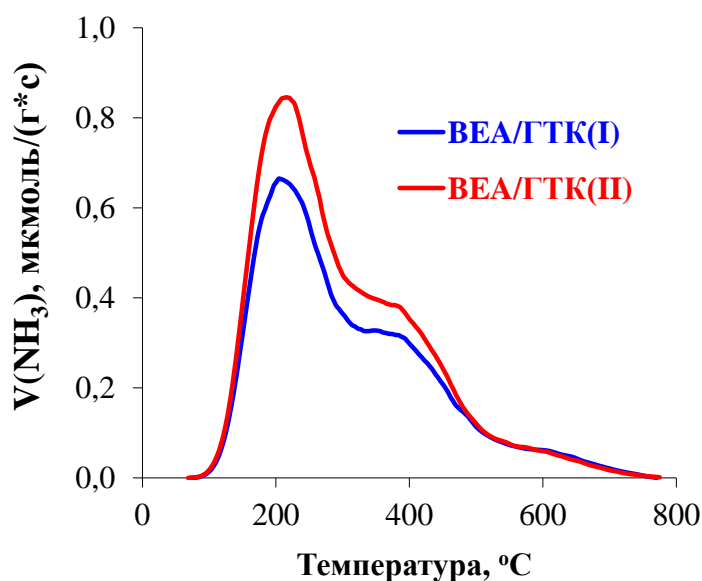


Рисунок 3.22 – Данные ТПД  $\text{NH}_3$  цеолитов ВЕА, синтезированных методом ГТК по различным механизмам

Таблица 3.10 – Кислотные характеристики цеолитов ВЕА, синтезированных методом ГТК по различным механизмам

Образец	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , моль/моль	Концентрация слабых кислотных центров, мкмоль/г	Концентрация сильных кислотных центров, мкмоль/г	Общая концентрация кислотных центров, мкмоль/г
ВЕА/ГТК(I)	24	690	430	1120
ВЕА/ГТК(II)	24	830	520	1350

Эта гипотеза была дополнительно подтверждена данными ИКС адсорбированного пиридина, которые дают информацию о типе кислотных центров. Область валентных колебаний ОН-групп показана на рисунке 3.23. Полосы,

наблюдаемые в ИКС-спектрах, могут быть отнесены к ОН-группам внекаркасных форм Al (3784  $\text{см}^{-1}$ ), терминальным (3740  $\text{см}^{-1}$ ) и внутренним (3724  $\text{см}^{-1}$ ) SiOH группам и мостиковым SiOHAl группам (3606  $\text{см}^{-1}$ ). Результаты показывают, что интенсивность полосы, связанной с внекаркасными частицами Al, а также интенсивность полосы, соответствующей внутренним SiOH группам, выше для образца ВЕА/ГТК(I), тогда как интенсивность полосы мостиковых SiOHAl групп выше для образца ВЕА/ГТК(II).

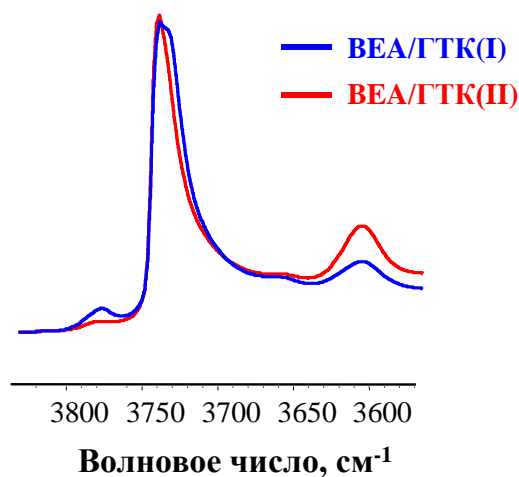


Рисунок 3.23 – ИКС-спектры, полученные в области валентных колебаний ОН для цеолитов ВЕА, синтезированных методом ГТК по различным механизмам

С помощью ИКС адсорбированного пиридина наблюдалось некоторое различие в соотношении Бренstedовских (БКЦ) и Льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров в объеме в полученных образцах (рисунок 3.24а). На ИКС-спектрах адсорбированного пиридина для образцов имеются полосы при 1545 и 1454  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие пиридину, адсорбированному на БКЦ и ЛКЦ, соответственно [152]. Количественный анализ результатов указывает на более высокое отношение БКЦ/ЛКЦ в случае образца ВЕА/ГТК(II) (таблица 3.9). Образец ВЕА/ГТК(II) характеризовался более высокой концентрацией БКЦ, в то время как для образца ВЕА/ГТК(I) наблюдалась более высокая концентрация ЛКЦ.

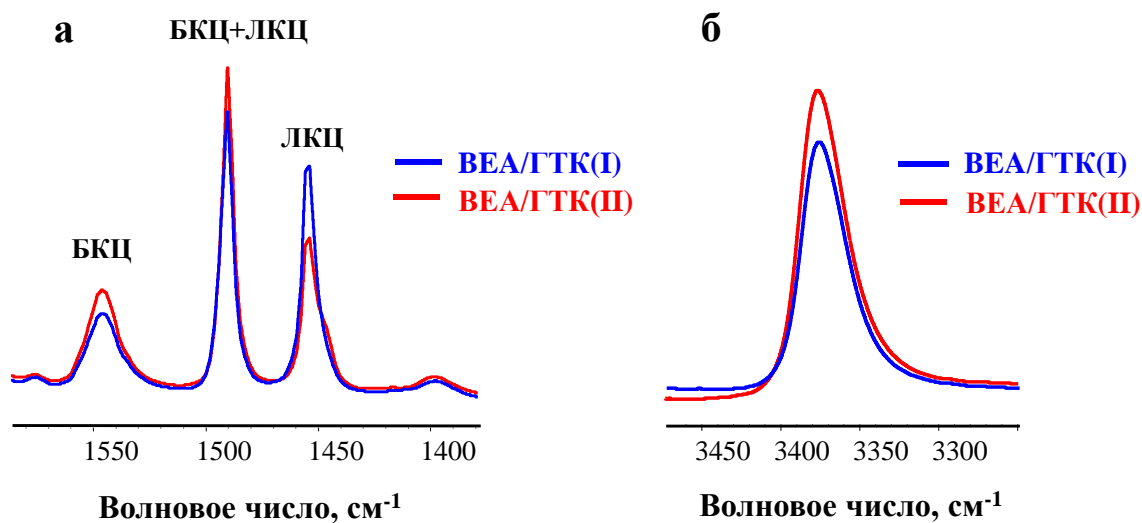


Рисунок 3.24 – ИКС-спектры адсорбированных пиридина (а) и ДТБМП (б) для цеолитов ВЕА, синтезированных методом ГТК по различным механизмам

Таким образом, обобщая данные ТПД  $\text{NH}_3$  и результаты ИКС адсорбированного пиридина, можно сделать вывод, что твердофазный механизм способствует более полному включению Al в каркас цеолита, что приводит к более высокому содержанию кислотных центров и большей доле БКЦ. Напротив, кристаллизация цеолита ВЕА по жидкофазному механизму сопровождается образованием внекаркасных Al-содержащих частиц, приводящих к более высокой доле ЛКЦ.

С помощью ИКС адсорбции молекулы – зонда – 2,6–дитретбутил-4-метилпиридина (ДТБМП) были изучены кислотные свойства на поверхности кристаллов, который из-за своего размера не может проникать в пористую систему цеолита ВЕА. Спектры, представленные на рисунке 3.24б, демонстрируют более высокое содержание БКЦ на внешней поверхности для образца ВЕА/ГТК(II) (67 мкмоль/г) по сравнению с ВЕА/ГТК(I) (55 мкмоль/г). Данное наблюдение может быть связано с более высоким общим содержанием БКЦ в случае ВЕА/ГТК(II) или с обеднением Al приповерхностного слоя кристаллов в случае ВЕА/ГТК(I).

Для определения распределения кислотных центров по кристаллу цеолита ВЕА, было проведено исследование методом ПЭМ в сочетании с энергодисперсионным анализом. Для этих измерений кристаллы цеолита разного размера погружали в углеродный клей и разрезали на тонкие пластинки толщиной

100-400 нм. Результаты анализа нескольких кристаллов по длине кристалла показаны на рисунке 3.25. Установлено, что кристаллы ВЕА/ГТК(II) обладают равномерным распределением Al вдоль ВЕА частицы. В случае же образца ВЕА/ГТК(I) наблюдается обогащение ядра алюминием и уменьшение концентрации Al по мере роста кристалла.

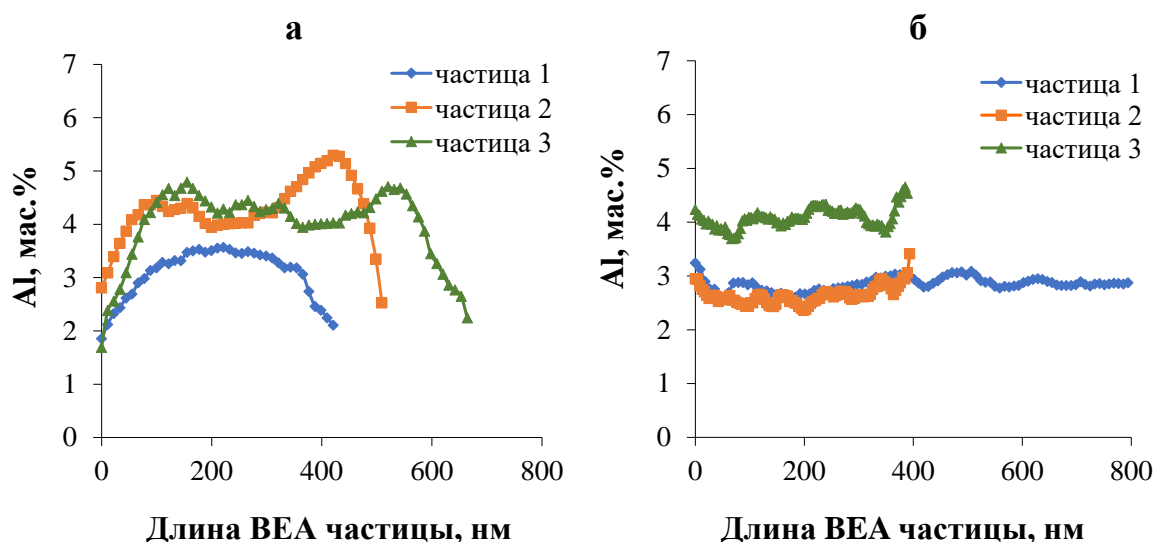


Рисунок 3.25 – Распределение Al по длине частицы ВЕА для образцов ВЕА/ГТК(I) (а) и ВЕА/ГТК(II) (б), полученных методом ГТК по различным механизмам

Данное наблюдение также подтверждалось методом РФЭС, согласно которому для ВЕА/ГТК(II) наблюдалось близкое молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхности кристаллов и в объеме образца (27 и 24, соответственно), в то время как в случае ВЕА/ГТК(I) молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхности кристаллов было выше, чем в объеме образца (32 и 24, соответственно), что подтверждает обогащение Al ядра кристалла в случае ВЕА/ГТК(I) (таблица 3.9).

Наблюдаемые различия в кислотных свойствах и распределении Al в образцах ВЕА/ГТК(I) и ВЕА/ГТК(II) могут быть связаны с разными механизмами кристаллизации (рисунок 3.19). В случае жидкофазного механизма на начальном этапе синтеза образуется твердая фаза, обогащенная алюминием ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=14$ ) (рисунок 3.13б). Заряд на алюмосиликатных частицах компенсируется, главным образом, катионами  $\text{Na}^+$ , тогда как катионы  $\text{TEA}^+$  остаются в растворе (рисунок 3.15а). Зародыши ВЕА образуются в ходе взаимодействия  $\text{TEA}^+$  с растворенными частицами алюмосиликата в растворе или на границе твердых аморфных частиц,

богатых алюминием. Это приводит к образованию зародышей, богатых Al, и к обогащению ядра кристалла алюминием. В процессе роста кристаллов аморфный Na-алюмосиликатный гель растворяется, pH реакционной смеси увеличивается, и силикатные частицы, преобладающие в растворе, начинают более активно участвовать в процессе кристаллизации. В результате содержание Al в оболочке кристалла по отношению к ядру уменьшается. Данный механизм приводит к образованию поликристаллов ВЕА с неоднородным распределением Al по кристаллу.

В случае твердофазного механизма химический состав аморфной фазы ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=22$ ) уже на начальных этапах близок к составу конечного цеолита ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24$ ) (рисунок 3.13б), а заряд алюмосиликатных частиц компенсирован, в основном, катионами  $\text{TEA}^+$  (рисунок 3.15б). Инкапсулированные в твердой фазе катионы способствуют образованию зародышей цеолита ВЕА посредством миграции и кластерирования, что приводит к дальнейшему зарождению и росту кристаллов в объеме аморфной фазы. Атомы Al, которые равномерно распределены в исходной аморфной фазе, сохраняют свое равномерное расположение в процессе формирования цеолита. Данный механизм приводит к образованию иерархических агрегатов с равномерным распределением Al вдоль кристаллов цеолита ВЕА.

Таким образом, показано, что состав аморфного алюмосиликатного геля, образующегося на начальных этапах кристаллизации, играет важную роль в механизме включения Al во время синтеза и, следовательно, в формировании и расположении кислотных центров в конечном цеолите.

### 3.1.6. Влияние механизма синтеза на каталитические свойства цеолитов ВЕА

Результаты влияния механизма гидротермальной кристаллизации цеолитов ВЕА на их каталитические свойства, представленные в данном разделе, описаны в работе [167]<sup>18</sup>.

---

<sup>18</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: **Бок Т.О.**, Andriako E. P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Effect of crystallization mechanism on zeolite ВЕА textural and acidic properties. // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 3199-3207. [167]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Бок Т.О. составил 60 %. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

Сравнение каталитической активности образцов ВЕА/ГТК(I) и ВЕА/ГТК(II) проводилось при 170 °С, давление 3,0 МПа, массовая скорость подачи сырья 520 г/г\*ч (массовая скорость подачи сырья по пропилену 52 г/г\*ч), мольное соотношение Б/П= 5/1. Основными продуктами реакции являлись кумол, ДИПБ, а также наблюдалось образование небольших количеств ТИПБ и н-пропилбензола (таблица 3.11). Кроме того, в катализате были обнаружены небольшие количества олигомеров пропилена и алкилароматических углеводородов, полученных в результате алкилирования бензола олигомерами и продуктами их фрагментации (Другие продукты).

Таблица 3.11 – Каталитические свойства цеолитов ВЕА, синтезированных методом ГТК по различным механизмам, в алкилировании бензола пропиленом (170 °С, 3,0 МПа, 520 г/г\*ч, Б/П= 5/1)

Показатели процесса	ВЕА/ГТК(I)	ВЕА/ГТК(II)
Конверсия $C_3H_6$ *, %	82	88
Селективность по продуктам, мас. %:		
Кумол	87,0	85,7
ДИПБ	12,5	13,9
ТИПБ	0,1	0,1
Побочные продукты	0,4	0,3

\*максимально достигнутая конверсия  $C_3H_6$

Несмотря на близкий размер кристаллов и одинаковый химический состав образец ВЕА/ГТК(II) обладал более высокой каталитической активностью по сравнению с образцом ВЕА/ГТК(I) (рисунок 3.26). Показано, что в данных условиях, конверсия пропилена для образца ВЕА/ГТК(II) на 6 % выше конверсии пропилена для образца ВЕА/ГТК(I), что может быть связано с более высоким содержанием БКЦ и их равномерным распределением по кристаллу, а также с наличием транспортных мезопор и более высокой доступностью кислотных центров из-за иерархической структуры образца ВЕА/ГТК(II).

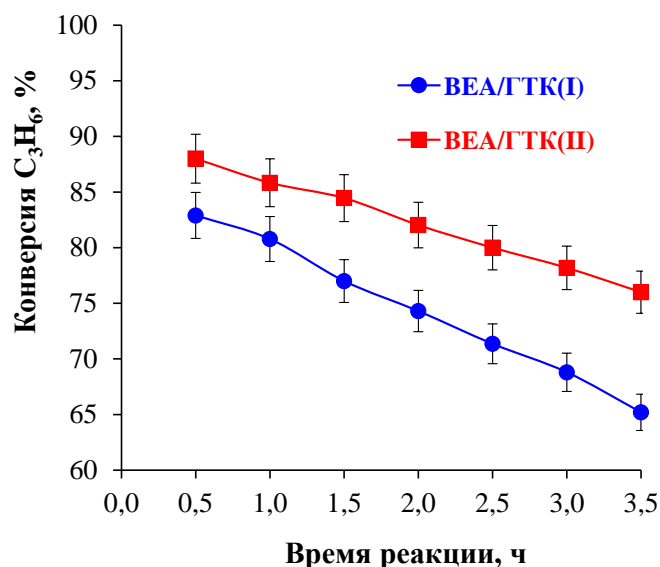


Рисунок 3.26 – Зависимость конверсии пропилена от времени реакции при 170 °С, 3,0 МПа, 520 г/г\*ч, Б/П=5/1 для цеолитов ВЕА, синтезированных методом ГТК по различным механизмам

Помимо более высокой каталитической активности, катализатор ВЕА/ГТК(II) характеризовался более высокой стабильностью работы во времени. Более высокая скорость дезактивации, наблюдаемая в случае образца ВЕА/ГТК(I), может быть связана с присутствием в цеолите внекаркасных частиц, приводящих к более высокому содержанию ЛКЦ, а также диффузионным ограничениям в плотных поликристаллах, что затрудняет десорбцию продуктов из катализатора и способствует протеканию вторичных реакций, ведущих к образованию тяжелых углеродистых отложений, блокирующих пористую систему катализатора. В то же время иерархические агрегаты, содержащие транспортные мезопоры, в случае образца ВЕА/ГТК(II) облегчают диффузию продуктов реакции и снижает скорость дезактивации катализатора, что приводит к более высокой стабильности работы во времени в потоке.

Общая селективность по продуктам алкилирования была одинакова для обоих катализаторов (99,6–99,7 мас.%), однако распределение алкилированных продуктов несколько отличалось (таблица 3.11). Для образца ВЕА/ГТК(II) наблюдалось незначительное увеличение селективности образования ДИПБ и ТИПБ. Эти продукты, вероятно, образуются на внешней поверхности и в приповерхностном слое частиц ВЕА или в межкристаллитных мезопорах агрегатов ВЕА. Это

наблюдение согласуется с более высоким содержанием БКЦ на внешней поверхности образца ВЕА/ГТК(II), определенным методом ИК-спектроскопии адсорбированного ДТБМП (рисунок 3.24б).

Таким образом, продемонстрированы различные механизмы формирования кристаллической структуры цеолита ВЕА методом ГТК. Показано, что твердофазный механизм кристаллизации приводит к равномерному распределению алюминия по кристаллу и увеличению кислотных свойств ВЕА, а также увеличению каталитической активности цеолита ВЕА в реакции алкилирования бензола пропиленом. Это указывает на то, что синтез цеолитов ВЕА по твердофазному механизму является предпочтительным для создания высокоэффективных катализаторов на основе цеолита ВЕА.

### 3.2. Переход к парофазной кристаллизации

Результаты влияния концентрирования РС в гидротермальной кристаллизации цеолитов ВЕА на их свойства описаны в работе [163]<sup>19</sup>.

Вывод о том, что твердофазный механизм является предпочтительным для создания высокоэффективных катализаторов на основе цеолита ВЕА, предопределил дальнейший ход развития работы, направленный на переход к парофазной кристаллизации (ПФК), протекающей по твердофазному механизму и способствующей увеличению технологичности процесса.

Дело в том, что гидротермальная кристаллизация, составляющая основу традиционной технологии получения цеолитов, имеет существенный недостаток. Реакционные смеси в случае ГТК содержат не менее 70 мас.% воды. При этом содержание цеолита в продуктах кристаллизации составляет около 10–40 мас.%, остальная часть РС представляет жидкие отходы производства. Кроме того, получение цеолитов ВЕА методом ГТК характеризуется использованием большого

---

<sup>19</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: **Бок Т.О.**, Andriako, E.P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Influence of Synthesis Conditions on the Crystallization Mechanism and Properties of BEA Zeolite // *Petroleum chemistry*. 2019. V. 59. № 3. P. 354-361. [163]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Бок Т.О. составил 70 %.

Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.



количества дорогостоящего темплата (TEAОН/SiO<sub>2</sub>~0,4-0,5) и низкой степенью эффективного использования реагентов в ходе синтеза.

