

УДК 544.472.2;544.478

СИНТЕЗ ИЕРАРХИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ СТРУКТУРЫ MWW И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕХИМИИ (ОБЗОР)

© 2018 г. А. В. Шкуропатов¹, Е. Е. Князева^{1,2}, О. А. Пономарева^{1,2, *}, И. И. Иванова^{1,2}

¹Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: oaponomareva@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 14.03.2018 г.

В обзоре проанализированы и систематизированы подходы к синтезу иерархических цеолитов структуры MWW методами пилларирования, деламинирования и рекристаллизации. Оценено влияние особенностей микро-мезопористой структуры MWW на физико-химические и каталитические свойства. Обсуждены результаты исследования каталитической активности и селективности иерархических цеолитов структуры MWW в процессах нефтехимии.

Ключевые слова: цеолит структуры MWW, иерархический цеолит, пилларирование, деламинирование, рекристаллизация, процессы нефтехимии.

DOI: 10.1134/S0028242118050155

Иерархические цеолиты являются новым классом молекулярно-ситовых материалов, характеризующиеся наличием в своей структуре пор различного диаметра. Создание системы мезопор в микропористых цеолитах приводит к увеличению доступности активных центров внутри каналов и снятию диффузионных ограничений, что способствует увеличению их активности и стабильности работы во времени. Это обуславливает перспективы использования микропористых цеолитов в глубокой переработке нефти, а также в создании новых процессов нефтехимии и органического синтеза.

Цеолит MCM-22 (Mobil Composition Materials), разработанный в 1990 г. компанией Mobil, (структурный тип MWW) обладает уникальной пористой структурой, отличающейся от других цеолитов способом пространственной организации путем агрегации микропористых слоев толщиной 2.5 нм.

В настоящее время цеолиты MWW являются практически единственными доступными слоистыми структурами, характеризующимися высоким содержанием алюминия, что имеет решающее значение для их высокой активности в каталитических процессах. Этот цеолит нашел широкое распространение как кислотный компонент катализатора алкилирования бензола низшими олефинами [1–3]. В настоящее время цеолит MWW

продолжает оставаться под пристальным вниманием исследователей различных научных групп и школ, как наиболее интересный с научной и практической точки зрения объект для получения иерархических цеолитных материалов.

Различным методам и подходам к получению микро-мезопористых (иерархических) материалов на базе цеолита MWW в последние десятилетия посвящено много работ, по результатам которых были опубликованы обзоры [4–7].

Появились также работы по применению этих материалов в различных каталитических процессах. Каталитические свойства иерархических цеолитов MWW изучали в реакциях алкилирования [8–13], ацилирования [14, 15], изомеризации и гидроизомеризации [16, 17], крекинга [18–21], гидрирования [20], и дегидрирования [22, 23], олигомеризации [24, 25], окисления алкенов [26–28]. В 2012 г. Diaz опубликовал обзор, посвященный каталитическому применению пилларированных и деламинированных материалов, полученных на основе MWW [5]. Однако в нем мало освещены нефтехимические процессы, кроме того, за последние пять лет появилось много новых публикаций, посвященных использованию иерархических цеолитов MWW (ИЦ-MWW) в различных каталитических процессах.

Цель данной работы – систематизация и анализ подходов и методов синтеза ИЦ-MWW, а также их применение в нефтехимических процессах.

СИНТЕЗ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ НА ОСНОВЕ MWW

Традиционно цеолит MWW получают методом гидротермального синтеза при температуре 150°C из реакционных систем, приготовленных на основе источника SiO₂ (силиказоль, силикагель, аэросил), алюмината натрия, гидроксида натрия и темплата гексаметиленмина (ГМИ) [29]. Сразу

после гидротермального синтеза плоские овальные кристаллы цеолита MWW размером 2 × 5 мкм и толщиной 150–300 нм представляют собой пластинчатые агрегаты наноразмерных слоев с толщиной 2.5 нм, разделенных молекулами ГМИ и связанных друг с другом водородными связями между силанольными группами соседних слоев (схема). Такой материал принято называть прекурсором (предшественником) для получения MWW с иерархической структурой, далее по тексту он будет обозначаться как СП-MWW (слоистый прекурсор MWW).