С целью улучшения технологичности процесса синтеза цеолита ВЕА и увеличения его производительности был использован прием концентрирования РС-II. С помощью центрифугирования была выделена твердая фаза РС-II(конц), которая далее была подвергнута кристаллизации при температуре 150°C в течение 48 часов. Свойства продукта кристаллизации ВЕА/ГТК(II)(конц) были изучены с помощью комплекса физико-химических методов. Составы исходной РС-II и выделенной из РС-II твердой фазы-прекурсора - РС-II(конц), а также характеристики продуктов кристаллизации ВЕА/ГТК(II) и ВЕА/ГТК(II)(конц), соответственно, представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Составы исходных РС-II и РС-II(конц) и физико-химические характеристики продуктов кристаллизации ВЕА/ГТК(II) и ВЕА/ГТК(II)(конц)

Образец	Состав РС, моль/моль SiO <sub>2</sub>				Характеристики продукта			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	ТЕАОН	H <sub>2</sub> O	Объем пор, см <sup>3</sup> /г		a <sub>0</sub> (NH <sub>3</sub> ), мкмоль/г	Размер частиц, нм
					V <sub>микро</sub>	V <sub>мезо</sub>		
ВЕА/ГТК(II)	0,02	0,04	0,38	21	0,21	0,14	1350	400-800
ВЕА/ГТК(II) (конц)	0,03	0,03	0,27	13	0,21	0,13	1320	400-800

V<sub>микро</sub> – объем микропор, см<sup>3</sup>/г, V<sub>мезо</sub> – объем мезопор, см<sup>3</sup>/г

Как видно из таблицы 3.12, состав выделенного твердого геля-прекурсора РС-II(конц) отличался от состава исходной РС-II, выделенная твердая фаза содержала меньшее количество темплата (ТЕАОН/SiO<sub>2</sub>=0,3) и являлась более концентрированной. Отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в выделенном геле составляло 40, в то время как в исходной РС-II отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 52. Продукты кристаллизации РС-II и РС-II(конц) – образцы ВЕА/ГТК(II) и ВЕА/ГТК(II)(конц), соответственно, обладали одинаковой пористой структурой, размером кристаллов и концентрацией кислотных центров. Данное наблюдение связано с тем, что в случае РС-II на начальных этапах синтеза происходит формирование твердой фазы, близкой по составу к конечному продукту, а также с тем, что кристаллизация

происходит по твердофазному механизму. Таким образом показано, что концентрирование реакционной смеси не влияет на физико-химические свойства конечного продукта кристаллизации. При этом было установлено, что концентрирование РС приводит к повышению степени эффективного использования реагентов в ходе синтеза. Для оценки производительности кристаллизации цеолитов ВЕА, был посчитан выход кристаллического продукта (мас.%), представляющий отношение суммы масс  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите к сумме масс  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходной РС, а также были рассчитаны степени вовлечения  $\text{SiO}_2$  и ТЕАОН в состав цеолита относительно (массы  $\text{SiO}_2$  и ТЕАОН, вошедшие в состав цеолита, относительно масс  $\text{SiO}_2$  и ТЕАОН в исходной РС) (таблица 3.13). Результаты показывают, что для рассмотренных ранее методик получения цеолитов ВЕА методом ГТК (методики I и методики II) характерны низкие выходы конечного продукта (7,7-8,3 г цеолита/100 г РС), а также невысокие степени вовлечения в состав цеолита оксида кремния и темплата, составляющие 41,7-48,0 мас.% и 9,6-12,0 мас.%, соответственно, от количеств, первоначально введенных в состав РС. Кристаллизация более концентрированной выделенной фазы РС-II(конц) привела к увеличению выхода кристаллического продукта (14,9 г цеолита/100 г РС), а также увеличению степеней вовлечения  $\text{SiO}_2$  и ТЕАОН, составивших 62,7% и 22,9 мас.%, соответственно.

Таблица 3.13 – Выход кристаллического продукта, степени использования  $\text{SiO}_2$  и темплата, введенных в состав РС при синтезе цеолитов ВЕА методом ГТК

Образец	Выход продукта, мас.%	Доля $\text{SiO}_2$ , вовлеченная в состав цеолита, мас.%	Доля ТЕАОН, вовлеченная в состав цеолита, мас.%
ВЕА/ГТК(I)	43,4	41,7	9,6
ВЕА/ГТК(II)	49,8	48,0	12,0
ВЕА/ГТК(II)(конц)	64,4	62,7	22,9

С целью дальнейшего усовершенствования способа получения цеолита ВЕА была изучена возможность синтеза цеолитов ВЕА методом парофазной кристаллизации, которая представляет собой крайний случай концентрирования РС и также протекает по твердофазному механизму. Данный метод обладает рядом

преимуществ по сравнению с классической гидротермальной кристаллизацией, а именно: он позволяет использовать значительно меньшее количество структурообразователя, снизить количество отходов после кристаллизации, а также повысить степени вовлечения реагентов и темплата в структуру цеолита и увеличить выходы целевого кристаллического продукта.

### 3.3. Парофазная кристаллизация цеолита ВЕА

#### 3.3.1. Парофазная кристаллизация в присутствии зародышей

Результаты по получению цеолитов ВЕА методом ПФК в присутствии зародышей опубликованы в работе [168]<sup>20</sup>.

В качестве основы для получения цеолитов ВЕА методом ПФК была взята методика ПФК [47] с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 44$  в исходной РС, позволяющая снизить количество используемого темплата до  $\text{TEAON}/\text{SiO}_2 \sim 0,1$  и сохранить высокую скорость кристаллизации за счет использования кристаллической затравки. В качестве источника Al и Si при приготовлении РС использовали сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и аэросил, соответственно (методика I). Было показано, что оптимальное количество затравки для получения кристаллических цеолитов ВЕА составляет 1 мас.%, однако в литературе отсутствовала информация о влиянии химического состава затравки и механизма ее действия в процессе ПФК. Для исследования влияния состава затравки (З) парофазной кристаллизацией были синтезированы образцы ВЕА/ПФК(I)-З(25), ВЕА/ПФК(I)-З(75) и ВЕА/ПФК(I)-З(250) из гелей-прекурсоров одинакового состава, для получения которых в качестве затравок были использованы промышленные цеолиты ВЕА с различным  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25, 75$  и  $250$  (ВЕА-25, ВЕА-75 и ВЕА-250, соответственно). Кроме того, в тех же условиях был синтезирован образец

---

<sup>20</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: **Бок Т.О.**, Andriako E. P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Engineering of Zeolite BEA Crystal Size and Morphology via Seed-directed Steam Assisted Conversion. // RSC Advances. 2020. V. 10. P. 38505-38514 [168]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Бок Т.О. составил 50%.

Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

ВЕА/ПФК(I) из геля – прекурсора, не содержащего затравки. Составы РС для всех серий и условия кристаллизации представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Составы РС и условия синтеза цеолитов ВЕА методом ПФК по методике I

Образец	Состав РС, моль/моль SiO <sub>2</sub>					Условия синтеза	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TEAОН	H <sub>2</sub> O	Затравка	T, °C	t, ч
ВЕА/ПФК(I)	0,02	0,24	0,10	3	-	150	120
ВЕА/ПФК(I)-3(25)	0,02	0,24	0,10	3	<b>ВЕА-25</b>	150	48
ВЕА/ПФК(I)-3(75)	0,02	0,24	0,10	3	<b>ВЕА-75</b>	150	48
ВЕА/ПФК(I)-3(250)	0,02	0,24	0,10	3	<b>ВЕА-250</b>	150	48

Стоит отметить, что затравочные кристаллы ВЕА-25 и ВЕА-75, имели близкий размер кристаллов (100–300 нм), в то время как размер кристаллов ВЕА-250 был больше (0,4–1,3 мкм) (рисунок 3.27).

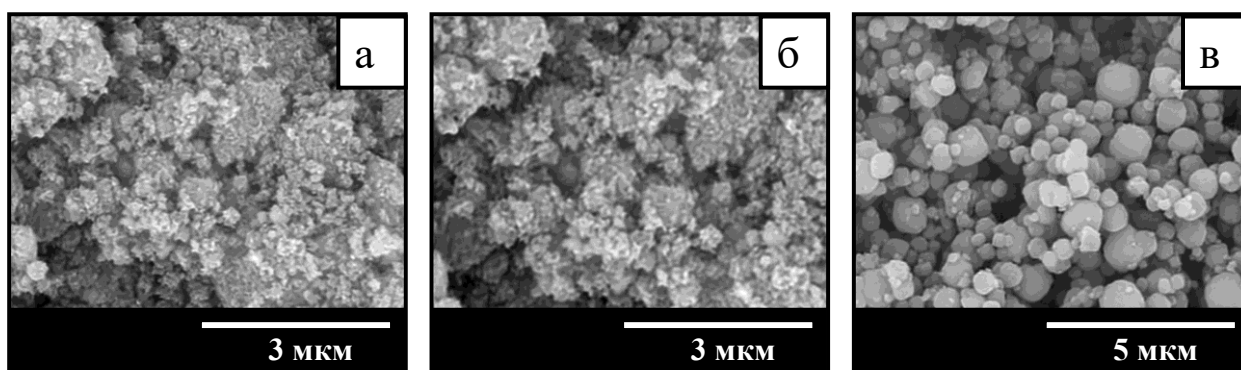


Рисунок 3.27 – СЭМ изображения затравочных кристаллов ВЕА с различным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: а – ВЕА-25, б – ВЕА-75, в – ВЕА-250

Синтезированные образцы являлись высоко кристаллическими и не содержали примесей других фаз. Продукты кристаллизации обладали близким химическим составом (таблица 3.15). Отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в полученных образцах было близким отношению SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гелях-прекурсорах.

Таблица 3.15 – Физико-химические свойства цеолитов ВЕА, полученных методом ПФК по методике I

образец	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль/моль		S, м <sup>2</sup> /г	S <sub>внешн</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	Размер частиц мкм
	В геле	В продукте					
ВЕА/ПФК(I)	44	39	520	70	0,28	0,21	1,5-4,0
ВЕА/ПФК(I)-3(25)	44	37	500	65	0,29	0,20	0,7-1,4
ВЕА/ПФК(I)-3(75)	44	35	530	90	0,38	0,20	0,3-1,3
ВЕА/ПФК(I)-3(250)	44	32	625	120	0,47	0,24	0,1-0,3

V<sub>общ</sub> - объем пор, S - поверхность образца,

V<sub>микро</sub> - объем микропор, S<sub>внешн</sub> – внешняя поверхность образца

По данным ТПД аммиака, концентрация кислотных центров для образцов ВЕА/ПФК(I), ВЕА/ПФК(I)-3(25) и ВЕА/ПФК(I)-3(75) была близка и составляла около 800 мкмоль/г, в то время как для образца ВЕА/ПФК(I)-3(250) ее значение было выше и составляло 920 мкмоль/г (рисунок 3.28, таблица 3.16). Данное наблюдение может быть связано с более низким отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в продукте и/или более высокой кристалличностью образца.

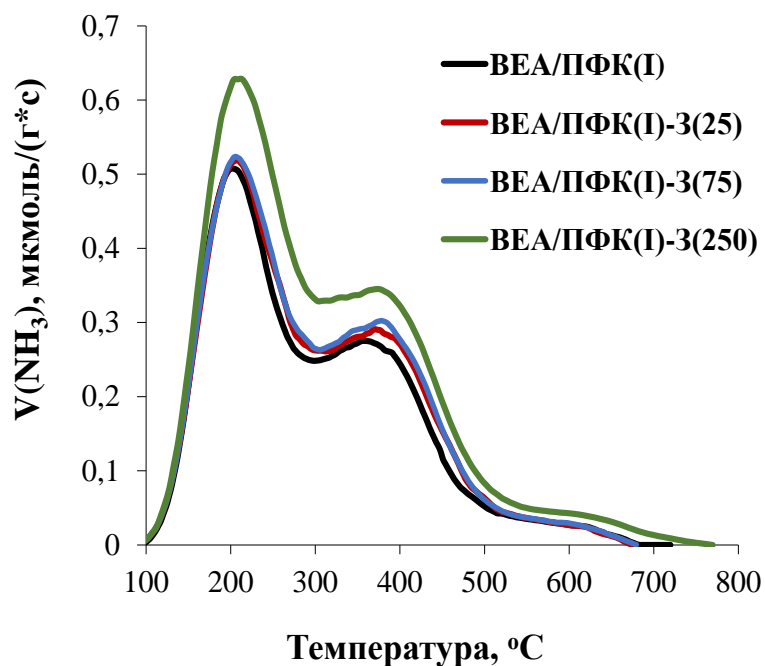


Рисунок 3.28 – Данные ТПД NH<sub>3</sub> цеолитов ВЕА, синтезированных методом ПФК по методике I

Таблица 3.16 – Кислотные характеристики цеолитов ВЕА, синтезированных методом ПФК по методике I

Образец	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль/моль	Концентрация слабых кислотных центров, мкмоль/г	Концентрация сильных кислотных центров, мкмоль/г	Общая концентрация кислотных центров, мкмоль/г
ВЕА/ПФК(I)	39	440	330	770
ВЕА/ПФК(I)-3(25)	37	450	345	795
ВЕА/ПФК(I)-3(75)	35	455	350	805
ВЕА/ПФК(I)-3(250)	32	505	415	920

Выходы кристаллического продукта для образцов, полученных методом ПФК по методике I, составили 75,5 % - 91,0 мас.% (таблица 3.17). Степень вовлечения SiO<sub>2</sub> в состав цеолита для синтезированных образцов составила 74,5-90,6 мас.%, а степень вовлечения ТЕАОН - 72,1-86,8 мас.%. Было установлено, что выходы цеолита, а также степени эффективного использования реагентов, особенно темплата, в случае метода ПФК значительно выше, чем в методе ГТК (таблица 3.13).

Таблица 3.17 – Выходы кристаллического продукта, степени использования SiO<sub>2</sub> и темплата, введенных в состав РС при синтезе цеолитов ВЕА методом ПФК по методике I

Образец	Выход продукта, мас.%	Доля SiO <sub>2</sub> , вовлеченная в состав цеолита, мас.%	Доля ТЕАОН, вовлеченная в состав цеолита, мас.%
ВЕА/ПФК(I)	91,0	90,6	86,8
ВЕА/ПФК(I)-3(25)	88,8	88,2	84,7
ВЕА/ПФК(I)-3(75)	84,4	83,6	80,5
ВЕА/ПФК(I)-3(250)	75,5	74,5	72,1

Было показано, что применение затравки позволяет не только увеличить скорость кристаллизации цеолитов ВЕА, но также влияет на морфологию и размер частиц синтезированных образцов. Образец ВЕА/ПФК(I), полученный без использования затравки, представлял собой крупные частицы размером 1,5–4,0 мкм

(рисунок 3.29а). Применение затравочных кристаллов позволило уменьшить размер частиц до 0,2 мкм. С помощью СЭМ было установлено, что в выбранных условиях ПФК химический состав затравки является преимущественным фактором, влияющим на размер кристаллов синтезированных образцов. При увеличении отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в затравке от 25 до 250 средний размер кристаллов цеолита ВЕА изменялся от 1,1 мкм до 200 нм (рисунок 3.29 б,в,г).

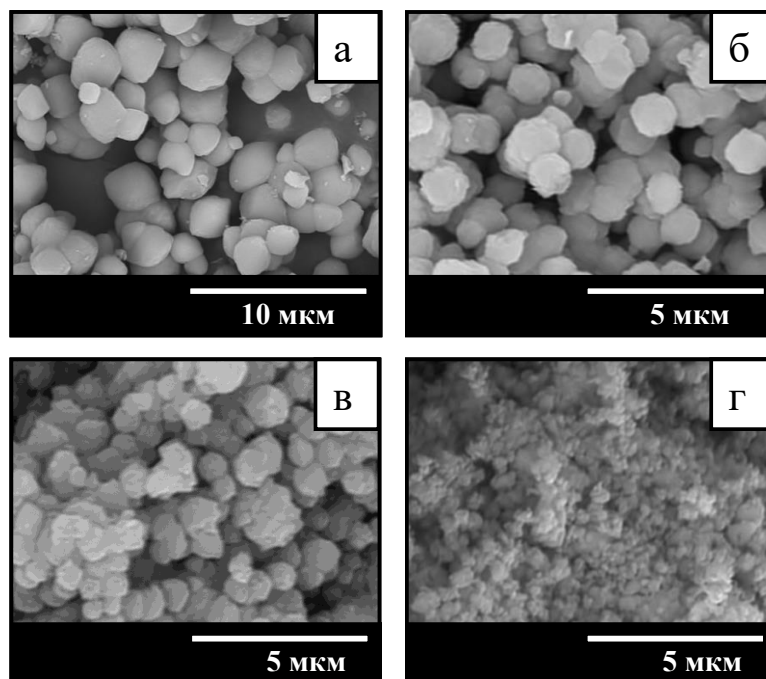


Рисунок 3.29 – СЭМ изображения синтезированных методом ПФК по методике I образцов: а – ВЕА/ПФК(I), б – ВЕА/ПФК(I)-3(25), в – ВЕА/ПФК(I)-3(75), г – ВЕА/ПФК(I)-3(250)

С помощью ПЭМ было установлено, что наблюдаемые ВЕА частицы на СЭМ изображениях образцов (рисунок 3.29) состоят из нанокристаллитов размером 5-30 нм с различной степенью сращивания (рисунок 3.30). Образцы ВЕА/ПФК(I) и ВЕА/ПФК(I)-3(25) представляли поликристаллы из упорядоченно сросшихся нанокристаллитов 5-30 нм, ориентированных в одном направлении вдоль всей частицы, в то время как образец ВЕА/ПФК(I)-3(250) характеризовался агрегатами неупорядоченно сросшихся нанокристаллитов 5-20 нм. Образец ВЕА/ПФК(I)-3(75) демонстрировал промежуточный случай с широким распределением частиц и представлял собой смесь поликристаллов и агрегатов неупорядоченно сросшихся нанокристаллитов.

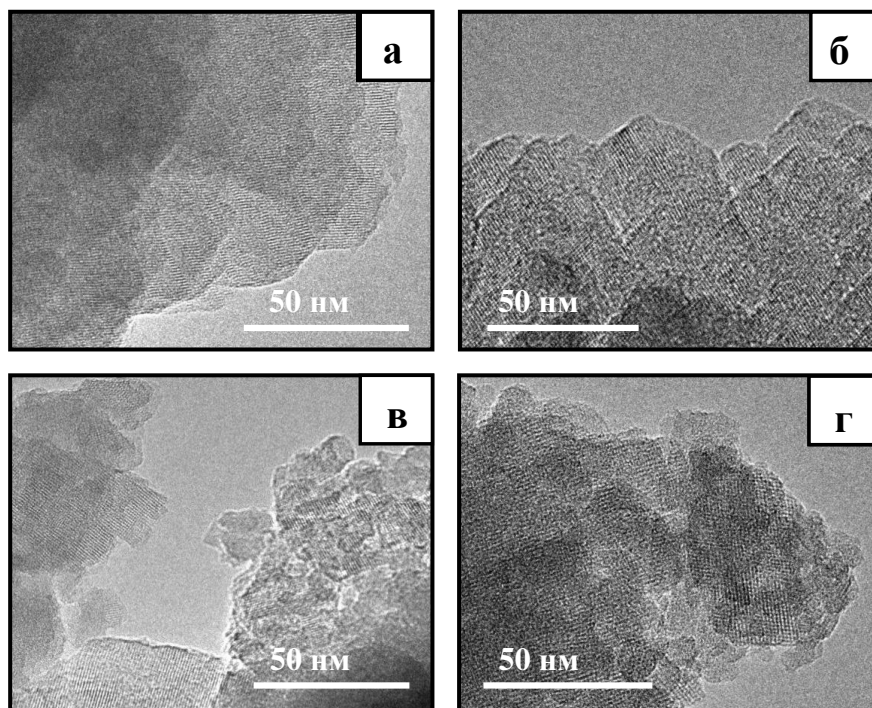


Рисунок 3.30 – ПЭМ изображения синтезированных методом ПФК по методике I образцов: а – ВЕА/ПФК(I), б – ВЕА/ПФК(I)-З(25), в – ВЕА/ПФК(I)-З(75), г – ВЕА/ПФК(I)-З(250)

Адсорбционные данные, полученные с использованием методов низкотемпературной адсорбции азота и ртутной порометрии, подтверждают данные СЭМ и ПЭМ (рисунок 3.31). Изотермы адсорбции образцов ВЕА/ПФК(I) и ВЕА/ПФК(I)-З(25) имеют вид, характерный для изотерм микропористых цеолитов с большим размером кристаллов, в то время как изотермы образцов ВЕА/ПФК(I)-З(75) и ВЕА/ПФК(I)-З(250) соответствуют изотермам иерархических микро-мезопористых материалов. Исходя из текстурных характеристик образцов, приведенных в таблице 3.15, увеличение объема мезопор и поверхности наблюдалось в следующем ряду: ВЕА/ПФК(I) < ВЕА/ПФК(I)-З(25) < ВЕА/ПФК(I)-З(75) < ВЕА/ПФК(I)-З(250), наибольшим объемом микропор обладал образец ВЕА/ПФК(I)-З(250) (0,24 см<sup>3</sup>/г).



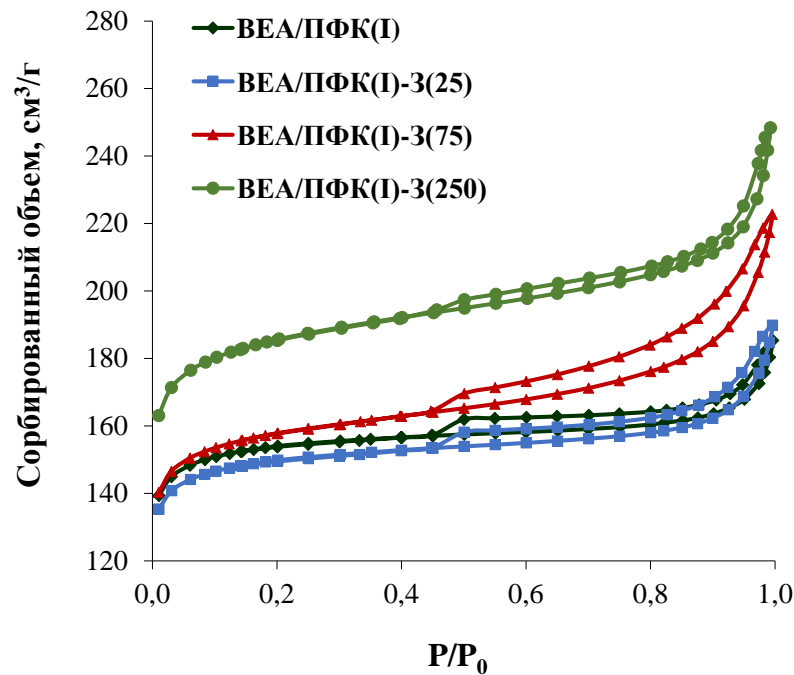


Рисунок 3.31 – Изотермы адсорбции азота для синтезированных методом ПФК образцов в присутствии зародышей

Полученные результаты позволили предположить, что химический состав затравки определяет механизм ее действия (рисунок 3.32). Скорость растворения затравочных кристаллов в щелочной среде во время приготовления геля зависит от их состава. Обогащенные алюминием кристаллические затравки (ВЕА-25) практически не растворяются в процессе приготовления геля-прекурсора, рост нанокристаллитов протекает на поверхности затравочных кристаллов, что приводит к образованию крупных поликристаллов, состоящих из плотно сросшихся упорядоченных нанокристаллитов с низкой внутри- и межкристаллической мезопористостью (образец ВЕА/ПФК(І)-3(25)). Напротив, обогащенные кремнием затравки (ВЕА-250) быстро растворяются до множества малых фрагментов, диспергированных в объеме реакционной смеси и служащих центрами кристаллизации, что приводит к образованию небольших агрегатов сросшихся неупорядоченных нанокристаллитов с высокой внутри- и межкристаллической мезопористостью (образец ВЕА/ПФК(І)-3(250)). Образец ВЕА/ПФК(І)-3(75), полученный в присутствии затравки ВЕА-75 представляет собой промежуточный случай с широким распределением частиц.

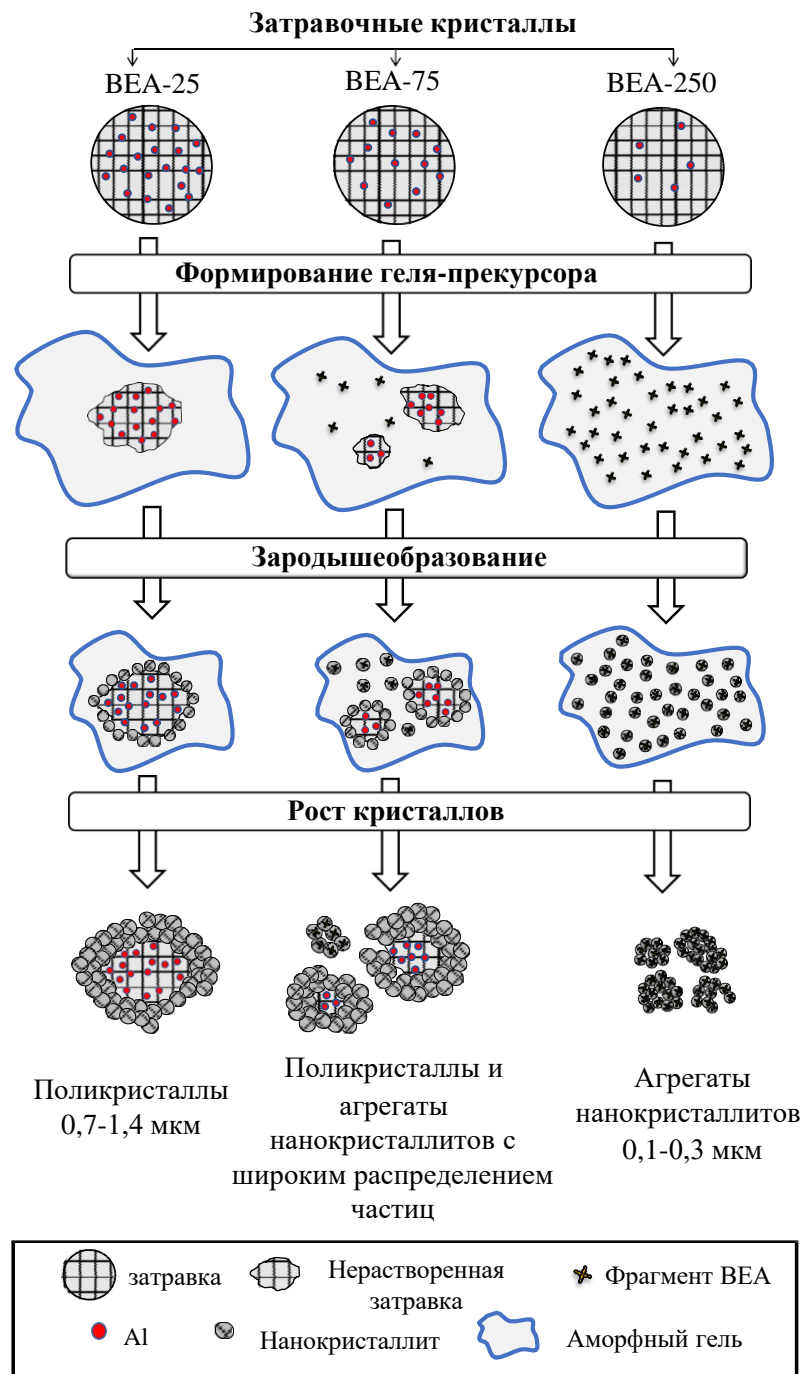


Рисунок 3.32 – Схема процесса формирования кристаллической структуры ВЕА в ходе ПФК в присутствии затравки различного состава

Таким образом, показано, что химический состав затравки, используемой в методе ПФК, существенно влияет на текстурные и морфологические свойства продуктов кристаллизации. Методом ПФК в присутствии кристаллических затравок разного состава были получены цеолиты ВЕА с разной морфологией и размером частиц, близкие по химическому составу и кислотным свойствам.

Каталитические свойства полученных методом ПФК в присутствии затравки образцов были изучены в жидкофазном алкилировании бензола пропиленом при 3,0 МПа, 170 °С. Для сравнения активности и стабильности катализаторов были проведены две серии экспериментов: а) 520 г/г\*ч, Б/П = 5/1 и б) 1000 г/г\*ч, Б/П = 10/1. Необходимо отметить, что массовая скорость подачи сырья по пропилену в обоих случаях составляла 52 г/г\*ч (рисунок 3.33, таблицы 3.18, 3.19).

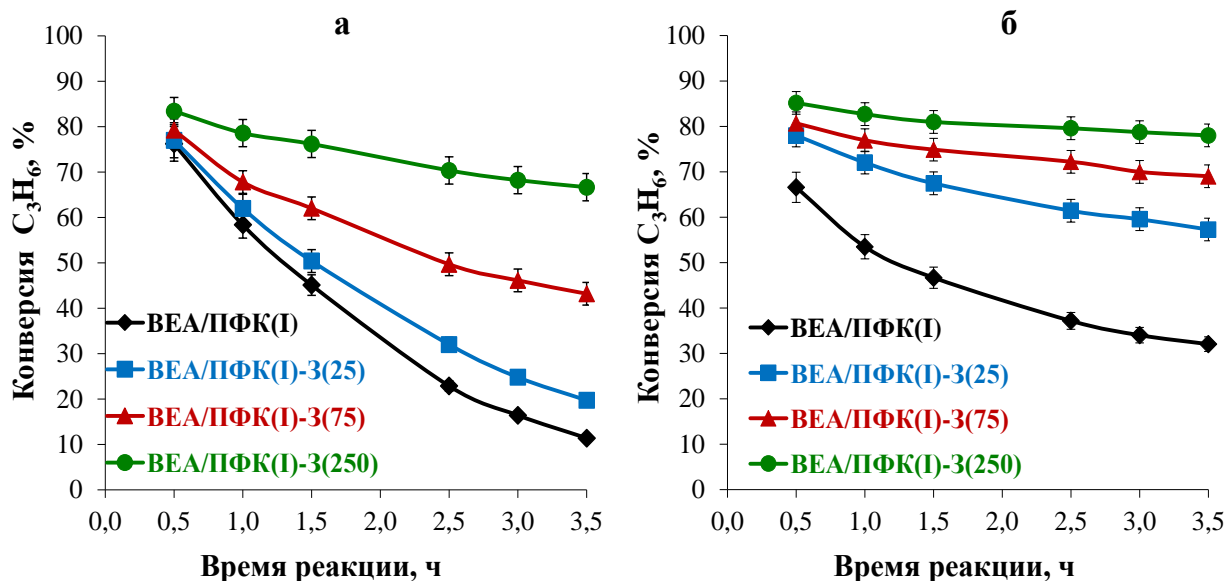


Рисунок 3.33– Зависимость конверсии пропилена от времени реакции для образцов, полученных методом ПФК по методике I, при 170°С, 3,0 МПа: а – 520 г/г\*ч, Б/П = 5/1, б – 1000 г/г\*ч, Б/П = 10/1

При высоком отношении Б/П=10/1 конверсия пропилена была более стабильна во времени, что позволило сравнить активность различных катализаторов (рисунок 3.33б). Образцы демонстрировали следующий ряд каталитической активности: ВЕА/ПФК(I)-3(250) > ВЕА/ПФК(I)-3(75) > ВЕА/ПФК(I)-3(25) > ВЕА/ПФК(I). Образец ВЕА/ПФК(I)-3(250), представляющий собой агрегаты малого размера (100-300 нм), демонстрировал наибольшую каталитическую активность. Ряд активности коррелировал с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и концентрацией кислотных центров в образцах. Однако, в виду ранее изученных каталитических свойств цеолитов ВЕА с различным составом (серия ВЕА/ГТК(X)) в данных условиях реакции, можно предположить, что различие в активности образцов связано главным образом с размером и морфологией ВЕА частиц, так как различия в их

химическом составе цеолитов незначительны. Наряду с увеличением каталитической активности в указанном ряду также наблюдалось увеличение содержания продуктов вторичного алкилирования (ДИПБ и ТИПБ) (таблица 3.18). Эти продукты вероятнее всего образуются на внешней поверхности кристаллов и в приповерхностном слое ВЕА частиц или во внутрикристаллических мезопорах ВЕА агрегатов. Увеличение внешней поверхности и внутри- и межчастичной мезопористости в следующем ряду: ВЕА/ПФК(І)-3(250)>ВЕА/ПФК(І)-3(75)>ВЕА/ПФК(І)-3(25)>ВЕА/ПФК(І) объясняет наблюдаемые различия в активности и селективности.

Таблица 3.18– Каталитические свойства цеолитов ВЕА, синтезированных методом ПФК по методике І, в алкилировании бензола пропиленом (170 °С, 3,0 МПа, 1000 г/г\*ч, Б/П= 10/1)

Показатели процесса	Б/П =10/1			
	ВЕА/ПФК(І)	ВЕА/ПФК(І)-3(25)	ВЕА/ПФК(І)-3(75)	ВЕА/ПФК(І)-3(250)
Конверсия C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , %*	67	78	81	85
Селективность по продуктам, мас. %:				
Кумол	93,1	92,4	92,3	92,2
ДИПБ+ ТИПБ	6,5	7,3	7,4	7,6
Побочные продукты	0,4	0,3	0,3	0,2

\*- максимально достигнутая конверсия C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

В серии экспериментов с мольным отношением Б/П=5/1 наблюдалась более выраженная дезактивация катализатора, что обусловлено значительным вкладом олигомеризации пропилена при более высоком содержании пропилена в смеси и образованием более тяжелых продуктов (рисунок 3.33а, таблица 3.19). Наиболее высокая скорость дезактивации наблюдалась в случае образцов ВЕА/ПФК(І) и ВЕА/ПФК(І)-3(25), что предположительно связано с диффузионными ограничениями в больших поликристаллах и затрудненной десорбции продуктов с катализатора, и способствовало протеканию вторичных реакций, приводящих к тяжелым углеродным отложениям, блокирующим пористую структуру катализатора.

Таблица 3.19 – Каталитические свойства цеолитов ВЕА, синтезированных методом ПФК по методике I, в алкилировании бензола пропиленом (170 °С, 3,0 МПа, 520 г/г\*ч, Б/П= 5/1)

Показатели процесса	Б/П=5/1			
	ВЕА/ПФК(I)	ВЕА/ПФК(I)-3(25)	ВЕА/ПФК(I)-3(75)	ВЕА/ПФК(I)-3(250)
Конверсия C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , %*	76	77	79	83
Селективность по продуктам, мас. %:				
Кумол	88,2	88,0	86,1	85,1
ДИПБ+ ТИПБ	11,2	11,5	13,3	14,4
Побочные продукты	0,6	0,5	0,6	0,5

\*- максимально достигнутая конверсия C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

Таким образом, исследование каталитических свойств в алкилировании бензола пропиленом цеолитов ВЕА, полученных методом ПФК в присутствии зародышей различного состава показало, что уменьшение размера ВЕА частиц и образование внутрикристаллической мезопористости в агрегатах улучшает доступность кислотных центров и облегчает диффузию продуктов реакции, что приводит к значительному повышению каталитической активности, снижению дезактивации и повышению времени стабильной работы катализатора в процессе синтеза кумола из бензола и пропилена.

### 3.3.2. Парофазная кристаллизация в отсутствие зародышей

Результаты по получению цеолитов ВЕА методом ПФК, представленные в данном разделе, опубликованы в работе [169]<sup>21</sup>.

Замена источников кремния и алюминия на реагенты, используемые в промышленности, - силикагель и алюминат натрия (серии образцов ВЕА/ПФК(II))– привела к увеличению реакционной способности геля-прекурсора и позволила отказаться от применения затравочных кристаллов, а также перейти от методики

<sup>21</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: Андриако Е.П., Бок Т.О., Князева Е.Е., Иванова И.И. Способ получения нанокристаллического цеолита ВЕА (варианты) и полученный цеолит ВЕА (варианты) // Патент РФ на изобретение № 2737895. 2020. [169]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Бок Т.О. составил 50%.

Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

парофазной кристаллизации сухого геля к кристаллизации влажного прекурсора в отсутствие свободной воды [169]. Однако при использовании того же состава РС наблюдалось снижение выхода кристаллического продукта до 57,7 мас.% вследствие растворения силикагеля в высоко щелочной среде и низкой степени вовлечения кремния в данных условиях в структуру цеолита (образец ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(0,1)). Для определения оптимального состава прекурсора и получения цеолитов ВЕА с желаемыми характеристиками, а также высоким выходом кристаллического продукта, было исследовано влияние соотношений ТЕАОН/SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в РС на свойства продуктов кристаллизации – серии ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(X), ВЕА/ПФК(II)-Na<sub>2</sub>O(Y), ВЕА/ПФК(II)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Z) (таблица 3.20).

Таблица 3.20 – Составы РС и условия синтеза цеолитов ВЕА методом ПФК в отсутствие зародышей

Серия	Состав РС, моль/моль SiO <sub>2</sub>					Условия синтеза	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	ТЕАОН	H <sub>2</sub> O	другое	T, °C	t, ч
ВЕА/ПФК(II)- <b>ТЕАОН(X)</b>	0,02	0,24	<b>0-0,10</b>	3	-	150	48
ВЕА/ПФК(II)- <b>Na<sub>2</sub>O(Y)</b>	0,02	<b>0,02-0,14</b>	0,10	3	-	150	48
ВЕА/ПФК(II) - <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Z)</b>	<b>0,01-0,05</b>	0,14	0,10	3	-	150	48

Характеристики продуктов кристаллизации для различных серий, полученных методом ПФК в отсутствие зародышей, представлены в таблице 3.21. Путем варьирования количества ТЕАОН в прекурсор и анализа полученных продуктов кристаллизации (серия ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(X), где X=0-0,1 – мольное отношение ТЕАОН/SiO<sub>2</sub> в РС) было экспериментально установлено, что минимальное количество темплата-структурообразователя, необходимое для получения фазово-чистых цеолитов ВЕА, составляет ТЕАОН/SiO<sub>2</sub>=0,1 (образец ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(0,1)).

Таблица 3.21 – Характеристики цеолитов ВЕА, полученных методом ПФК в отсутствии зародышей

Образец	Выход продукта, мас.%	Фазовый состав	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль/моль		Характеристики продукта		
			В РС	В цеолите	Объем пор, см <sup>3</sup> /г		Размер частиц, нм
					V <sub>микро</sub>	V <sub>мезо</sub>	
ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(0,1)	57,7	100% ВЕА	44	24	0,20	0,18	100-200
ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(0,5)	58,2	ВЕА+MOR	44	25	0,20	0,18	100-200
ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(0,25)	57,9	ВЕА+MOR	44	24	0,19	0,17	100-200
ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(0)	58,6	MOR	44	26	0,18	0,16	900-3400
ВЕА/ПФК(II)-Na <sub>2</sub> O(0,02)	92,3	40% ВЕА	44	39	0,11	0,13	900-2000
ВЕА/ПФК(II)-Na <sub>2</sub> O(0,05)	88,8	90% ВЕА	44	37	0,12	0,14	600-1800
ВЕА/ПФК(II)-Na <sub>2</sub> O(0,09)	86,8	100% ВЕА	44	35	0,15	0,19	300-800
ВЕА/ПФК(II)-Na <sub>2</sub> O(0,14)	84,8	100% ВЕА	44	33	0,19	0,21	200-400
ВЕА/ПФК(II)-Na <sub>2</sub> O(0,18)	68,5	100% ВЕА	44	26	0,19	0,20	100-300
ВЕА/ПФК(II)-Na <sub>2</sub> O(0,24)	57,7	100% ВЕА	44	24	0,20	0,18	100-200
ВЕА/ПФК(II)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,05)	91,7	100% ВЕА	22	19	0,17	0,20	200-500
ВЕА/ПФК(II)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,03)	87,6	100% ВЕА	34	26	0,20	0,22	200-400
ВЕА/ПФК(II)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,01)	72,7	100% ВЕА	88	57	0,19	0,21	100-300

V<sub>микро</sub> – объем микропор, V<sub>мезо</sub> – объем мезопор

Согласно данным рентгенофазового анализа, образец ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(0,1) представляет собой высококристаллический цеолит ВЕА (рисунок 3.34). На дифрактограммах образцов, полученных кристаллизацией прекурсоров с более низким соотношением ТЕАОН/SiO<sub>2</sub> в РС, кроме рефлексов, соответствующих цеолиту ВЕА, присутствовали рефлексы, соответствующие фазе MOR (образцы ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(0,5) и ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(0,25)), а в ходе кристаллизации

прекурсора, не содержащего ТЕАОН, наблюдалось образование лишь кристаллического цеолита MOR (образец ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(0)).