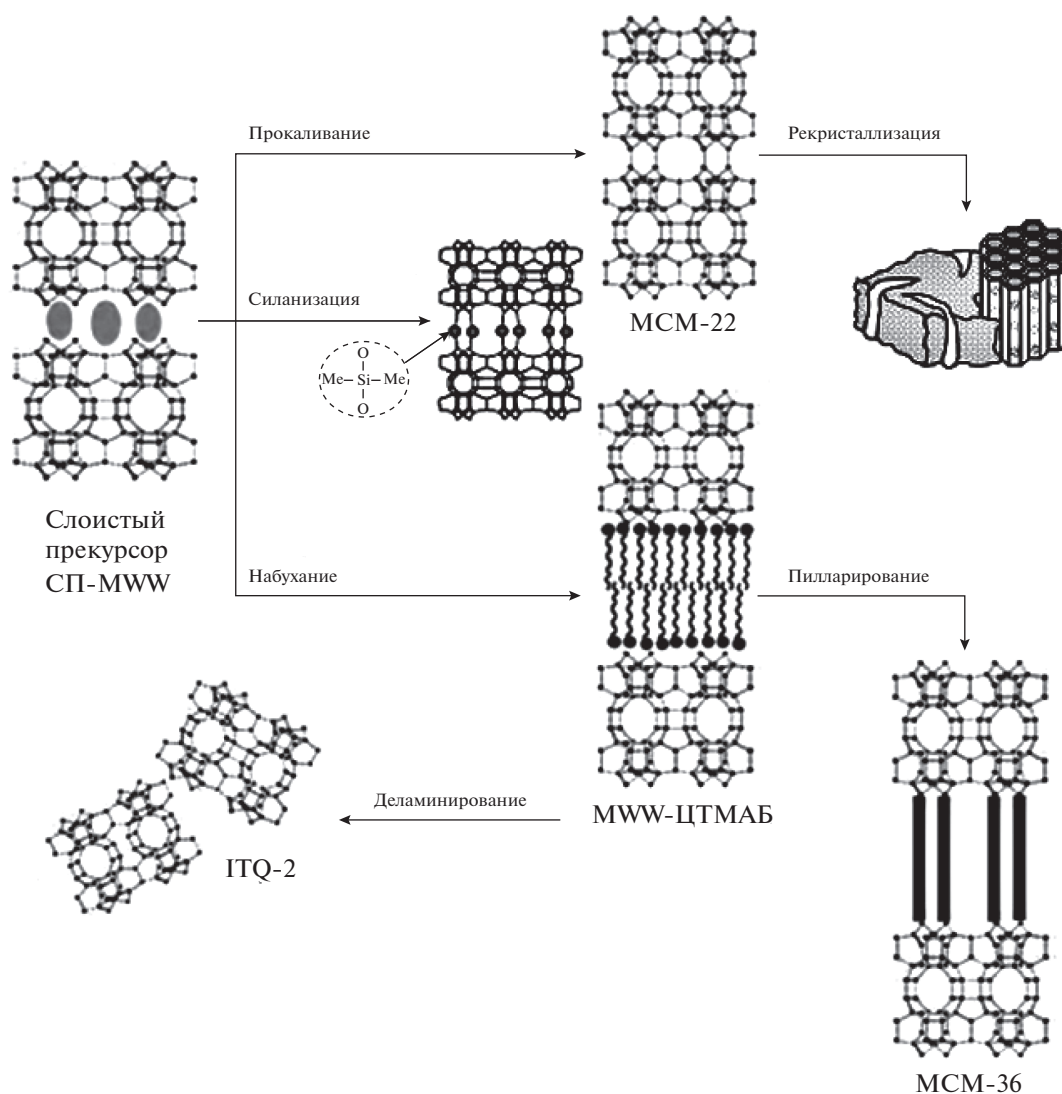


Схема постсинтетических обработок для получения иерархических цеолитов MWW.

При прокаливании для удаления темплата водородные связи разрушаются; при этом за счет формирования силоксановых связей и “сшивания” нанослоев образуется “жесткий кристалл”

(на схеме обозначен как MCM-22). Микропористая структура MCM-22 со структурным типом MWW образована двумя типами пор: первый тип образован системой зигзагообразных каналов,

размер которых ограничен десятичными кремнекислородными кольцами и составляет около 0.55 нм, а второй тип связан с полостями размером 0.7×1.8 нм (суперячейками).

В 1993–1994 гг. фирмой Mobil Oil был разработан и запатентован способ увеличения межслоевого пространства в цеолите MWW под действием поверхностно-активных веществ (ПАВ) с последующим встраиванием неорганических расширителей [30, 31]. Метод получил название пилларирования. Несколькими годами позже коллектив испанских ученых под руководством проф. А. Сорты расширили возможности метода, дополнив его стадией ультразвуковой обработки [32]. Под действием ультразвука происходило разупорядочивание слоев MWW с образованием микро-мезопористой структуры “карточного домика”.

Мезопоры, локализованные между слоями MWW, обеспечивали максимальную доступность к полуплостям на поверхности цеолитных слоев. Полученные работы послужили мощным толчком к развитию исследований, связанных с синтезом и исследованием свойств иерархических цеолитов MWW.