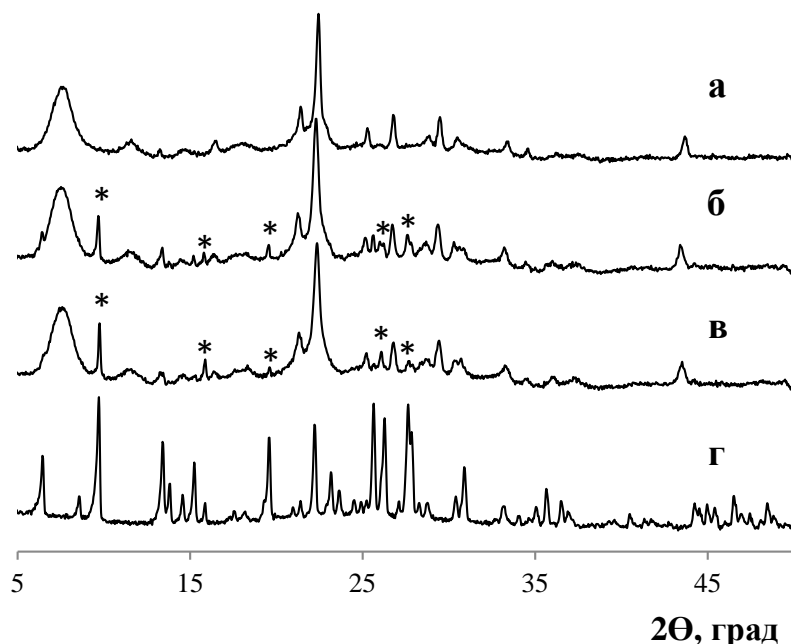


Рисунок 3.34 – Дифрактограммы образцов, полученных методом ПФК из РС с различным соотношением ТЕАОН/SiO<sub>2</sub>: а – ВЕА-ПФК(II)-ТЕАОН(0,1), б – ВЕА-ПФК(II)-ТЕАОН(0,5), в – ВЕА-ПФК(II)-ТЕАОН(0,25), г – ВЕА-ПФК(II)-ТЕАОН(0)

Для снижения рН среды и увеличения выхода кристаллического продукта было исследовано влияние количества NaOH в прекурсор (серия ВЕА/ПФК(II)-Na<sub>2</sub>O(Y), где Y=0,02-0,24 – мольное отношение Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> в РС). Продукты кристаллизации ВЕА/ПФК(II)-Na<sub>2</sub>O(0,05)-(0,14) представляли собой фазово-чистые высоко кристаллические цеолиты ВЕА с близким отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 33-37 (таблица 3.21). Выход твердого продукта при этом составлял около 84,8-88,8 мас.%. Было установлено, что увеличение отношения Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> в прекурсор от 0,05 до 0,14 способствует снижению среднего размера ВЕА частиц от 1,3 мкм до 300 нм (рисунок 3.35). Дальнейшее увеличение отношения Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> > 0,14 в РС сопровождалось уменьшением размера частиц ВЕА до 100-200 нм. Одновременно увеличение количества NaOH в прекурсор способствовало повышению рН среды и растворению силикагеля, степень вовлечения кремния в структуру цеолита снижалась, что приводило к снижению выхода кристаллического продукта (таблица 3.21). Таким образом, отношение Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 0,14 в РС было выбрано в качестве



оптимального для получения цеолитов ВЕА в виде частиц размером 200-400 нм с высоким выходом продукта.

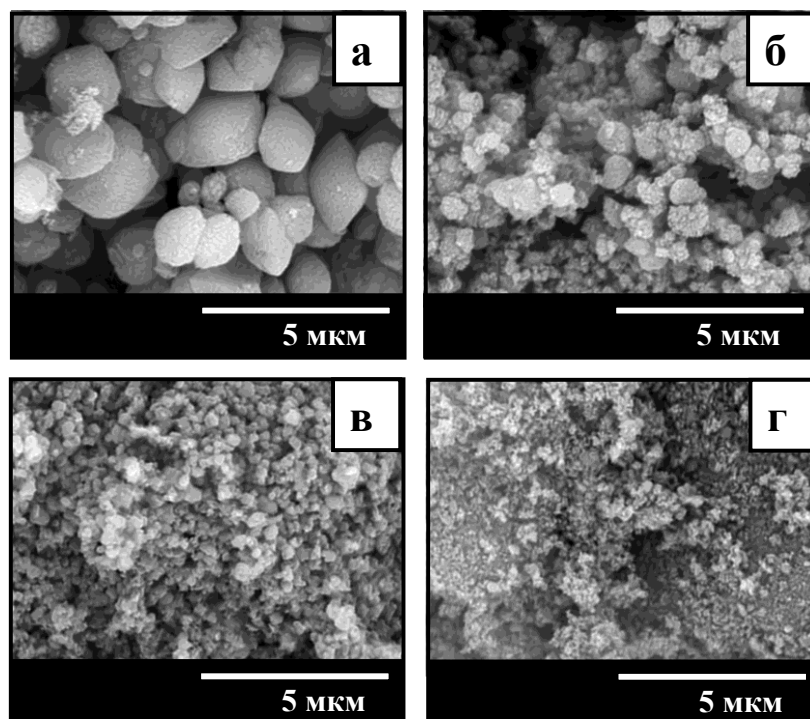


Рисунок 3.35 – СЭМ изображения образцов, синтезированных методом ПФК в отсутствие зародышей из РС с различным отношением  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ : а – ВЕА/ПФК(II)- $\text{Na}_2\text{O}(0,05)$ , б – ВЕА/ПФК(II)- $\text{Na}_2\text{O}(0,09)$ , в – ВЕА/ПФК(II)- $\text{Na}_2\text{O}(0,14)$ , г – ВЕА/ПФК(II)- $\text{Na}_2\text{O}(0,24)$

Кроме того, было исследовано влияние содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в прекурсоре на свойства продуктов кристаллизации (серия ВЕА/ПФК(II)- $\text{Al}_2\text{O}_3(\mathbf{Z})$ ) (таблица 3.21). Анализ химического состава продуктов показал, что отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в синтезированных образцах удается варьировать в достаточно широком диапазоне: от 19 до 57. Продукты кристаллизации серии ВЕА/ПФК(II)- $\text{Al}_2\text{O}_3(\mathbf{Z})$  представляли собой частицы ВЕА со средним размером 200-400 нм, являющиеся агрегатами сросшихся неупорядоченных нанокристаллитов 10-30 нм. На рисунке 3.36 представлены ПЭМ изображения для наиболее интересного с точки зрения дальнейшего использования образца ВЕА/ПФК(II)- $\text{Al}_2\text{O}_3(\mathbf{0,03})$  (далее ВЕА/ПФК(II)). Пористая структура синтезированных образцов была исследована методом низкотемпературной адсорбции  $\text{N}_2$ . Изотермы полученных образцов соответствовали изотермам иерархических микро-мезопористых материалов. Объем

мезопор в полученных образцах составлял 0,20-0,22 см<sup>3</sup>/г. Сравнение свойств полученных по методике ПФК(II) цеолитов ВЕА показало, что они по своим физико-химическим свойствам не уступают цеолитам, полученным в присутствии высококремнистой кристаллической затравки (ВЕА/ПФК(I)-3(250)).

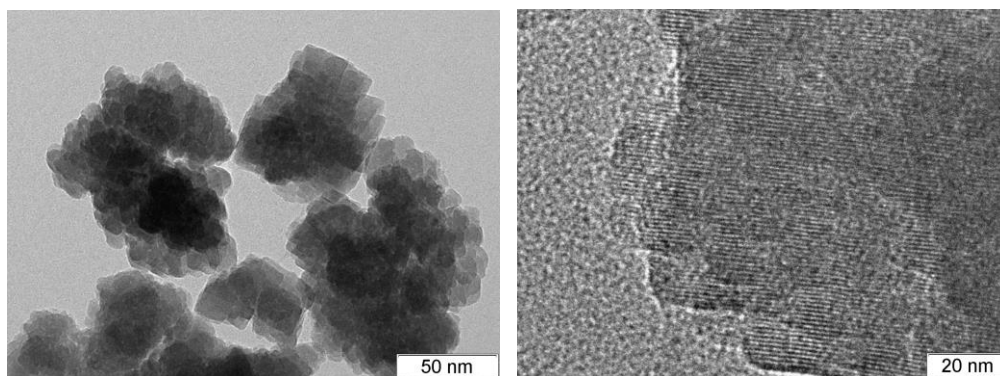


Рисунок 3.36 – ПЭМ изображения синтезированного образца ВЕА/ПФК(II)

Таким образом, с использованием метода ПФК без применения затравочных кристаллов был разработан высокоэффективный и технологичный способ получения цеолитов ВЕА (ВЕА/ПФК(II)) из прекурсоров состава: 0,03Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1,0 SiO<sub>2</sub> : 0,14 Na<sub>2</sub>O : 0,1 ТЕАОН : 3 H<sub>2</sub>O с мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в продукте ~26, в виде иерархических агрегатов размером 200-400 нм, обеспечивающий высокую степень использования исходных реагентов и высокий выход кристаллического продукта, а также высокую скорость кристаллизации.

### 3.4. Сравнение ГТК и ПФК

Свойства цеолитов ВЕА, полученных методами ГТК и ПФК, опубликованы в работах [167, 169]<sup>22</sup>.

Для оценки влияния способа получения цеолита ВЕА было проведено сравнение физико-химических и каталитических свойств образцов, полученных гидротермальной (ВЕА/ГТК(II)) и парофазной (ВЕА/ПФК(II)) кристаллизацией. На

<sup>22</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: **Бок Т.О.**, Andriako E. P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Effect of crystallization mechanism on zeolite VEA textural and acidic properties. // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 3199-3207. [167]. Андриако Е.П., Бок Т.О., Князева Е.Е., Иванова И.И. Способ получения нанокристаллического цеолита ВЕА (варианты) и полученный цеолит ВЕА (варианты) // Патент РФ на изобретение № 2737895. 2020. [169]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Бок Т.О. составил 55 %. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

рисунке 3.37 представлены кинетические кривые кристаллизации образцов, полученные на основании данных РФА. Из представленных кинетических зависимостей видно, что скорость кристаллизации образцов ВЕА/ПФК(II) значительно выше скорости кристаллизации образца ВЕА/ГТК(II), высоко кристаллический продукт в случае метода ПФК(II) образуется уже спустя 12 ч кристаллизации, в то время как в случае метода ГТК цеолит ВЕА с высокой степенью кристалличности формируются спустя 26 ч синтеза.

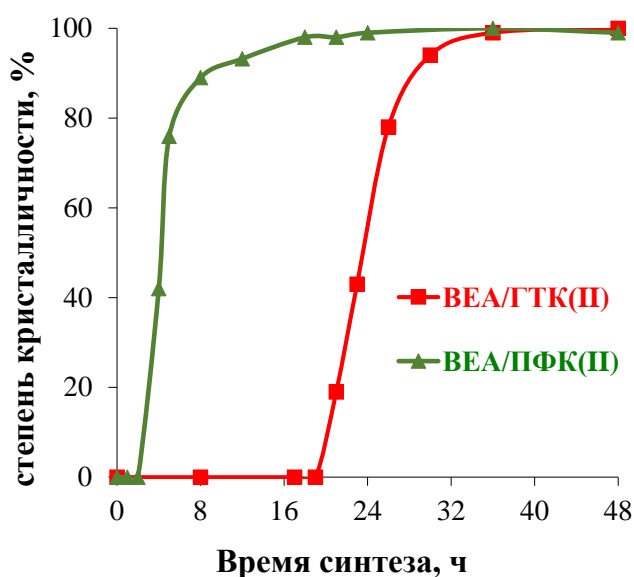


Рисунок 3.37 – Кривые кристаллизации цеолитов ВЕА, полученных различными способами

Стоит отметить, что метод ПФК характеризуется достаточно высокой степенью вовлечения кремния в структуру цеолита и близкими значениями отношений  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите и в исходной РС (серия ВЕА/ПФК(II)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Z)) (рисунок 3.38). Напротив, степень вовлечения кремния в структуру цеолита в методе ГТК зависит от соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходной РС и составляет 14-56 % от исходного количества кремния (серия ВЕА/ГТК(X)).

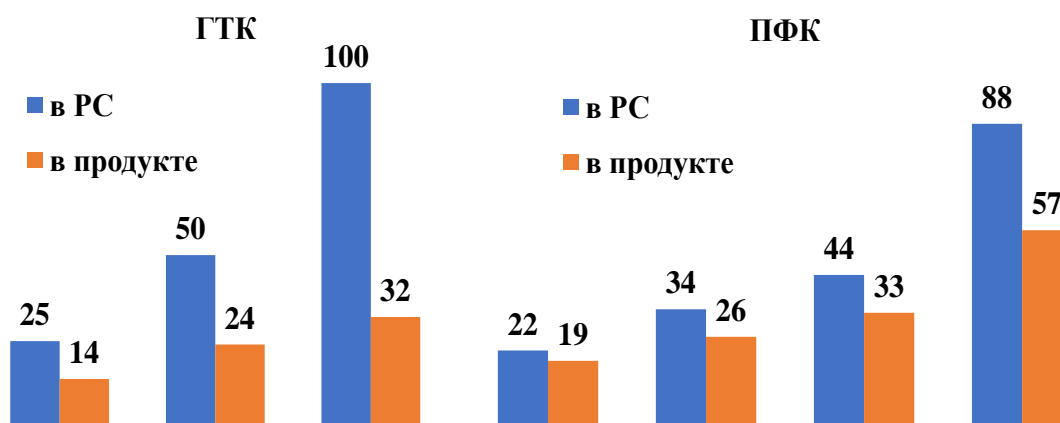


Рисунок 3.38 – Отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходной РС и в цеолитах ВЕА, полученных методами ГТК и ПФК

В таблице 3.22 представлены физико-химические характеристики образцов, полученных различными способами. Показано, что синтезированные образцы обладали близким отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24-26$ , объемом микропор 0,20-0,23  $\text{см}^3/\text{г}$  и близкой концентрацией кислотных центров. Некоторое различие для синтезированных образцов наблюдалось в размере кристаллов и объеме мезопор.

Таблица 3.22 – Физико-химические свойства цеолитов ВЕА, полученных разными способами

Образец	Метод синтеза	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , моль/моль	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$		Размер кристаллов, нм	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
			$V_{\text{мезо}}$	$V_{\text{микро}}$		
ВЕА/ГТК(II)	ГТК	24	0,14	0,21	400-800	1350
ВЕА/ПФК(II)	ПФК	26	0,22	0,20	200-400	1280

$V_{\text{микро}}$  – объем микропор,  $V_{\text{мезо}}$  – объем мезопор

Изотермы образцов, полученные низкотемпературной адсорбцией азота, ВЕА/ГТК(II) и ВЕА/ПФК(II) соответствовали иерархическим материалам, содержащим как микро-, так и мезопоры. Эти мезопоры могут быть отнесены к межкристаллическим порам, расположенным между нанокристаллитами, сросшимися в агрегатах ВЕА. Объем мезопор для образцов ВЕА/ГТК(II) и ВЕА/ПФК(II), полученных по твердофазному механизму, составлял 0,14  $\text{см}^3/\text{г}$  и 0,20  $\text{см}^3/\text{г}$ , соответственно.

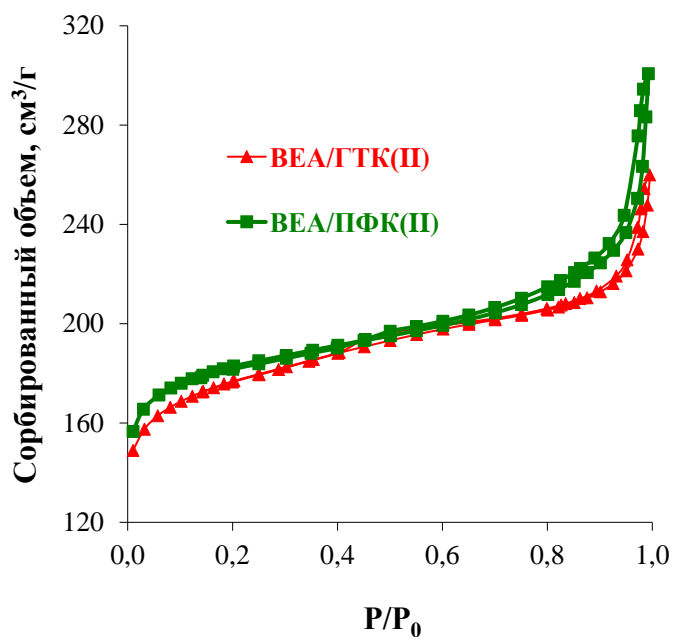


Рисунок 3.39 – Изотермы адсорбции азота для цеолитов ВЕА, полученных различными способами

Кислотные свойства синтезированных образцов были изучены методом ТПД  $\text{NH}_3$  (рисунок 3.40). Полученные по твердофазному механизму образцы ВЕА/ГТК(II) и ВЕА/ПФК(II) обладали близкой концентрацией как сильных, как и слабых кислотных центров, общая концентрация которых составила 1350 и 1280 мкмоль/г, соответственно (таблица 3.23).

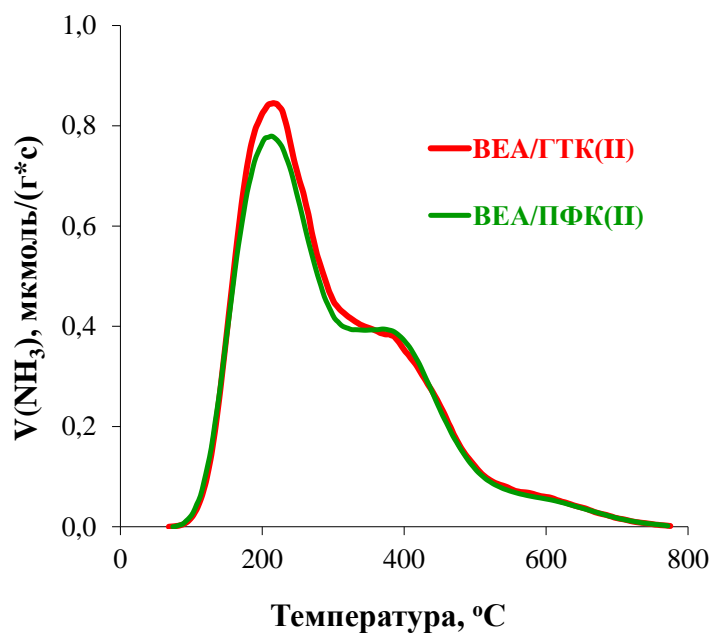


Рисунок 3.40 – Данные ТПД  $\text{NH}_3$  для цеолитов ВЕА, полученных различными способами

Таблица 3.23 – Кислотные характеристики цеолитов ВЕА, полученных различными способами

Образец	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль/моль	Концентрация слабых кислотных центров, мкмоль/г	Концентрация сильных кислотных центров, мкмоль/г	Общая концентрация кислотных центров, мкмоль/г
ВЕА/ГТК(II)	24	830	520	1350
ВЕА/ПФК(II)	26	770	510	1280

Важно отметить, что кристаллизация цеолитов ВЕА методом ПФК продемонстрировала значительно более высокие показатели выходов кристаллических продуктов, а также степеней вовлечения SiO<sub>2</sub> и ТЕАОН в цеолит по сравнению с гидротермальной кристаллизацией (таблица 3.24). Выход цеолита ВЕА, синтезированного методом ПФК, в 2 раза превышал выходы цеолитов ВЕА, полученных методом ГТК, и составил 87,6 мас.%. Степени вовлечения SiO<sub>2</sub> и ТЕАОН в кристаллический продукт для образца ВЕА/ПФК(II) также оказались существенно выше, чем аналогичные показатели для образца ВЕА/ГТК(II), и составили 86,1 мас.% и 84,2 мас.%, соответственно. Высокая эффективность расходования сырья и отсутствие жидких отходов кристаллизации демонстрируют высокую технологичность и производительность данного способа синтеза.

Таблица 3.24 – Выход продукта и степени использования SiO<sub>2</sub> и ТЕАОН, введенных в состав РС при синтезе цеолитов ВЕА различными способами

образец	Выход продукта, мас.%	Доля SiO <sub>2</sub> , вовлеченная в состав цеолита, мас.%	Доля ТЕАОН, вовлеченная в состав цеолита, мас.%
ВЕА/ГТК(II)	49,8	48,0	12,0
ВЕА/ПФК(II)	87,6	86,1	84,2

Каталитические свойства полученных различными способами образцов были изучены в жидкофазном алкилировании бензола пропиленом при 3,0 МПа, 170 °С,

массовой скорости подачи сырья 520 г/г\*ч (массовой скорости подачи сырья по пропилену 52 г/г\*ч), мольном отношении Б/П=5/1 (рисунок 3.41). Каталитическая активность образцов ВЕА/ГТК(II) и ВЕА/ПФК(II), полученных по твердофазному механизму, была близка.

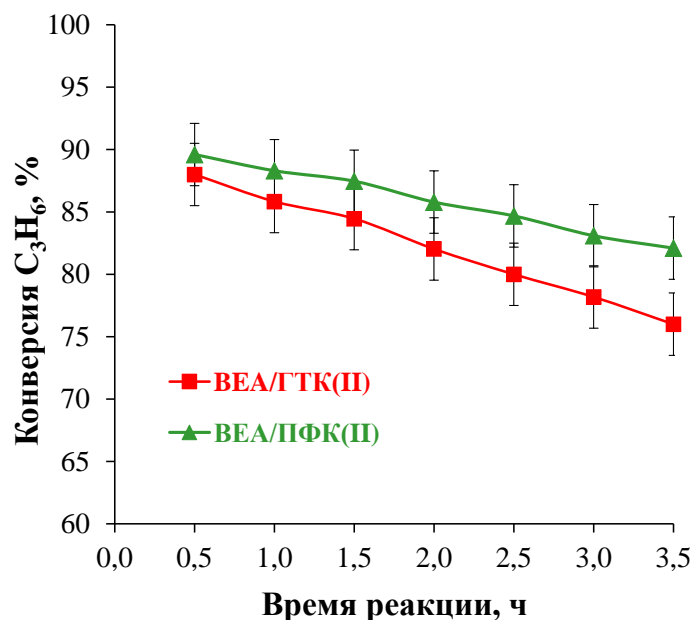


Рисунок 3.41 – Зависимость конверсии пропилена от времени реакции при 170 °С, 3,0 МПа, 520 г/г\*ч, Б/П= 5/1 для образцов, полученных различными способами

Образец ВЕА/ПФК(II), представляющий собой иерархические агрегаты малого размера (200-400 нм) демонстрировал большую стабильность по сравнению с образцом ВЕА/ГТК(II) в ходе 3,5 часов реакции. Данное наблюдение может быть связано как с более высокой внутрикристаллической мезопористостью в иерархических агрегатах, улучшающей доступность кислотных центров и диффузию продуктов реакции, так и меньшим размером кристаллов. Для данного образца также наблюдалось некоторое увеличение содержания продуктов вторичного алкилирования (ДИПБ и ТИПБ) (таблица 3.25), что, вероятно, связано с присутствием наибольшего количества мезопор в данном образце (0,20 см<sup>3</sup>/г) по сравнению с ВЕА/ГТК(II) (0,14 см<sup>3</sup>/г).