К настоящему времени сформировалось несколько направлений получения ИЦ-MWW, представленных на схеме. Все они связаны с использованием в качестве исходного материала СП-MWW.

Постсинтетические обработки СП-MWW предусматривают проведение физических и химических процедур, детально рассмотренных ниже.

К физическим процедурам относят прокаливание с получением сшитых в результате дегидратации слоев MWW. Образующийся цеолит MWW (MCM-22) является полупродуктом для получения рекристаллизованных микро-мезопористых цеолитных материалов.

Химическое модифицирование СП-MWW может предусматривать прямую силанизацию цеолита MWW кремнийорганическими соединениями с образованием мостиковых фрагментов, расширяющих пространство между слоями MWW и удерживающих слои относительно друг друга. Второй способ химического модифицирования связан с замещением молекул ГМИ молекулами катионных ПАВ (например, бромиды цетилтриметиламмония ЦТМАБ) и образованием ориентированных слоев ПАВ в межслоевом пространстве цеолита (схема). Получаемый материал MWW-ЦТМАБ является прекурсором для последующих процедур деляминирования (с получением материала ITQ-2) или пилларирования (с получением цеолита MCM-36).

В табл. 1 приведены условия проведения различных способов получения ИЦ-MWW, в табл. 2

представлены химический состав и характеристики пористой структуры ИЦ-MWW.

Силанизацию СП-MWW проводят в режиме парофазной обработки. Высокая летучесть алкил- и хлорпроизводных силана позволяет осуществить их взаимодействие с цеолитом при достаточно низкой температуре 100°C . В межслоевом пространстве производные силана окисляются по реакции: $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Образующаяся соляная кислота частично деляминирует СП-MWW, в результате чего отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ возрастает от 66 до 79 (табл. 2). Образующийся высокодисперсный оксид кремния локализуется в межслоевом пространстве, предотвращая схлопывание слоев и способствуя получению материала с более развитой поверхностью – в результате модифицирования поверхность возрастает от 622 до $674 \text{ м}^2/\text{г}$. Увеличение поверхности обусловлено изменением диаметра микропор, реализуемого в результате модифицирования. Как показывают кривые распределения микропор, рассчитанные по изотермам адсорбции аргона, в силанизированном цеолите MWW присутствуют, кроме пор с размером 5.5 \AA , поры размером 7 \AA , что может происходить только за счет встраивания частиц оксида кремния в межслоевое пространство [39].

По данным авторов [39], наличие высокодисперсных фрагментов SiO_2 стабилизировало структуру MWW, что подтверждалось результатами рентгенофазового анализа, фиксирующими сдвиг дифракционных максимумов в сторону больших углов 2θ у прокаленного СП-MWW по сравнению с исходным. Наличие сдвига дифракционных максимумов подтверждало тот факт, что прокаливание СП-MWW приводит к изменениям кристаллической структуры исходного материала. Силанизация СП-MWW с использованием диметилдиэтоксисилана с последующим прокаливанием сохраняла положение дифракционных максимумов СП-MWW, что являлось косвенным подтверждением стабилизации кристаллической структуры [39].

Деляминирование цеолита MWW проводят с целью разупорядочивания слоев MWW и получения ажурной конструкции, в которой слои MWW хаотично ориентированы относительно друг друга и образуют пористую систему типа “карточного домика”. Для осуществления деляминирования последовательно проводят следующие стадии: набухание СП-MWW путем введения ПАВ в межслоевое пространство (процедура проводится в щелочной среде, которая создается введением в систему гидроксидов тетраалкиламмония (табл. 1)); ультразвуковая обработка суспензии СП-MWW в щелочном растворе ПАВ с получением ИЦ-MWW; выделение ИЦ-MWW (ITQ-2) из суспензии, для чего используют технический