Таблица 3.25 – Каталитические свойства цеолитов ВЕА, полученных различными способами, в алкилировании бензола пропиленом (170 °С, 3,0 МПа, 520 г/г\*ч, Б/П=5/1)

Показатели процесса	ВЕА/ГТК(II)	ВЕА/ПФК(II)
Конверсия C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , %*	88	90
Селективность по продуктам, мас. %:		
Кумол	85,7	84,3
ДИПБ+ ТИПБ	14,0	15,4
Побочные продукты	0,3	0,3

\*максимально достигнутая конверсия C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

Таким образом, продемонстрировано, что метод ПФК позволяет получать цеолиты ВЕА в виде иерархических агрегатов 200-400 нм с высоким выходом кристаллического продукта около 90 мас.% и эффективным расходом реагентов в ходе синтеза, которые проявляют высокую каталитическую активность в алкилировании бензола пропиленом.

### 3.5. Катализаторы на основе цеолита ВЕА в процессе синтеза кумола

Синтезированные цеолиты ВЕА представляют собой мелкокристаллические порошки. Для дальнейшего использования их в качестве катализатора цеолитный порошок проходит стадию грануляции со связующим веществом, в результате которой происходит формирование гранул с требуемой механической стойкостью к истиранию. Обычно связующий компонент является инертным и не проявляет каталитической активности в реакции, однако взаимодействие между связующим и цеолитом может оказывать сильное влияние на активность, селективность и стабильность работы катализатора.

Несмотря на большое количество патентной литературы по составу катализаторов (в том числе типу и количеству связующего), в научной литературе ограничена информация, позволяющая корректно оценить влияние связующего на свойства катализатора. Поэтому для разработки высокоэффективного катализатора



на основе цеолита ВЕА для процесса синтеза кумола было изучено влияние типа и содержания связующего вещества на свойства материалов.

### 3.5.1. Выбор типа и содержания связующего вещества

Результаты, описанные в этом разделе, опубликованы в работах [170, 171]<sup>23</sup>.

С целью подбора оптимального связующего вещества для приготовления гранулированного катализатора на основе цеолита ВЕА было исследовано влияние различных типов связующего на совокупность морфологических, текстурных и кислотных свойств катализаторов, а также изучена их каталитическая активность в реакции алкилирования бензола пропиленом. Для приготовления катализаторов с различными типами связующего в качестве модельного образца использовали цеолит ВЕА с наноразмерными кристаллами 200-400 нм, полученный методом ГТК по методике I с использованием силикагеля в качестве источника Si и в присутствии KCl и NaCl [13] (далее образец ВЕА/ГТК), с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=26$  и остаточным содержанием натрия 0,02 мас.%. В качестве связующего были использованы гидроокись алюминия (образец К-1), силикагель (образец К-2), псевдобемит (образец К-3), смесь каолина и силиказоля (образец К-4), смесь каолина и гидроокиси алюминия (образец К-5). Содержание связующего вещества в катализаторе составило 30 % по массе. При использовании смеси каолина и силиказоля в качестве связующего мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в смеси составляло 15, а при использовании смеси каолина и гидроокиси алюминия мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  равнялось 1. В таблице 3.26 представлены характеристики пористой структуры и величины концентраций кислотных центров для цеолита ВЕА и гранулированных катализаторов, приготовленных на его основе.

---

<sup>23</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: **Бок Т.О.**, Andriako E.P., Knyazeva E.E., Konnov S.V., Ivanova I.I. Influence of the Binder Type on the Properties of Nanocrystalline Zeolite Beta-Based Catalysts for Benzene Alkylation with Propylene // *Petroleum Chemistry*. 2018. V. 58. № 10. P. 833-840. [170]. **Бок Т.О.**, Andriako E. P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. Effect of Binder Content on the Properties of Nanocrystalline Zeolite BEA-based Catalysts. // *Petroleum Chemistry*. 2021. V. 61. № 8. P. 901-907. [171]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Бок Т.О. составил 60%.

Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

Таблица 3.26 – Характеристики цеолита ВЕА/ГТК и гранулированных с различными связующими катализаторов

Катализатор	Связующее	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$		$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$		$a_{02}(\text{NH}_3), \text{ мкмоль}/\text{г}$	$a_0(\text{NH}_3), \text{ мкмоль}/\text{г}$
		*	**	*	**	***	****
ВЕА/ГТК	-	420	420	0,19	0,19	359	900
К-1	$\text{Al}(\text{OH})_3$	292	417	0,13	0,19	348	844
К-2	$\text{SiO}_2$	277	396	0,13	0,18	316	714
К-3	псевдобемит	240	343	0,11	0,16	342	763
К-4	каолин+силиказоль	228	326	0,10	0,15	225	578
К-5	каолин+ $\text{Al}(\text{OH})_3$	288	411	0,13	0,19	323	704

\* - в расчете на 1 г катализатора, \*\* - в расчете на 1 г цеолита

\*\*\* - концентрация сильных кислотных центров, мкмоль на 1 г катализатора

\*\*\*\* - общая концентрация кислотных центров, мкмоль на 1 г катализатора

По данным РФА кристаллическая структура цеолита ВЕА/ГТК сохранялась при введении различных типов связующего. На дифрактограммах образцов К-1 и К-3, приготовленных с использованием гидроксида алюминия и псевдобемита, наблюдалось появление рефлексов, характерных для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Рефлексов, соответствующих другим кристаллическим фазам, обнаружено не было. Согласно величинам поверхности и объема микропор, близких исходному цеолиту ВЕА/ГТК, в катализаторах К-1, К-2, К-5 связующее не блокирует микропористую структуру цеолита, тогда как использование в качестве связующих веществ псевдобемита (образец К-3) и смеси каолина и силиказоля (К-4) приводит к уменьшению поверхности и объема микропор образцов в результате блокировки.

На основании совокупности адсорбционных данных, полученных методами низкотемпературной адсорбции азота и ртутной порометрии, гранулированные катализаторы обладали разной текстурой. Различия образцов заключались в соотношении мезо – и макропор в гранулах (рисунок 3.42). Наибольший объем мезопор 0,38 и 0,26  $\text{см}^3/\text{г}$  был достигнут в образцах К-2 и К-3, что может быть предположительно связано с высокой дисперсностью частиц силикагеля и

псевдобемита. Наибольший объем макропор  $0,33 \text{ см}^3/\text{г}$  был получен в образце К-5 при использовании смеси каолина и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

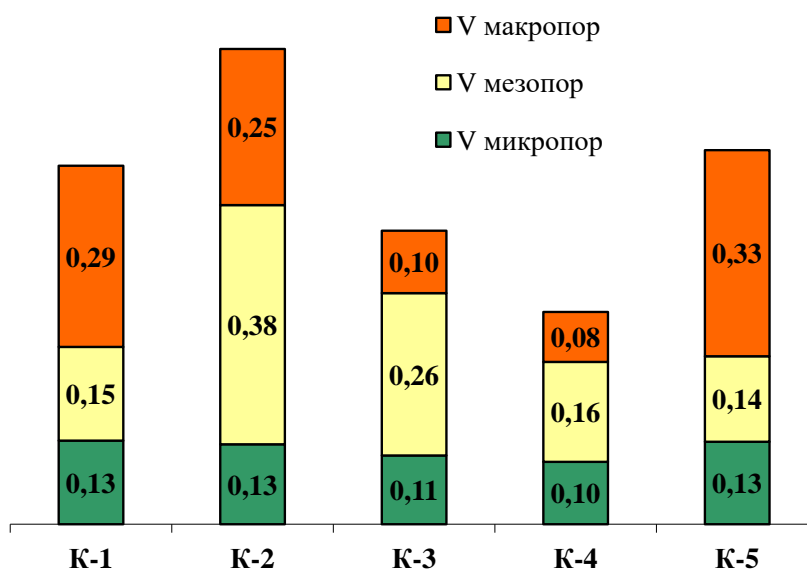


Рисунок 3.42 – Соотношение объема микро-, мезо- и макропор ( $\text{см}^3/\text{г}$  катализатора) в гранулированных с различными связующими катализаторах

Кислотные свойства образцов были изучены с использованием метода ТПД  $\text{NH}_3$  (рисунок 3.43). Согласно данным таблицы 3.26, для катализаторов К-1, К-3 и К-5 сохраняется высокая концентрация сильных кислотных центров в сравнении с исходным цеолитом, что, вероятно, связано с генерированием кислотных центров в результате взаимодействия связующего с поверхностью кристаллов цеолита ВЕА [172]. Сохранение высокой концентрации сильных кислотных центров для образца К-2 в сравнении с исходным цеолитом может быть связано с образованием дополнительных кислотных центров не цеолитной природы в катализаторе за счет взаимодействия оксида кремния с внеклеточным алюминием на поверхности кристаллов цеолита. Идентичное положение максимумов термодесорбции аммиака на кривых ТПД  $\text{NH}_3$  (рисунок 3.43) указывает на то, что использование связующего не влияет на силу кислотных центров.

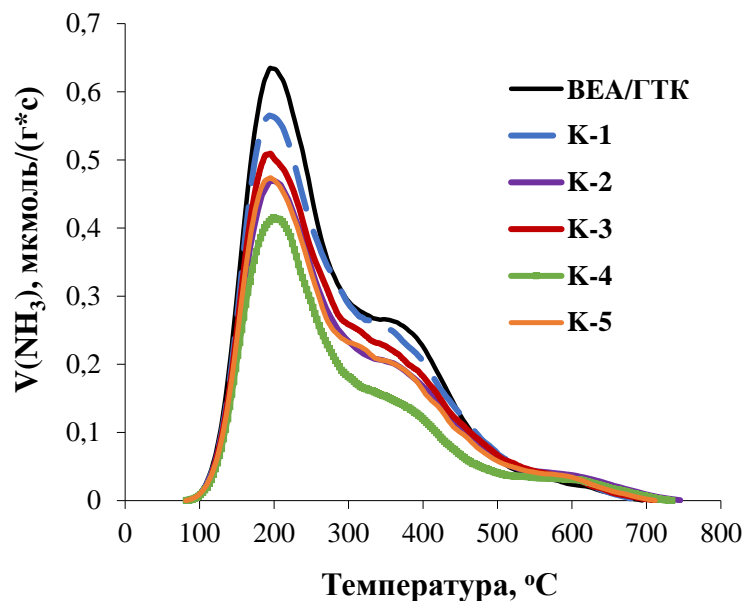


Рисунок 3.43 – Данные ТПД  $\text{NH}_3$  для цеолита ВЕА/ГТК и гранулированных с различными связующими катализаторов

Каталитические свойства цеолита ВЕА/ГТК и полученных гранулированных катализаторов были изучены в алкилировании бензола пропиленом в проточной установке при  $170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3,0\text{ МПа}$ , массовой скорости подачи сырья  $1000\text{ г/г*ч}$ , мольном соотношении Б/П=10/1. В таблице 3.27 представлены показатели процесса за 2,5 ч реакции. Для корректной оценки влияния связующего бралась такая навеска образцов, чтобы содержание цеолитного компонента было одинаковым.

Таблица 3.27 – Показатели процесса алкилирования бензола пропиленом для цеолита ВЕА/ГТК и гранулированных с различными связующими катализаторов ( $3,0\text{ МПа}$ ,  $170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1000\text{ г/г*ч}$ , Б/П =10/1)

Показатели процесса	Катализатор					
	ВЕА/ГТК	К-1	К-2	К-3	К-4	К-5
Конверсия $\text{C}_3\text{H}_6^*$ , %	73	78	75	76	51	74
Селективность по продуктам, мас. %:						
Кумол, %	92,1	92,8	94,1	92,5	95,1	92,3
ДИПБ + ТИПБ	7,6	6,9	5,6	7,2	4,7	7,4
Побочные продукты	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3

\*- максимально достигнутая конверсия  $\text{C}_3\text{H}_6$

Основными продуктами реакции были кумол и ДИПБ, кроме того, в небольших количествах наблюдалось образование ТИПБ (0,02-0,04 мас.%), а также побочных продуктов: н-пропилбензола, олигомеров пропилена и полиалкилбензолов. Для всех изученных образцов селективность образования кумола превысила 90 мас.%. По активности катализаторы образовывали ряд: К-1 > К-3 > К-2 > К-5  $\approx$  ВЕА/ГТК > К-4. Наиболее высокие показатели процесса были достигнуты для образца К-1, гранулированного с гидроокисью алюминия в качестве связующего.

Также было изучено влияние различного содержания связующего (гидроокиси алюминия) на совокупность текстурных, кислотных и каталитических свойств катализаторов алкилирования бензола пропиленом на основе цеолита ВЕА/ГТК. Характеристики пористой структуры, величины концентраций кислотных центров для исходного цеолита ВЕА/ГТК, связующего вещества и гранулированных образцов, а также значения прочности на раздавливание для катализаторов представлены в таблице 3.28.

Таблица 3.28 – Характеристики цеолита ВЕА/ГТК, связующего вещества и гранулированных цеолитсодержащих катализаторов с различным содержанием связующего

Катализатор	Содержание $Al_2O_3$ , %	$V_{\text{макро}}$ , $см^3/г$	$V_{\text{мезо}}$ , $см^3/г$	$V_{\text{микро}}$ , $см^3/г$	$a_0(NH_3)$ , $мкмоль/г$		Прочность $H/мм$
					Теор	Эксп	
ВЕА/ГТК	-	-	-	0,19	-	900	-
ВЕА/ГТК/ $Al_2O_3$ (10%)	10	0,52	0,17	0,16	865	885	1,1
ВЕА/ГТК/ $Al_2O_3$ (20%)	20	0,49	0,19	0,15	830	860	1,7
ВЕА/ГТК/ $Al_2O_3$ (30%)	30	0,41	0,20	0,13	800	845	3,4
ВЕА/ГТК/ $Al_2O_3$ (40%)	40	0,35	0,21	0,11	765	820	3,7
ВЕА/ГТК/ $Al_2O_3$ (50%)	50	0,34	0,23	0,08	730	795	4,0
$Al_2O_3$	100	0,54	0,16	-	-	560	-

Полученные результаты демонстрируют, что грануляция цеолита с гидроокисью алюминия приводит к получению материалов с полимодальной пористостью. При этом повышение содержания связующего в образце сопровождается увеличением объема мезопор и снижением объема микро- и

макропор. Также показано, что с ростом содержания связующего вещества в катализаторе повышается механическая прочность гранулированных образцов.

С использованием метода ТПД  $\text{NH}_3$  были изучены кислотные свойства гранулированных катализаторов. Показано, что увеличение количества связующего вещества в катализаторе приводит к снижению, главным образом, концентрации слабых кислотных центров, в то время как концентрация сильных кислотных центров отличается незначительно (рисунок 3.44). Данное наблюдение связано с взаимодействием связующего вещества и цеолита в процессе приготовления катализатора и образованием новых кислотных центров.

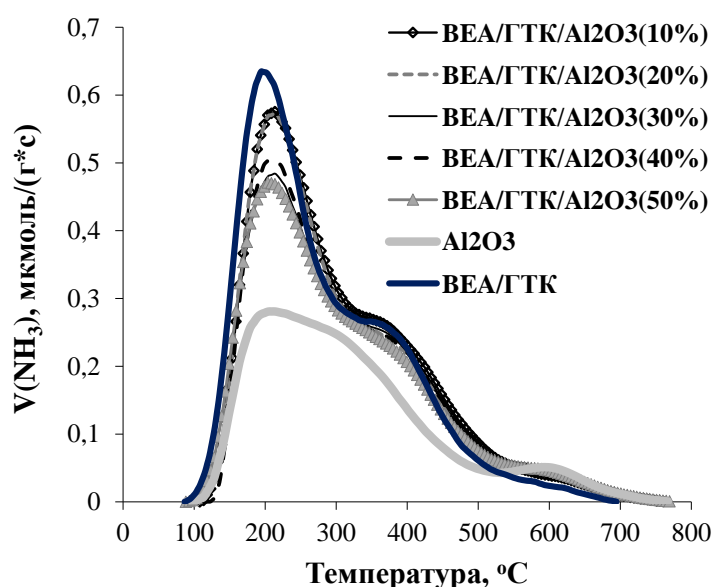


Рисунок 3.44 – Кривые ТПД  $\text{NH}_3$  цеолита ВЕА/ГТК и гранулированных с различным содержанием связующего ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) катализаторов

Каталитические свойства исходного цеолита ВЕА/ГТК и полученных на его основе гранулированных катализаторов были изучены в алкилировании бензола пропиленом в газофазном режиме при 0,1 МПа, 200 °С, массовой скорости подачи сырья 130 г/г\*ч, мольном отношении Б/П=5/1. Было продемонстрировано, что с увеличением содержания связующего наблюдается снижение каталитической активности и стабильности катализаторов (рисунок 3.45). Снижение каталитической активности связано со снижением содержания активного цеолитного компонента и увеличением содержания связующего компонента, не проявляющего каталитической активности в данном процессе. Селективность образования продуктов реакции также несколько различается, и с увеличением содержания

связующего наблюдается снижение селективности образования кумола и увеличение селективности образования продуктов последующего алкилирования (ДИПБ и ТИПБ). (таблица 3.29).

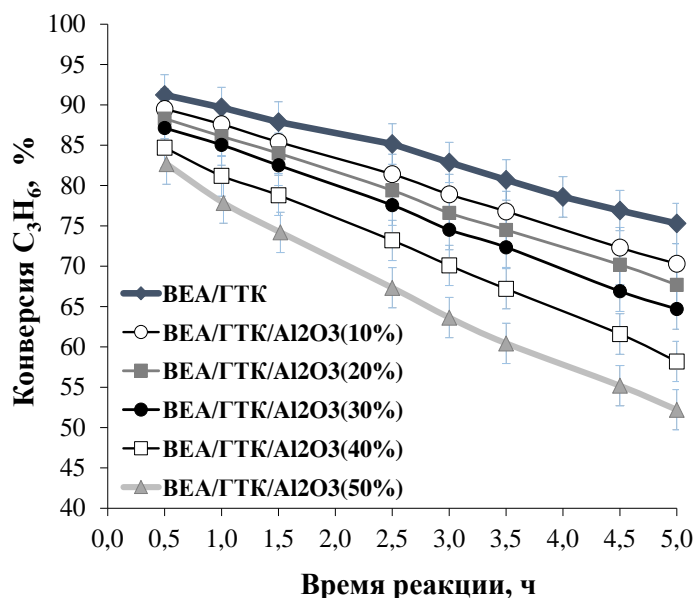


Рисунок 3.45 – Зависимость конверсии пропилена от времени реакции для цеолита ВЕА/ГТК и гранулированных с различным содержанием связующего (Al(OH)<sub>3</sub>) катализаторов на его основе (0,1 МПа, 200 °С, 130 г/г\*ч, Б/П =5/1)

Таблица 3.29 – Показатели алкилирования бензола пропиленом для цеолита ВЕА/ГТК и гранулированных с различным содержанием связующего (Al(OH)<sub>3</sub>) катализаторов на его основе (0,1 МПа, 200°С, 130 г/г\*ч, Б/П =5/1)

Показатели процесса	Катализатор					
	ВЕА/ГТК	ВЕА/ГТК/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10%)	ВЕА/ГТК/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%)	ВЕА/ГТК/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30%)	ВЕА/ГТК/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40%)	ВЕА/ГТК/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50%)
Конверсия C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> *, %	91	90	88	87	85	83
Селективность по продуктам, мас. %:						
Кумол	72,1	71,8	71,4	70,9	70,3	69,9
ДИПБ	25,3	25,6	25,8	26,1	26,7	27,2
ТИПБ	1,4	1,4	1,5	1,6	1,5	1,4
нПБ	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Другие продукты	1,1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,4

\*максимально достигнутая конверсия C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

На рисунке 3.46 представлено влияние содержания связующего компонента на начальную конверсию пропилена и механическую прочность катализаторов на основе цеолита ВЕА.

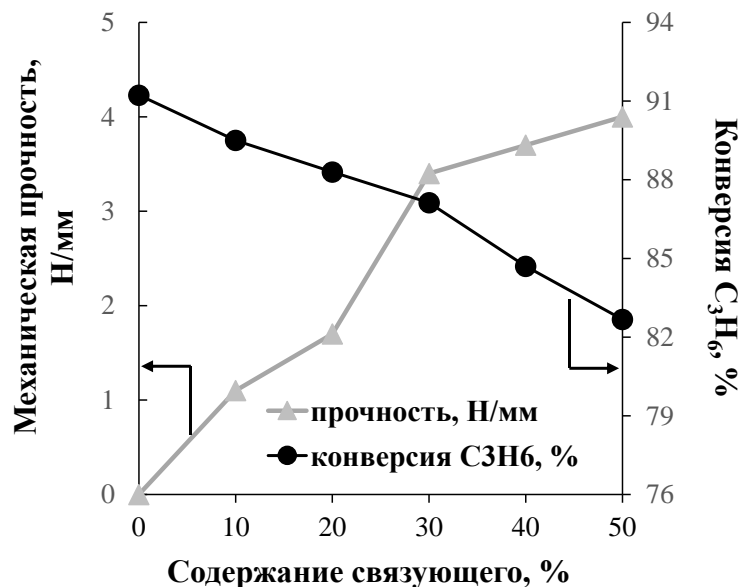


Рисунок 3.46 – Зависимости начальной конверсии C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (%) и механической прочности (Н/мм) от концентрации связующего (Al(OH)<sub>3</sub>) в катализаторе

На основании приведенных зависимостей можно сделать вывод о том, что оптимальное содержание связующего вещества в катализаторе составляет около 30 мас.%. Показано, что катализатор ВЕА/ГТК/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30%) обладает достаточной механической прочностью и проявляет высокую каталитическую активность в реакции алкилирования бензола пропиленом.

### 3.5.2. Приготовление катализаторов на основе цеолита ВЕА

Таким образом, на основании полученных результатов об оптимальном типе и содержании связующего, гранулированием образца ВЕА/ПФК(II) с гидроокисью алюминия (30 мас.%) в качестве связующего был приготовлен катализатор ВЕА/ПФК(II)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%), соответственно. Для сравнения, в выбранных условиях формования был получен гранулированный катализатор ВЕА/Zeolyst/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%) на основе промышленного цеолита ВЕА производства Zeolyst. Промышленный образец ВЕА/Zeolyst обладал близким химическим составом (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25) и размером кристаллов (100-300 нм) с образцом ВЕА/ПФК(II). Некоторое отличие наблюдалось в объеме микропор и мезопор цеолитов ВЕА и концентрации кислотных центров.



Физико-химические характеристики цеолитов ВЕА и гранулированных катализаторов на их основе приведены в таблице 3.30.

Таблица 3.30 – Физико-химические характеристики гранулированных катализаторов на основе цеолита ВЕА/ПФК(II) и ВЕА/Zeolyst

Катализатор	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>макро</sub> , см <sup>3</sup> /Г	V <sub>мезо</sub> , см <sup>3</sup> /Г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /Г	a <sub>0</sub> (NH <sub>3</sub> ), мкмоль/Г	Прочность , Н/мм
ВЕА/ПФК(II)	26	-	0,22	0,20	1280	-
ВЕА/Zeolyst	25	-	0,33	0,16	1020	-
ВЕА/ПФК(II)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30%)	-	0,34	0,26	0,14	1050	4,5
ВЕА/Zeolyst/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30%)	-	0,31	0,34	0,11	820	5,0

Пористая структура гранулированных катализаторов была исследована методами низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> и ртутной порометрии. Было установлено, что гранулирование со связующим не приводит к блокировке микропористой структуры. Гранулированные катализаторы обладали близким объемом макропор, больший объем мезопор имел образец ВЕА/Zeolyst/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%) (0,34 см<sup>3</sup>/г). Механическая прочность гранулированных катализаторов была близка и составляла 4-5 Н/мм. Кислотные свойства гранулированных катализаторов были изучены методом ТПД NH<sub>3</sub> (рисунок 3.47).

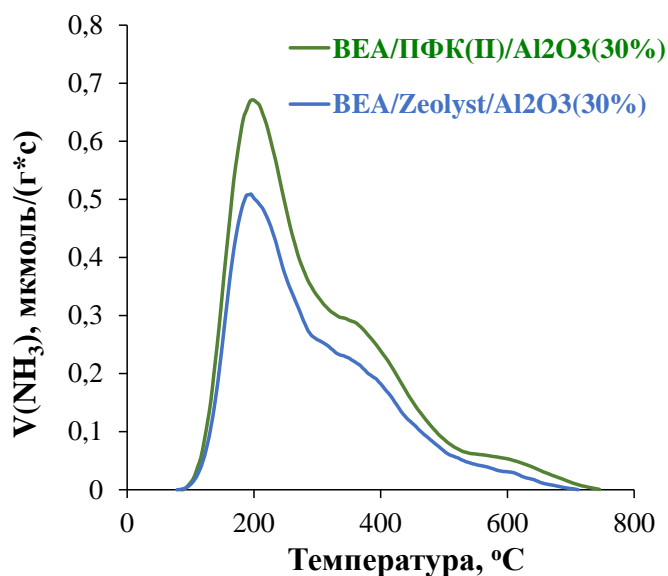


Рисунок 3.47 – Данные ТПД NH<sub>3</sub> для гранулированных катализаторов ВЕА/ПФК(II)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%) и ВЕА/Zeolyst/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%)

По данным ТПД  $\text{NH}_3$ , катализатор ВЕА/ПФК(II)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(30\%)$  обладал более высокой концентрацией кислотных центров по сравнению с катализатором ВЕА/*Zeolyst*/ $\text{Al}_2\text{O}_3(30\%)$ , что связано, вероятно, с более высокой концентрацией кислотных центров исходного цеолита ВЕА/ПФК(II) по сравнению с цеолитом ВЕА/*Zeolyst*.

### 3.5.3. Алкилирование бензола пропиленом на гранулированных цеолитах ВЕА

Для оценки каталитической активности и стабильности гранулированные катализаторы на основе цеолитов ВЕА были протестированы в реакции алкилирования бензола пропиленом в жидкофазном ( $170\text{ }^\circ\text{C}$ , 3,0 МПа, 520 г/г\*ч, Б/П=5/1) и газофазном ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,1 МПа, 300 г/г\*ч, Б/П=5/1) режиме.

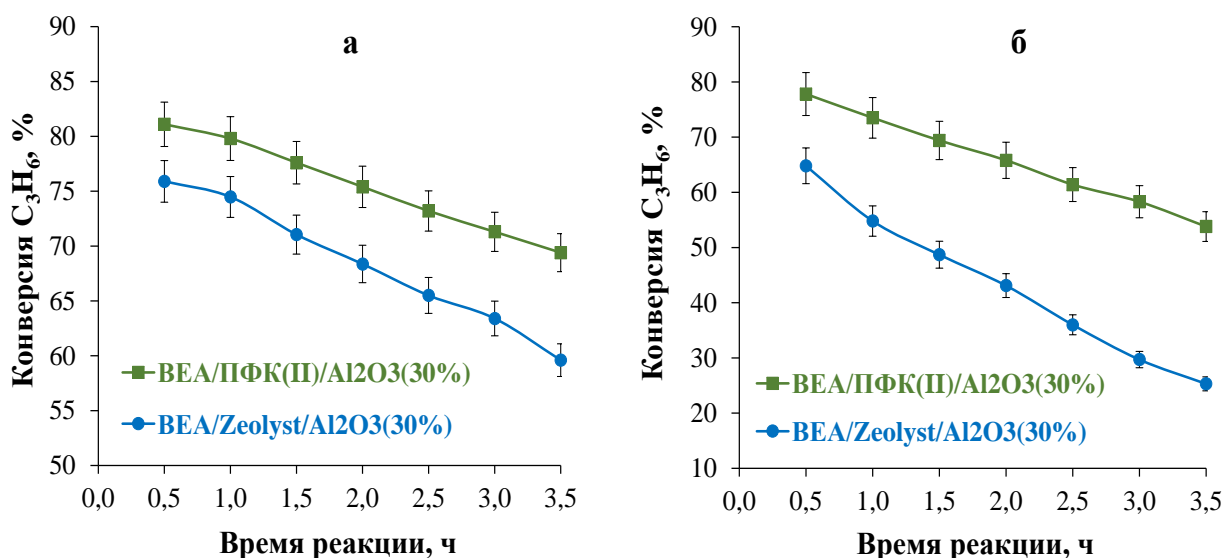


Рисунок 3.48 – Зависимость конверсии  $\text{C}_3\text{H}_6$  от времени реакции для гранулированных катализаторов на основе цеолитов ВЕА при разных условиях реакции: а –  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , 3,0 МПа, 520 г/г\*ч, Б/П=5/1, б –  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,1 МПа, 300 г/г\*ч, Б/П=5/1

Сравнение гранулированных катализаторов и в жидкофазном режиме, и в газофазном режиме показало более высокую каталитическую активность для образца ВЕА/ПФК(II)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(30\%)$  по сравнению с образцом ВЕА/*Zeolyst*/ $\text{Al}_2\text{O}_3(30\%)$ , что вероятно связано с более высокой концентрацией кислотных центров. Начальная конверсия  $\text{C}_3\text{H}_6$  для образца ВЕА/ПФК(II)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(30\%)$  была выше на 5% и 13 %, чем для образца

BEA/Zeolyst/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%) в жидкофазном и газофазном режимах, соответственно. В газофазном режиме (Рисунок 3.48б) гранулированные катализаторы продемонстрировали более низкую селективность образования кумола и увеличенное образование полиалкилатов и олигомеров пропилена по сравнению с жидкофазным режимом. Образование большего количества полиалкилированных продуктов в газофазном режиме, по-видимому, объясняется тем, что в газовой фазе диффузия крупных молекул ДИПБ и ТИПБ в порах катализатора происходит легче, чем в жидкофазном режиме. В таблице 3.31 показано, что кумол образовался наиболее селективно в присутствии катализатора BEA/Zeolyst/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%) (84,3 % мас.), что может быть связано с наименьшей конверсией пропилена (64,8 %). Помимо наименьшей конверсии, катализатор BEA/Zeolyst/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%) характеризовался наименьшей стабильностью в данных условиях реакции. За 3,5 часа реакции конверсия C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> для образца BEA/Zeolyst/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%) снижалась на 39,5 %, в то время как образец BEA/ПФК(II)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%) демонстрировал снижение конверсии на 24 %.

Таблица 3.31 – Каталитические свойства гранулированных катализаторов на основе цеолитов BEA в алкилировании бензола пропиленом в жидкофазном (170°C, 3,0 МПа, 520 г/г\*ч, Б/П= 5/1) и газофазном (200°C, 0,1 МПа, 300 г/г\*ч, Б/П= 5/1) режимах реакции

Показатели процесса	Жидкофазный режим		Газофазный режим	
	BEA/ПФК(II)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30%)	BEA/Zeolyst/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30%)	BEA/ПФК(II)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30%)	BEA/Zeolyst/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30%)
Конверсия C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , %*	81	76	78	65
Селективность по продуктам, мас. %:				
Кумол	86,8	88,4	79,9	84,3
ДИПБ	12,6	11,2	18,2	13,6
ТИПБ	0,2	0,1	1,2	1,0
Побочные продукты	0,4	0,3	0,7	1,1

\*максимально достигнутая конверсия C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

Гранулированный катализатор BEA/ПФК(II)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%) был также испытан в жидкофазном алкилировании бензола пропиленом в условиях, близких к

промышленности: при давлении 3,0 МПа, температуре 170°C, массовой скорости подачи сырья 4 г/г\*ч, мольном соотношении Б/П=5/1 (рисунок 3.49).

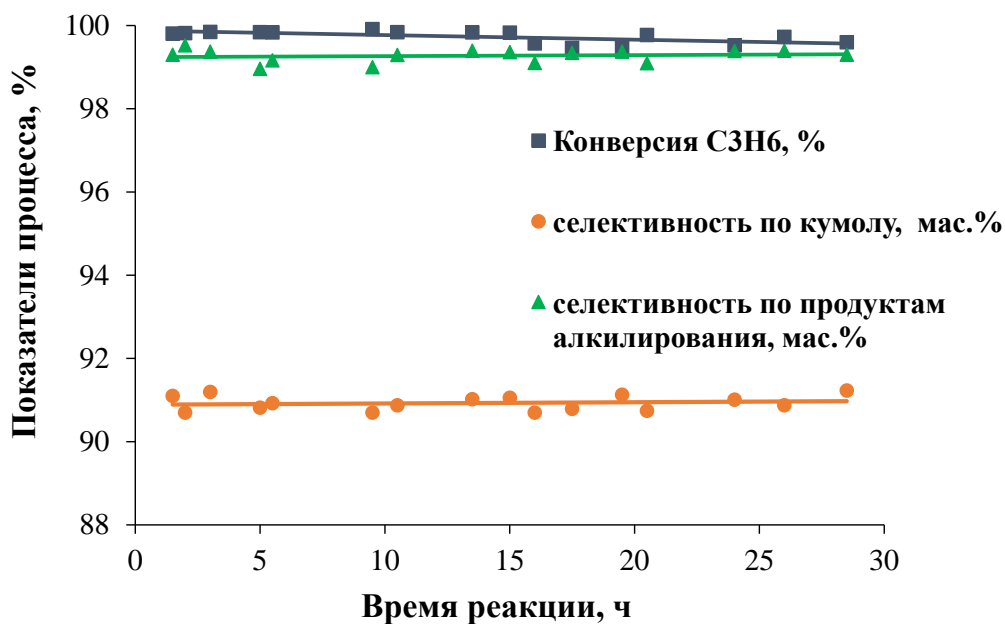


Рисунок 3.49 – Показатели процесса алкилирования бензола пропиленом для катализатора ВЕА/ПФК(II)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30%) при 3,0 МПа, 170 °С, 4 г/г\*ч, Б/П=5/1

Катализатор демонстрировал стабильную работу во времени в течение 30 часов с выходом по продуктам алкилирования (кумол + ДИПБ) 99,4 %, селективностью по кумолу 91,2 мас.% при конверсии пропилена 100 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги работы, следует отметить, что все поставленные в диссертации выполнены, и основная цель достигнута. На основании проведенного исследования сформулированы следующие **основные результаты работы и выводы**:

1. Установлено, что механизм кристаллизации оказывает существенное влияние на текстурные, морфологические и кислотные свойства цеолитов структурного типа ВЕА:
  - кристаллизация по жидкофазному механизму приводит к образованию поликристаллов, состоящих из плотно сросших нанокристаллитов, с неоднородным распределением Al и сравнительно низкой кислотностью;
  - кристаллизация по твердофазному механизму способствует более полному включению Al в каркас цеолита, приводит к образованию агрегатов нанокристаллитов с иерархической пористой структурой, равномерным распределением Al и более высокой кислотностью.
2. Показано, что механизмом кристаллизации цеолита со структурой ВЕА можно управлять путем изменения порядка смешения реагентов в ходе приготовления реакционной смеси: введение источника кремния на начальных этапах приготовления реакционной смеси приводит к жидкофазному механизму, а на заключительных этапах - к твердофазной кристаллизации.
3. Установлено, что, варьируя состав затравочных кристаллов при парофазной кристаллизации, можно направленно регулировать текстурные и морфологические свойства цеолитов со структурой ВЕА: увеличение мольного отношения Si/Al в затравочных кристаллах способствует образованию агрегатов нанокристаллитов с высоким содержанием мезопор, а снижение этого отношения приводит к крупным поликристаллам, состоящим из плотно сросших нанокристаллитов.
4. Предложен новый способ парофазной кристаллизации в отсутствие зародышей, позволяющий получать иерархические цеолиты со структурой ВЕА с выходом до 90 %.
5. Показано, что в процессе алкилирования бензола пропиленом наиболее эффективны иерархические цеолиты со структурой ВЕА с равномерным распределением алюминия по кристаллу и высокой кислотностью.

6. Изучено влияние типа и содержания связующего на совокупность морфологических, текстурных, кислотных и каталитических свойств гранулированных катализаторов на основе цеолита структурного типа ВЕА. Показано, что наилучшие показатели процесса достигнуты для катализатора, гранулированного с использованием гидрооксида алюминия. Продемонстрировано, что оптимальное содержание связующего вещества в катализаторе составляет около 30 мас. %.

### **Рекомендации**

Проведенные исследования показали, что твердофазный механизм кристаллизации цеолитов ВЕА является предпочтительным для создания высокоэффективных катализаторов алкилирования бензола пропиленом на основе цеолитов ВЕА. Этот механизм приводит к образованию агрегатов нанокристаллитов с иерархической пористой структурой с равномерным распределением Al по кристаллу, а также способствует более полному включению Al в структуру цеолита, а, следовательно, повышению его кислотности. Создание иерархической пористой структуры позволяет снизить диффузионные ограничения и облегчить транспорт крупных молекул к активным центрам, что способствует увеличению эффективности работы катализатора, снижению дезактивации и увеличению срока его службы. Поэтому при выборе способа синтеза цеолита ВЕА для катализатора синтеза кумола рекомендовано выбирать методики, основанные на механизме твердофазной кристаллизации.

Сравнение методов гидротермальной и парофазной кристаллизации цеолитов ВЕА, идущих по твердофазному механизму, показало, что метод парофазной кристаллизации обладает рядом существенных технологических преимуществ, в частности, позволяет увеличить выход кристаллического продукта в 2 раза, снизить содержание дорогостоящего темплата в реакционной смеси в 5 раз, повысить производительность кристаллизатора в 5 раз, сократить энергорасходы на кристаллизацию, а также исключить образование жидких отходов кристаллизации. Кроме того, этот метод приводит к получению высококачественных иерархических цеолитов со структурой ВЕА, в виде агрегатов нанокристаллитов с равномерным распределением алюминия по кристаллу, что обеспечивает их высокую активность

и стабильность в каталитических процессах. Это позволяет рекомендовать метод парофазной кристаллизации для промышленного использования.

Наконец, исследование влияния типа связующего на совокупность морфологических, текстурных, кислотных и каталитических свойств гранулированных катализаторов на основе цеолита структурного типа ВЕА позволило рекомендовать применение гидроокиси алюминия в качестве связующего для грануляции цеолита ВЕА.

### **Перспективы дальнейшей разработки**

Применение нового метода *in situ* ЯМР ВМУ на ядрах  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{23}\text{Na}$  для детального исследования механизма синтеза цеолита ВЕА показывает, что этот метод дает уникальную информацию о динамике атомных ядер, входящих в состав реагентов, продуктов и интермедиатов, непосредственно в ходе синтеза, открывает новые возможности для установления молекулярного механизма всех стадий синтеза, включая стадии гелеобразования, зарождения и роста цеолитных кристаллов и способствует более глубокому пониманию начальных стадий и причин реализации разных механизмов. Это позволяет утверждать, что применение этого метода перспективно для исследования механизмов кристаллизации цеолитов других структурных типов, а также механизмов синтеза других классов молекулярных сит, включая мезопористые молекулярные сита и металлоорганические каркасные соединения.

Полученные в диссертационной работе результаты по механизмам формирования цеолита ВЕА в ходе гидротермальной и парофазной кристаллизации и установленные закономерности по влиянию механизма синтеза на его физико-химические и каталитические свойства могут быть использованы для создания научных основ приготовления цеолитных катализаторов и разработки новых, более совершенных материалов для широкого круга каталитических процессов.

Предложенный способ получения цеолитов ВЕА путем парофазной кристаллизации, обладающий целым рядом существенных технологических, экономических и экологических преимуществ может быть использован для создания промышленной технологии получения высококачественного цеолита ВЕА и катализаторов на его основе.

**Список используемых сокращений и условных обозначений**

- ГТК – гидротермальная кристаллизация  
ПФК – парофазная кристаллизация  
нПБ – н-пропилбензол  
ДИПБ – диизопропилбензол  
ТИПБ – триизопропилбензол  
РФА – рентгенофазовый анализ  
РФС – рентгенофлюоресцентный анализ  
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия  
ИКС – инфракрасная спектроскопия  
ЯМР – ядерно-магнитный резонанс  
ВМУ – вращение под магическим углом  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
ТГ-ДТА – термогравиметрия и дифференциальный термический анализ  
Ру – пиридин  
ДТБМП – 2,6-дитретбутил-4-метилпиридин  
ТПД – термопрограммированная десорбция  
БКЦ- Бренстедовские кислотные центры  
ЛКЦ – Льюисовские кислотные центры



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Патент 3 308 069 США. Catalytic composition of a crystalline zeolite / R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski. Опубл. 07.03.1967.
2. Cejka, J. Introduction to Zeolite Science and Practice – 3rd Revised Edition / J. Cejka, H. Van Bekkum, A. Corma, F. Schüth // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2007. – V. 168. – P. 1094.
3. Wright, P.A. Direct Observation of Growth Defects in Zeolite Beta / P.A. Wright, W. Zhou, J. Pérez-Pariente, M. Arranz // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V.127. – №2. – P. 494–495.
4. Higgins, J.B. The framework topology of zeolite Beta / J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh // Zeolites. – 1988. – V. 8. – P. 446–452.
5. Newsam, J.M. Structural characterization of zeolite beta / J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. De Gruyter // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1988. – V. 420. – P. 375–405.
6. Cambor, M.A. High silica zeolites with three-dimensional systems of large pore channels / M.A. Cambor, P.A. Barrett, M.-J. Díaz-Cabañas, L.A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Perez, H. Koller // Microporous Mesoporous Mater. – 2001. – V. 48. – P. 11–22.
7. Burton, A.W. Structure and Synthesis of SSZ-63: Toward an Ordered Form of Zeolite Beta / A.W. Burton, S. Elomari, I. Chan, A. Pradhan, C. Kibby // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 20266–20275.
8. Eapen, M.J. Hydrothermal crystallization of zeolite beta using tetraethylammonium bromide / M.J. Eapen, K.S.N. Reddy, V.P. Shiralkar // Zeolites. – 1994. – V. 14. – P. 295–302.
9. Toktarev, A.V. Hofmeister Anion Effect on the Formation of Zeolite Beta / A.V. Toktarev, G.V. Echevskii // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2008. – V. 174. – P. 167–172.
10. Lohse, U. Synthesis of zeolite beta. Part 1. Using tetraethylammonium hydroxide/bromide with addition of chelates as templating agents / U. Lohse, B. Altrichter, R. Donath, R. Fricke, K. Jancke, B. Parlitz, E. Schreier // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1996. – V.92. – P.159–165.

11. Perez-Pariente, J. Crystallization mechanism of zeolite beta from  $(\text{TEA})_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$  containing aluminosilicate gels / J. Perez-Pariente, J.A. Martens, P.A. Jacobs // *Appl. Catal.* – 1987. – V.31. – № 1. – P.35–64.
12. Perez-Pariente, J. Factors affecting the synthesis efficiency of zeolite BETA from aluminosilicate gels containing alkali and tetraethylammonium ions / J. Perez-Pariente, J.A. Martens, P.A. Jacobs // *Zeolites.* – 1988. – V.8. – № 1. – P.46–53.
13. Cambor, M.A. Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta / M.A. Cambor, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente // *Zeolites.* – 1991. – V.11. – № 8. – P. 792–797.
14. Cambor, M.A. Crystallization of zeolite beta: Effect of Na and K ions / M.A. Cambor, J. Pérez-Pariente // *Zeolites.* – 1991. – V.11. – № 3. – P.202–210.
15. Nicolle, M.A. A microporous tetraethylammonium permutite as synthesis intermediate of the zeolite beta / M.A. Nicolle, F. Di Renzo, F. Fajula, P. Espiau, Des T. Courieres // *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference.* – Butterworth-Heinemann. – 1993. – P. 313-320.
16. Modhera, B. Synthesis of nano-crystalline zeolite beta: effects of crystallization parameters / B. Modhera, M. Chakraborty, P.A. Parikh, R.V. Jasra // *Cryst. Res. Technol.* – 2009. – V. 44 – № 4. – P. 379–385.
17. Mintova, S. Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals / S. Mintova, V. Valtchev, T. Onfroy, C. Marichal, H. Knözinger, T. Bein // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – V. 90. – P. 237–245.
18. Chaves, T.F. As-synthesized TEA-BEA zeolite: Effect of Si/Al ratio on the Knoevenagel condensation / T.F. Chaves, H.O. Pastore, P. Hammer, D. Cardoso // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. – V. 202. – P. 198–207.
19. Manrique, C. Effect of synthesis conditions on zeolite Beta properties and its performance in vacuum gas oil hydrocracking activity / C. Manrique, A. Guzman, J. Pérez-Pariente, C. Márquez-Álvarez, A. Echavarria // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – V. 234. – P. 347–360.
20. Cambor, M.A. Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite- $\beta$  free of connectivity defects / M.A. Cambor, A. Corma, S. Valencia // *Chem. Commun.* – 1996. – №20. – P. 2365–2366.

21. Brigden, C.T. The synthesis and characterization of Al-Beta and all-silica Beta formed in fluoride and caustic media / C.T. Brigden, C.D. Williams // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 100. – P. 118–127.
22. Borade, R.B. Synthesis of zeolite Beta from dense system containing a minimum of template / R.B. Borade, A. Clearfield // *Catal. Lett.* – 1994. – V.26. – P.285–289.
23. Borade, R.B. Preparation of aluminum-rich Beta zeolite / R.B. Borade, A. Clearfield // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1996. – V. 5. – P. 289–297.
24. Xu, W. A Novel Method for the Preparation of Zeolite ZSM-5 / W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Li, F. Wu // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1990. – V. 9. – P. 755–756.
25. Kim, M.-H. Synthesis of zeolites by water—organic vapor-phase transport / M.-H. Kim, H.-X. Li, M.E. Davis // *Microporous Mater.* – 1993. – V. 1. – P. 191–200.
26. Matsukata, M. Synthesis of zeolites under vapor atmosphere: Effect of synthetic conditions on zeolite structure / M. Matsukata, N. Nishiyama, K. Ueyama // *Microporous Mater.* – 1993. – V. 1. – P. 219–222.
27. Shinichi, S. Direct Crystallization of Amorphous Silicates to Zeolites in Solid State / S. Shinichi, K. Yoshimichi, M. Fujio // *Chem. Lett.* – 1996. – V. 25. – № 5. – P. 403–404.
28. Rao, P.H.P. Dry-gel conversion technique for synthesis of zeolite BEA / P.H.P. Rao, M. Matsukata // *Chem. Commun.* – 1996. – №12. – P.1441–1442.
29. Rao, P.H.P. Synthesis of BEA by dry gel conversion and its characterization / P.H.P. Rao, C.L. Leon y Leon, K. Ueyama, M. Matsukata // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1998. – V.21. – P. 305–313.
30. Matsukata, M. Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase / M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P.H.P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi // *Top. Catal.* – 1999. – V.9. – №1-2. – P. 77–92.
31. Rao, P.H.P. Crystallization of high silica BEA by dry gel conversion / P.H.P. Rao, K. Ueyama, M. Matsukata // *Appl. Catal., A.* – 1998. – V.166. – №1. – P. 97–103.
32. Matsukata, M. Crystallization behavior of zeolite beta during steam-assisted crystallization of dry gel / M. Matsukata, T. Osaki, M. Ogura, E. Kikuchi // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2002. – V.56. – №1. – P. 1–10.
33. Matsukata, M. Quatitative analyses for TEA<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> contents in zeolite beta with

a wide range of Si/2Al ratio / M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, E. Kikuchi, A. Mitra // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2001. – V.48. – P. 23–29.

34. Majano, G. Zeolite Beta nanosized assemblies / G. Majano, S. Mintova, O. Ovsitser, B. Mihailova, T. Bein // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2005. – V. 80. – P. 227–235.

35. Moller, K. One-Step Synthesis of Hierarchical Zeolite Beta via Network Formation of Uniform Nanocrystals / K. Moller, B. Yilmaz, U. Muller, T. Bein // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 5284–5295.

36. Chen, B.  $^{17}\text{O}$  solid-state NMR spectroscopic studies of the involvement of water vapor in molecular sieve formation by dry gel conversion / B. Chen, Y. Huang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 6437–6446.

37. Xie, B. Organotemplate-free and fast route for synthesizing beta zeolite / B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.S. Xiao // *Chem. Mater.* – 2008. – V.20. – №14. – P.4533–4535.

38. Majano, G. Al-Rich Zeolite Beta by Seeding in the Absence of Organic Template / G. Majano, L. Delmotte, V. Valtchev, S. Mintova // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 4184–4191.

39. Zheng, B. Mechanism of seeding in hydrothermal synthesis of zeolite Beta with organic structure-directing agent-free gel / B. Zheng, Y. Wan, W. Yang, F. Ling, H. Xie, X. Fang, H. Guo // *Chinese J. Catal.* – 2014. – V. 35. – № 11. – P. 1800–1810.

40. Kamimura, Y. Critical Factors in the Seed-Assisted Synthesis of Zeolite Beta and “Green Beta” from OSDA-Free  $\text{Na}^+$ -Aluminosilicate Gels / Y. Kamimura, W. Chaikittisilp, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo // *Chem. Asian J.* – 2010. – V. 5. – № 10. – P. 2182–2191.

41. Kamimura, Y. Crystallization Behavior of Zeolite Beta in OSDA-Free, Seed-Assisted Synthesis / Y. Kamimura, S. Tanahashi, K. Itabashi, A. Sugawara, T. Wakihara, A. Shimojima, T. Okubo // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 744–750.

42. Xie, B. Seed-directed synthesis of zeolites with enhanced performance in the absence of organic templates / B. Xie, H. Zhang, Ch. Yang, S. Liu, L. Ren, L. Zhang, X. Meng, B. Yilmaz, U. Muller, F.-Sh. Xiao // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 3945–3947.

43. Otomo, R. Effect of the Al content in the precursor on the crystallization of OSDA-

- free Beta zeolite / R. Otomo, T. Yokoi // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – V. 224. – P. 155–162.
44. Zhang, H. Rational synthesis of Beta zeolite with improved quality by decreasing crystallization temperature in organotemplate-free route / H. Zhang, B. Xie, X. Meng, U. Müller, B. Yilmaz, M. Feyen, W. Zhang // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – V. 180. – P. 123–129.
45. Zhang, K. Organotemplate-Free  $\beta$  Zeolites: From Zeolite Synthesis to Hierarchical Structure Creation / K. Zhang, S. Fernandez, J.A. Lawrence, M.L. Ostraat // *ACS Omega.* – 2018. – V. 3. – № 12. – P. 18935–18942.
46. Barbov, B. Seed-assisted synthesis of nanosized beta zeolite / B. Barbov, Y. Kalvachev // *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.* – 2015. – V. 68. – № 8. – P. 983–990.
47. Cheng, X. Fast synthesis of nanosized zeolite beta from a low-seeded, low-templated dry gel with a seeding-steam-assisted conversion method / X. Cheng, J. Mao, X. Lv, T. Hua, X. Cheng, Y. Long, Y. Tang // *J. Mat. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – P. 1247–1251.
48. Denayer, J.F. High-temperature low-pressure adsorption of branched C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> alkanes on zeolite beta, ZSM-5, ZSM-22, zeolite Y, and mordenite / J.F. Denayer, W. Souverijns, P.A. Jacobs, J.A. Martens, G.V. Baron // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 4588–4597.
49. Huddersman, K. Separation of branched hexane isomers using zeolite molecular sieves / K. Huddersman, M. Klimczyk // *AIChE J.* – 1996. – V. 42. – P. 405–408.
50. Li, P.Y. Adsorption separation of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases by  $\beta$ -zeolite / P.Y. Li, F.H. Tezel // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 98. – P. 94–101.
51. Delgado, M.R. Carbon monoxide, dinitrogen and carbon dioxide adsorption on zeolite H-Beta: IR spectroscopic and thermodynamic studies / M.R. Delgado, C.O. Arean // *Energy J.* – 2011. – V. 36. – P. 5286–5291.
52. Yang, J. Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> on 8-, 10-, and 12-Membered Ring Hydrophobic Microporous High-Silica Zeolites: DDR, Silicalite-1, and Beta / J. Yang, J. Li, W. Wang, L. Li, J. Li // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – V. 52. – P. 17856–17864.
53. Li, Y. Dual-layer polyethersulfone (PES)/BTDA-TDI/MDI co-polyimide (P84) hollow fiber membranes with a submicron PES-zeolite beta mixed matrix dense-selective

layer for gas separation / Y. Li, T.S. Chung, Z. Huang, S. Kulprathipanja // *J. Membr. Sci.* – 2006. – V. 277. – P. 28–37.

54. Huang, Z. Synthesis of well-crystallized zeolite beta at large scale and its incorporation into polysulfone matrix for gas separation / Z. Huang, J.-F. Su, Y.-H. Guo, X.-Q. Su, L.-J. Teng // *Chem. Eng. Commun.* – 2009. – V. 196. – P. 969–986.

55. Falabella, J.B. In Gas separation with zeolite beta/PES mixed matrix membranes / J.B. Falabella, N. Bac // *Proceedings of the North American Membrane Society 13th Annual Meeting.* – 2002. – P. 94–96.

56. Huang, Z. Preparation and permeation characterization of zeolite beta incorporated composite membranes / Z. Huang, J.-F. Su, X.-Q. Su, Y.-H. Guo, L.-J. Teng, C.-M. Yang // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – V. 112. – P. 9–18.

57. Ogura, M. Stabilization of bare divalent Fe(II) cations in Al-rich beta zeolites for superior NO adsorption / M. Ogura, K. Itabashi, J. Dedecek, T. Onkawa, Y. Shimada, K. Kawakami, K. Onodera, S. Nakamura, T. Okubo // *J. Catal.* – 2014. – V. 315. – P. 1–5.

58. Kamimura, Y. CO<sub>2</sub> adsorption–desorption properties of zeolite beta prepared from OSDA-free synthesis / Y. Kamimura, M. Shimomura, A. Endo // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – V. 219. – P. 125–133.

59. Van Bekkum, H. Zeolite Catalyzed Aromatic Acylation and Related Reactions / H. Van Bekkum, A.J. Hoefnagel, M.A. Van Koten, E.A. Gunnewegh, A. Vogt, H.W. Kouwenhoven // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1994. – V. 83. – P. 379–390.

60. Srivastava, R. Zeolite-based organic–inorganic hybrid catalysts for phosgene-free and solvent-free synthesis of cyclic carbonates and carbamates at mild conditions utilizing CO<sub>2</sub> / R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy // *Appl. Catal. A. Gen.* – 2005. – V. 289. – P. 128–134.

61. Rigutto, M.S. Shape Selectivity in the Zeolite-Catalyzed Fischer Indole Synthesis / M.S. Rigutto, H.J.A. De Vries, S.R. Magill, A.J. Hoefnagel, H. Van Bekkum // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1993. – V. 78. – P. 661–668.

62. De Jong, K.P. Paraffin alkylation using zeolite catalysts in a slurry reactor: Chemical engineering principles to extend catalyst lifetime / K.P. De Jong, C.M.A.M. Mesters, D.G.R. Peferoen, P.T.M. Van Brugge, C. De Groot // *Chem. Eng. Sci.* – 1996. – V. 51. – P. 2053–2060.

63. Bellusi, G. Liquid-Phase Alkylation of Benzene with Light Olefins Catalyzed by  $\beta$ -Zeolites / G. Bellusi, G. Pazzuconi, C. Perego, G. Girotti, G. Terzoni // *J. Catal.* – 1995. – V.157. – P. 227–234.
64. Ratnasamy, P. Reactions of aromatic hydrocarbons over zeolite  $\beta$  / P. Ratnasamy, T.N. Bhat, S.K. Pokyrial // *J. Catal.* – 1989. – V. 119. – P. 65–70.
65. Wang, I. Disproportionation of toluene and of trimethylbenzene and their transalkylation over zeolite beta / I. Wang, T.C. Tsai, S.T. Huang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1990. – V. 29. – P. 2005–2012.
66. Pradhan, A.R. Transalkylation of di-isopropylbenzenes over large pore zeolites / A.R. Pradhan, B.S. Rao // *Appl. Catal. A.* – 1993. – V. 106. – P. 143–153.
67. Smirnov, A.V. Selective benzene isopropylation over Fe-containing zeolite beta/ F.Di. Renzo, O.E. Lebedeva, D. Brunel, B. Chiche, A. Tavolaro, B.V. Romanovsky, G.Giordano, F. Fajula, I.I. Ivanova // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – V. 105. – P. 1325–1332.
68. Halgeri, A.B. Novel catalytic aspects of beta zeolite for alkyl aromatics transformation / A.B. Halgeri, J. Das // *Appl. Catal. A.* – 1999. – V. 181. – P. 347–354.
69. Sazama, P. Acid and redox activity of template-free Al-rich H-BEA\* and Fe-BEA\* zeolites / P. Sazama, B. Wichterlova, S. Sklenak, V.I. Parvulescu, N. Candu, G. Sadovska, J. Dedecek, P. Klein, V. Pashkova, P. Stastny // *J. Catal.* – 2014. – V. 318. – P. 22–33.
70. Yilmaz, B. A new catalyst platform: zeolite Beta from template-free synthesis / B. Yilmaz, U. Muller, M. Feyen, S. Maurer, H. Zhang, X. Meng, F.-S. Xiao, X. Bao, W. Zhang, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, H. Gies, T. De Baerdemaeker, D. De Vos // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – P. 2580–2586.
71. De Baerdemaeker, T. Catalytic applications of OSDA-free Beta zeolite / T. De Baerdemaeker, B. Yilmaz, U. Muller, M. Feyen, F.-S. Xiao, W. Zhang, T. Tatsumi, H. Gies, X. Bao, D. De Vos // *J. Catal.* – 2013. – V. 308. – P. 73–81.
72. Kubota, Y. Organic–silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation / Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, S. Kawazu, M. Yoshida, H. Fujii, Y. Sugi // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2004. – V. 70. – P. 135–149.
73. Hould, N.D. Zeolite beta mechanisms of nucleation and growth / N.D. Hould, A.

- Foster, R.F. Lobo // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. – V. 142. – P. 104–115.
74. Hould, N.D. Effect of Al on Zeolite Beta Solid State Chemistry / N.D. Hould, S. Senapati, H. Koller, R.F. Lobo // *Top. Catal.* – 2012. – V. 55. – P. 1332–1343.
75. Cambor, M.A. Mild Hydrocracking of Vacuum Gasoil over NiMo-Beta Zeolite Catalysts: The Role of the Location of the NiMo Phases and the Crystallite Size of the Zeolite / M.A. Cambor, A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, S. Valencia // *J. Catal.* – 1998. – V. 179. – P. 537–547.
76. Landau, M.V. Hydrocracking of Heavy Vacuum Gas Oil with a Pt/H-beta- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst: Effect of Zeolite Crystal Size in the Nanoscale Range / M.V. Landau, L. Vradman, V. Valtchev, J. Lezervant, E. Liubich, M. Tailanker // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2003. – V. 42. – P. 2773–2782.
77. Chen, S. BETA zeolite made from mesoporous material and its hydrocracking performance / S. Chen, Y. Yang, K. Zhang, J. Wang // *Catal. Today.* – 2006. – V. 116. – P. 2–5.
78. Schmidt, R.J. Industrial catalytic processes - phenol production / R.J. Schmidt // *Appl. Catal. A. Gen.* – 2005. – V. 280. – P.89–103.
79. Galadima, A. Role of Zeolite Catalysts for Benzene Removal from Gasoline via Alkylation: A Mini Review / A. Galadima, O. Muraza // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. – V. 213. – P. 169–180.
80. Sotelo, J.L. A comparative study on the transalkylation of diisopropylbenzene with benzene over several zeolitic materials in supercritical  $\text{CO}_2$  and liquid phase / J.L. Sotelo, L. Calvo, A. Perez-Velazquez, D. Capilla, F. Cavani, M. Bolognini // *Appl. Catal. A.* – 2006. – V. 312. – P. 194–201.
81. Rodriguez, L.M. Alkylation of benzene with propylene catalyzed by fluorinated alumina / L.M. Rodriguez, J. Alcaraz, M. Hernandez, Y.B. Taarit, M. Vrinat // *Appl. Catal. A.* – 1998. – V. 169. – P. 15–27.
82. Corma, A. Lewis acids: from conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis / A. Corma, H. Garcia // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – P. 4307–4366.
83. Sakuneka, T.M. Benzene Reduction by Alkylation in a Solid Phosphoric Acid Catalyzed Olefin Oligomerization Process / T.M. Sakuneka, R.J.J. Nel, A. De Klerk // *Ind.*



Eng. Chem. Res. – 2008. – V. 47. – P. 7178–7183.

84. Perego, C. Experimental and computational study of beta, ZSM-12, Y, mordenite and ERB-1 in cumene synthesis / C. Perego, S. Amarilli, R. Millini, G. Bellussi, G. Girotti, G. Terzoni // *Microporous Mater.* – 1996. – V. 6. – P. 395–404.

85. Corma, A. Alkylation of Benzene with Short-Chain Olefins over MCM-22 Zeolite: Catalytic Behaviour and Kinetic Mechanism / A. Corma, V. Martinez-Soria, E. Schnoefeld // *J. Catal.* – 2000. – V. 192. – P. 163–173.

86. Laredo, G.C. Benzene reduction in gasoline by olefin alkylation: Effect of the catalyst on a C6-reformate heart-cut / G.C. Laredo, J.J. Castillo, J.O. Marroquin, P. Perez-Romo, J. Navarrete-Bolaños // *Appl. Catal. A.* – 2009. – V. 363. – P. 19–26.

87. Laredo, G.C. Benzene reduction in gasoline by alkylation with olefins: Effect of the experimental conditions on the product selectivity / G.C. Laredo, J.J. Castillo, H. Armendariz-Herrera // *Appl. Catal. A.* – 2010. – V. 384. – P. 115–121.

88. Laredo, G.C. Benzene reduction in gasoline by alkylation with olefins: Comparison of Beta and MCM-22 catalysts / G.C. Laredo, J.J. Castillo, J. Navarrete-Bolaños, P. Perez-Romo, F.A. Lagos. // *Appl. Catal. A. Gen.* – 2012. – V. 413–414. – P. 140–148.

89. Ponomareva, O.A. Comparative Study of Catalysts Based on Zeolites BEA and MWW in Benzene Alkylation with Propylene / O.A. Ponomareva, T.O. Bok, E.P. Andriako, A.V. Shkuropatov, E.E. Knyazeva, I.V. Dobryakova, I.I. Ivanova // *Petroleum Chemistry.* – 2019. – V. 59, № 8. – P. 918–924.

90. Siffert, S. Alkylation of benzene by propene on a series of Beta zeolites: toward a better understanding of the mechanisms / S. Siffert, L. Gaillard, B.-L. Su // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2000. – V. 153. – P. 267–279.

91. Wang, H. Surface Acidity of H-Beta and Its Catalytic Activity for Alkylation of Benzene with Propylene / H. Wang, W. Xin // *Catal. Lett.* – 2001. – V. 76. – P. 225–229.

92. Barrer, R.M. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues / R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier // *J. Chem. Soc.* – 1959. – P. 195–208.

93. Cundy, C.S. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism / C.S. Cundy, P.A. Cox // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2005. – V. 82, №1–2. – P. 1–78.

94. Zhdanov, S.P. Problems of Zeolite Crystallization / S.P. Zhdanov // Molecular Sieve Zeolites-I. ACS Adv. Chem. Ser. – 1971. – V. 101. – P. 20–33.
95. Kerr, G.T. Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. I. Factors Affecting the Formation of Zeolite A / G.T. Kerr // J. Phys. Chem. – 1966. – V. 70. – № 4. – P. 1047–1050.
96. Kerr, G.T. Crystallization of sodium zeolite A / G.T. Kerr // Zeolites. – 1989. – V. 9. – P. 451–456.
97. Angell, C.L. Mechanism of Zeolite A Synthesis / C.L. Angell, W.H. Flank // Molecular Sieves—II. ACS Symp. Ser. – 1977. – V. 40. – P. 194–206.
98. Culfaz, A. Mechanism of Nucleation and Crystallization of Zeolites from Gels / A. Culfaz, L.B. Sand // Molecular Sieves. ACS Adv. Chem. Ser. – 1973. – V. 121. – P. 140–151.
99. Kacirek, H. Rates of crystallization and a model for the growth of sodium-Y zeolites / H. Kacirek, H. Lechert // J. Phys. Chem. – 1976. – V. 80. – P. 1291–1296.
100. Barrer, R.M. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates / R.M. Barrer, P.J. Denny // J. Chem. Soc. – 1961. – P. 971–982.
101. Kerr, G.T. Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. II. The Synthesis and Properties of Zeolite ZK-4 / G.T. Kerr // Inorg. Chem. – 1966. – V. 5. – P. 1537–1539.
102. Патент 3 702 886 США. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same / R.J. Argauer, G.R. Landolt. Опубли. 14.11.1972.
103. Chang, C.D. Studies on the mechanism of ZSM-5 formation / C.D. Chang, A.T. Bell // Catal. Lett. – 1991. – V. 8. – P. 305–316.
104. Burkett, S.L. Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si-ZSM-5: An Investigation by Intermolecular  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR / S.L. Burkett, M.E. Davis // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98. – P. 4647–4653.
105. Burkett, S.L. Mechanisms of Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. 1. Synthesis of TPA/Si-ZSM-5 / S.L. Burkett, M.E. Davis // Chem. Mater. – 1995. – V. 7. – P. 920–928.
106. Derouane, E.G. Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites I. physico-chemical properties of precursors and intermediates / E.G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom // Appl. Catal. – 1981. – V. 1. – P. 201–224.

107. Fan, W. Synthesis, Crystallization Mechanism, and Catalytic Properties of Titanium-Rich TS-1 Free of Extraframework Titanium Species / W. Fan, R.-G. Duan, T. Yokoi, P. Wu, Y. Kubota, T. Tatsumi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, № 31. – P. 10150–10164.
108. Inagaki, S. Elucidation of Medium-Range Structure in a Dry Gel-Forming \*BEA-Type Zeolite / S. Inagaki, K. Nakatsuyama, Y. Saka, E. Kikuchi, Sh. Kohara, M. Matsukata // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, № 28. – P. 10285–10293.
109. Inagaki, S. Changes of intermediate-range structure in the course of crystallization of zeolite beta / S. Inagaki, K. Nakatsuyama, Y. Saka, E. Kikuchi, S. Kohara, M. Matsukata // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 101. – P. 50–56.
110. Serrano, D.P. Heterogenous events in the crystallization of zeolites / D.P. Serrano, R. Van Grieken // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 2391–2407.
111. Tsapatsis, M. High-resolution electron microscopy study on the growth of zeolite L nanoclusters / M. Tsapatsis, M. Lovallo, M.E. Davis // *Microporous mater.* – 1996. – V. 5, № 6. – P. 381–388.
112. Regev, O. Precursors of the Zeolite ZSM-5 Imaged by Cryo-TEM and Analyzed by SAXS / O. Regev, Y. Cohen, E. Kehat, Y. Talmon // *Zeolites.* – 1994. – V. 14, № 5. – P. 314–319.
113. Hould, N.D. Precursors and Phase Selectivity in Hydrothermal Synthesis of Zeolite / N.D. Hould, R.F. Lobo // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 5807–5815.
114. Hould, N.D. Structure and Colloidal Stability of Nanosized Zeolite Beta Precursors / N.D. Hould, S. Kumar, M. Tsapatsis, V. Nikolakis, R.F. Lobo // *Langmuir.* – 2010. – V. 26, № 2. – P. 1260–1270.
115. Iyoki, K. Progress in seed-assisted synthesis of zeolites without using organic structure-directing agents / K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – V. 189. – P.22–30.
116. Kasahara, S. Clear aqueous nuclei solution for faujasite synthesis / S. Kasahara, K. Itabashi, K. Igawa // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1986. – V. 28. – P. 185–192.
117. Gora, L. Investigations of secondary nucleation by initial breeding in clear solution zeolite NaA systems / L. Gora, R.W. Thompson // *Zeolites.* – 1995. – V. 15, № 6. – P. 526–534.

118. Aerts, A. Methods for in situ spectroscopic probing of the synthesis of a zeolite / A. Aerts, C.E.A. Kirschhock, J.A. Martens // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 4626–4642.
119. Pienack, N. In-situ monitoring of the formation of crystalline solids / N. Pienack, W. Bensch // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 2014–2034.
120. Van Vleet, M.J. In Situ, Time-Resolved, and Mechanistic Studies of Metal-Organic Framework Nucleation and Growth / M.J. Van Vleet, T. Weng, X. Li, J.R. Schmidt // *Chem. Rev.* – 2018. – V. 118. – P. 3681–3721.
121. Norby, P. Hydrothermal conversion of zeolites: An in situ synchrotron X-ray powder diffraction study / P. Norby // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 5215–5221.
122. Norby, P. In-situ XRD as a tool to understanding zeolite crystallization / P. Norby // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 11. – P. 118–125.
123. Anderson, S.L. Formation pathways of metal-organic frameworks proceeding through partial dissolution of the metastable phase / S.L. Anderson, A. Gładysiak, P.G. Boyd, C.P. Ireland, P. Miéville, D. Tiana, B. Vlaisavljevich, P. Schouwink, W. Van Beek, K.J. Gagnon, B. Smit, K.C. Stylianou // *CrystEngComm.* – 2017. – V. 19. – P. 3407–3413.
124. Bell, A.T. NMR applied to zeolite synthesis / A.T. Bell // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 1999. – V. 158. – P. 221–234.
125. Epping, J.D. Nucleation and growth of zeolites and inorganic mesoporous solids: Molecular insights from magnetic resonance spectroscopy / J.D. Epping, B.F. Chmelka // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 11. – P. 81–117.
126. Haouas, M. Nuclear magnetic resonance spectroscopy for in situ monitoring of porous materials formation under hydrothermal conditions / M. Haouas // *Materials.* – 2018. – V. 11, № 8. – P. 1416–1435.
127. Zhao, Z. In situ high temperature high pressure MAS NMR study on the crystallization of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  / Z. Zhao, S. Xu, M.Y. Hu, X. Bao, J.Z. Hu // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120. – P. 1701–1708.
128. Weckhuysen, B.M. Spectroscopy of the formation of microporous transition metal ion containing aluminophosphates under hydrothermal conditions / B.M. Weckhuysen, D. Baetens, R.A. Schoonheydt // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39. – P. 3419–3422.

129. Sánchez, M.T. In situ ATR-FTIR for monitoring the kinetics of mesoporous molecular sieves synthesis / M.T. Sánchez, J. Pérez-Pariente, C. Márquez-Alvarez // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2005. – V. 158. – P. 113–120.
130. Patis, A. Investigation of silicalite-1 crystallization using attenuated total reflection/fourier transform infrared spectroscopy / A. Patis, V. Dracopoulos, V. Nikolakis // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 17478–17484.
131. Van Oers, C.J. In situ IR spectroscopic study to reveal the impact of the synthesis conditions of zeolite  $\beta$  nanoparticles on the acidic properties of the resulting zeolite / C.J. Van Oers, K. Góra-Marek, K. Sadowska, M. Mertens, V. Meynen, J. Datka, P. Cool // *Chem. Eng. J.* – 2014. – V. 237. – P. 372–379.
132. Fan, F. In situ UY raman spectroscopic studies on the synthesis mechanism of zeolite X / F. Fan, Z. Feng, G. Li, K. Sun, P. Ying, C. Li // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 5125–5129.
133. Fan, F. UV Raman spectroscopic study on the synthesis mechanism and assembly of molecular sieves / F. Fan, Z. Feng, C. Li // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 4794–4801.
134. Chaves, T.F. Monitoring of the crystallization of zeolite LTA using Raman and chemometric tools / T.F. Chaves, F.L.F. Soares, D. Cardoso, R.L. Carneiro // *Analyst.* – 2015. – V. 140. – P. 854–859.
135. Embrechts, H. Elucidation of the Formation Mechanism of Metal-Organic Frameworks via in-Situ Raman and FTIR Spectroscopy under Solvothermal Conditions / H. Embrechts, M. Kriesten, K. Hoffmann, W. Peukert, M. Hartmann, M. Distaso // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – V. 122. – P. 12267–12278.
136. O'Brien, M.G. The role of synchrotron radiation in examining the self-assembly of crystalline nanoporous framework materials: From zeolites and aluminophosphates to metal organic hybrids / M.G. O'Brien, A.M. Beale, B.M. Weckhuysen // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 4767–4782.
137. Férey, G. Nanoporous solids: How do they form? An in situ approach / G. Férey, M. Haouas, T. Loiseau, F. Taulelle // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 299–309.
138. Musyoka, N.M. In situ ultrasonic monitoring of zeolite A crystallization from coal fly ash / N.M. Musyoka, L.F. Petrik, E. Hums, H. Baser, W. Schwieger // *Catal. Today.* –

2012. – V. 190. – P. 38–46.

139. Musyoka, N.M. In situ ultrasonic diagnostic of zeolite X crystallization with novel (hierarchical) morphology from coal fly ash / N.M. Musyoka, L.F. Petrik, E. Hums, H. Baser, W. Schwieger // *Ultrasonics*. – 2014. – V. 54. – P. 537–543.

140. Fan, W. In situ observation of homogeneous nucleation of nanosized zeolite A / W. Fan, M. O'Brien, M. Ogura, M. Sanchez-Sanchez, C. Martin, F. Meneau, K.-I. Kurumada, G. Sankar, T. Okubo // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V. 8. – P. 1335–1339.

141. Sankar, G. Insights into the formation of microporous materials by in situ X-ray scattering techniques / G. Sankar, W. Bras // *Catal. Today*. – 2009. – V. 145. – P. 195–203.

142. Zhao, X. Structure evolution of aluminosilicate sol and its structure-directing effect on the synthesis of NaY zeolite / X. Zhao, R. Liu, H. Zhang, Y. Shang, Y. Song, C. Liu, T. Wang, Y. Gong, Z. Li // *J. Appl. Crystallogr.* – 2017. – V. 50. – P. 231–239.

143. Wagia, R. Determination of the Preassembled Nucleating Units That Are Critical for the Crystal Growth of the Metal–Organic Framework CdIF-4 / R. Wagia, I. Strashnov, M.W. Anderson, M.P. Attfield // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – P. 9075–9079.

144. Kumar, M. Transient modes of zeolite surface growth from 3D gel-like islands to 2D single layers / M. Kumar, M.K. Choudhary, J.D. Rimer // *Nat. Commun.* – 2018. – V. 9. – P. 2129–2138.

145. Tatlier, M. Electrochemical monitoring of zeolite synthesis / M. Tatlier, M. Elnekave // *Mater. Chem. Phys.* – 2005. – V. 91. – P. 99–103.

146. Cao, G. In situ monitoring of zeolite crystallization by electrical conductivity measurement: New insight into zeolite crystallization mechanism / G. Cao, M.J. Shah // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 101. – P. 19–23.

147. Brabants, G. Monitoring early zeolite formation via in situ electrochemical impedance spectroscopy / G. Brabants, S. Lieben, E. Breynaert, E.K. Reichel, F. Taulelle, J.A. Martens, B. Jakoby, C.E.A. Kirschhock // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – P. 5478–5481.

148. Pelster, S.A. Monitoring the nucleation of zeolites by mass spectrometry / S.A. Pelster, R. Kalamajka, W. Schrader, F. Schüth // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 2299–2302.

149. Lim, I.H. The formation of zeolites from solution - Analysis by mass spectrometry

/ I.H. Lim, W. Schrader, F. Schüth // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – V. 166. – P. 20–36.

150. Follens, L.R.A. Viscosity sensing in heated alkaline zeolite synthesis media / L.R.A. Follens, E.K. Reichel, C. Riesch, J. Vermant, J.A. Martens, C.E.A. Kirschhock, B. Jakoby // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – P. 2854–2857.

151. Yang, S. In Situ Calorimetric, Structural, and Compositional Study of Zeolite Synthesis in the System  $5.15\text{Na}_2\text{O}-1.00\text{Al}_2\text{O}_3-3.28\text{SiO}_2-165\text{H}_2\text{O}$  / S. Yang, A. Navrotsky, B.L. Phillips // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, № 25. – P. 6071–6080.

152. Vimont, A. Analysing and understanding the active site by IR spectroscopy / A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 4928–4950.

153. Cheetham, A.K. In Situ Studies of the Sol–Gel Synthesis of Materials / A.K. Cheetham, C.F. Mellot // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9, №11. – P. 2269–2279.

154. Francis, R.J. The kinetics and mechanisms of the crystallization of microporous materials / R.J. Francis, D. O’Hare // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1998. – V. 19. – P. 3133–3148.

155. Shi, J. Direct observation of zeolite A synthesis by in situ solid-state NMR / J. Shi, M.W. Anderson, S.W. Carr // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8, № 2. – P. 369–375.

156. Liu, H. In situ  $^{11}\text{B}$  MAS NMR study of the synthesis of a boron-containing MFI type zeolite / H. Liu, H. Ernst, D. Freude, F. Scheffler, W. Schwieger // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2002. – V. 54, № 3. – P. 319–330.

157. Hu, J.Z. Sealed rotors for in situ high temperature high pressure MAS NMR / J.Z. Hu, M.Y. Hu, Z. Zhao, S. Xu, A. Vjunov, H. Shi, J.A. Lercher // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51, № 70. – P. 13458–13461.

158. Патент 2472139 РФ. Ячейка для осуществления спектральных измерений методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса при вращении образца вещества под магическим углом / Ю.Г. Колягин, И.А. Касьянов, И.И. Иванова // *Бюл.* – 2011. – № 1. – с. 11.

159. Mailer, S.M. Steaming of Zeolite BEA and Its Effect on Acidity: A Comparative NMR and IR Spectroscopic Study / S.M. Mailer, A. Jentys, J.A. Lercher // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 8005–8013.

160. Пецев, Н. Справочник по газовой хроматографии / Н. Пецев, Н. Коцев. – М.: Мир, 1987. – 260 с.
161. Bok, T.O. Nanocrystalline zeolites beta: Features of synthesis and properties / T.O. Bok, E.D. Onuchin, A.V. Zabil'skaya, S.V. Konnov, E.E. Knyazeva, A.V. Panov, A.V. Kleimenov, I.I. Ivanova // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – V. 56, № 12. – P. 1160–1167.
162. Bok, T.O. Benzene Alkylation with Propylene in the Presence of Nanocrystalline Zeolites Beta with Different Compositions / T.O. Bok, E.P. Andriako, D.O. Bachurina, E.E. Knyazeva, I.I. Ivanova // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – V. 59, № 12. – P. 1320–1325.
163. Bok, T.O. Influence of Synthesis Conditions on the Crystallization Mechanism and Properties of BEA Zeolite / T.O. Bok, E.P. Andriako, E.E. Knyazeva, I.I. Ivanova // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – V. 59, № 3. – P. 354–361.
164. Ivanova, I.I. Time-resolved in situ MAS NMR monitoring of the nucleation and growth of zeolite BEA catalysts under hydrothermal conditions / I.I. Ivanova, Y.G. Kolyagin, I.A. Kasyanov, A.V. Yakimov, T.O. Bok, D.N. Zarubin // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – V. 56, № 48. – P. 15344–15347.
165. Ikuno, T. Structure-Directing Behaviors of Tetraethylammonium Cations toward Zeolite Beta Revealed by the Evolution of Aluminosilicate Species Formed during the Crystallization Process / T. Ikuno, W. Chaikittislip, Z. Liu, T. Iida, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, S. Kohara, T. Wakihara, T. Okubo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 14533–14544.
166. Mihailova, B. Nondestructive Identification of Colloidal Molecular Sieves Stabilized in Water / B. Mihailova, S. Mintova, K. Karaghiosoff, T. Metzger, T. Bein // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 17060–17065.
167. Bok, T.O. Effect of crystallization mechanism on zeolite BEA textural and acidic properties / T.O. Bok, E.P. Andriako, E.E. Knyazeva, I.I. Ivanova // *CrystEngComm*. – 2022. – V. 24. – P. 3199–3207.
168. Bok, T.O. Engineering of Zeolite BEA Crystal Size and Morphology via Seed-directed Steam Assisted Conversion / T.O. Bok, E.P. Andriako, E.E. Knyazeva, I.I. Ivanova // *RSC Adv.* – 2020. – V. 10. – P. 38505–38514.
169. Патент 2737895 РФ. Способ получения нанокристаллического цеолита BEA



(варианты) и полученный цеолит ВЕА (варианты) / Е.П. Андриако, Т.О. Бок, Е.Е. Князева, И.И. Иванова // Бюл. – 2020. – № 34. – 22 с.

170. Bok, T.O. Influence of the Binder Type on the Properties of Nanocrystalline Zeolite Beta-Based Catalysts for Benzene Alkylation with Propylene / T.O. Bok, E.P. Andriako, E.E. Knyazeva, S.V. Konnov, I.I. Ivanova // Petroleum Chemistry. – 2018. – V. 58, № 10. – P. 833–840.

171. Bok, T.O. Effect of Binder Content on the Properties of Nanocrystalline Zeolite BEA-based Catalysts / T.O. Bok, E.P. Andriako, E.E. Knyazeva, I.I. Ivanova // Petroleum Chemistry. – 2021. – V. 61, № 8. – P. 901–907.

172. Shihabi, D.S. Aluminum insertion into high-silica zeolite frameworks: II. Binder activation of high-silica ZSM-5 / D.S. Shihabi, W.E. Garwood, P. Chu, J.M. Miale, R.M. Lago, C.T.W. Chu, C.D. Chang // J. Catal. – 1985. – V. 93. – P. 471–474.

### *Благодарности*

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Ивановой И.И. и к.х.н. Князевой Е.Е. за интерес к работе, внимание и поддержку, помощь в обсуждении результатов, а также коллегам, помогавшим в работе над диссертацией: Андриако Е.П., к.х.н. Колягину Ю.Г., к.х.н. Коннову С.В., Бачуриной Д.О.

Автор также выражает благодарность всему коллективу лаборатории адсорбции и катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и лаборатории катализаторов нефтехимических процессов Института нефтехимического синтеза РАН за поддержку при работе над диссертацией.

Диссертационная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-23-0094), Государственного задания ИНХС РАН