Таблица 1. Способы и условия получения иерархических цеолитов MWW

Способ модифицирования	Условия модифицирования						Лит. источник
	Кол-во стадий	Модификатор и технологические операции	Исходный материал	T, °C	τ, ч	Среда	
Силанизация	1	Парофазное осаждение диметилдиэтоксисилан (CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂ или дихлордиметилсилан Cl ₂ Si(CH ₃) ₂	СП-MWW	100	20	кислая	[9, 33]
	2	Высушивание		н/у	н/у		
Деламинация	1	Набухание водный раствор смеси (C ₁₆ H ₃₃)(CH ₃) ₃ NBr и (C ₃ H ₇) ₄ NOH	СП-MWW	80	16	щелочная	[34]
	2	Ультразвуковая обработка 50 Вт, 40 кГц, 1 ч					
	3	Центрифугирование 10000 об./мин		комн.		кислая	
Пилларирование	4	Высушивание		60	12		
	1	Набухание водный раствор смеси (C ₁₆ H ₃₃)(CH ₃) ₃ NBr и (C ₃ H ₇) ₄ NOH	СП-MWW	комн.	16	щелочная	[35]
		водный раствор смеси (C ₁₆ H ₃₃)(CH ₃) ₃ NCl и (CH ₃) ₄ NOH	СП-MWW	комн.	12	щелочная	[36]
		водный раствор (C ₁₆ H ₃₃)(CH ₃) ₃ NOH	влажный осадок после отмывки СП-MWW	100	96	щелочная	[37]
	2	Ультразвуковая обработка 2 ч					[35, 37]
	3	Центрифугирование 10000 об./мин и отмывка, не менее 10 циклов					[35]
	4	Пилларирование Si(OC ₂ H ₅) ₄		80	25	аргон	
Рекристаллизация	5	Высушивание		40	6	азот	
	6	Прокаливание		450	6	азот	
	1	Гидротермальная обработка водный раствор смеси (C ₁₆ H ₃₃)(CH ₃) ₃ NBr и NaOH		100	24	щелочная с послед. регулированием до 8.5	[13, 16]
		водный раствор смеси (C ₁₆ H ₃₃)(CH ₃) ₃ NBr и силиказоля		100	72	нейтральная	
	2	Фильтрация, отмывка					
	3	Высушивание, прокаливание					

Таблица 2. Свойства иерархических цеолитов MWW, полученных различными способами, до и после модифицирования

Способ модифицирования	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , моль/моль		Поверхность, м ² /г		Лит. источник
	до модифицирования	после модифицирования	до модифицирования	после модифицирования	
Силанизация	66	79	622	674	[38]
Деламинарование	26	20	–	>700	[32, 16]
Пилларирование	62	44	400–500	800–950	[37]
Рекристаллизация	26	29	520	855	[13]

прием снижения рН щелочной суспензии до 2 путем добавления концентрированной соляной кислоты с последующим центрифугированием; высушивания ИЦ-MWW в мягких условиях.

Сравнение ПЭМ-изображений высокого разрешения исходного материала СП-MWW и твердой фазы, выделенной после процедуры набухания подтверждают увеличение межслоевого пространства. ИЦ-MWW, выделенный после стадии ультразвуковой обработки, представляет собой хаотически ориентированные монослои MWW толщиной 1.3 нм [32]. Этот материал обладает исключительно развитой внешней поверхностью, составляющей, по данным разных авторов, от 550 [18] до 700 [32] м²/г.

Характеристики пористой структуры цеолита MWW и деламинарованного ИЦ-MWW, полученных из одного прекурсора СП-MWW (табл. 3), показывают, что процедура деламинарования сопровождается разрушением микропористой структуры [18]. На это указывает значительное уменьшение величин поверхности микропор и

объема микропор (табл. 3). Ухудшение кристалличности в деламинарованных материалах подтверждается снижением интенсивностей рефлексов на дифрактограммах материалов MWW, выделенных после отдельных стадий процедуры деламинарования (рис. 1).

Различия в химическом составе исходного и деламинарованного материалов (табл. 2), а именно уменьшение мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ от 26 до 20 могут быть связаны с выщелачиванием кремния на начальных стадиях процесса.

Пилларирование СП-MWW включает стадии, обязательные для проведения процедуры деламинарования, с последующей обработкой материала кремнийсодержащим соединением, например, тетраэтоксисиланом Si(OC₂H₅)₄ и прокаливанием. Данные работ [33–35] показывают, что список соединений, необходимый для проведения стадии набухания, может быть расширен за счет различных комбинаций ПАВ и гидроксидов четвертичных алкиламмониевых катионов (табл. 1). Щелочная среда и повышенная температура (80°C) реакционной смеси оказывают разрушительное действие на структуру цеолита во время набухания, что приводит к уменьшению Si/Al, поэтому в работе [40] предложено проводить набухание образцов при комнатной температуре. В результате этого исследования выяснено, что растворение оксида кремния, который находился в структуре цеолита, в ходе набухания приводит к образованию мезопор, в дополнение к тем, что создаются в ходе пилларирования. Средний диаметр пор уменьшается с 2.7 до 1.8 нм при уменьшении температуры набухания с 80 до 25°C. Обработанный при 80°C образец обладает хаотичной структурой, в то время как обработанный при 25°C демонстрирует более упорядоченную структуру. Таким образом, понижение температуры набухания приводит к сохранению микропори-

Таблица 3. Характеристики пористой структуры цеолита MWW и ИЦ-MWW, полученного с использованием метода деламинарования (SiO₂/Al₂O₃ = 19) [18]

Образец	S _{микро} , м ² /г	S _{внеш} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V, см ³ /г
MWW	352	117	0.16	0.28
ИЦ-MWW	153	551	0.07	0.63

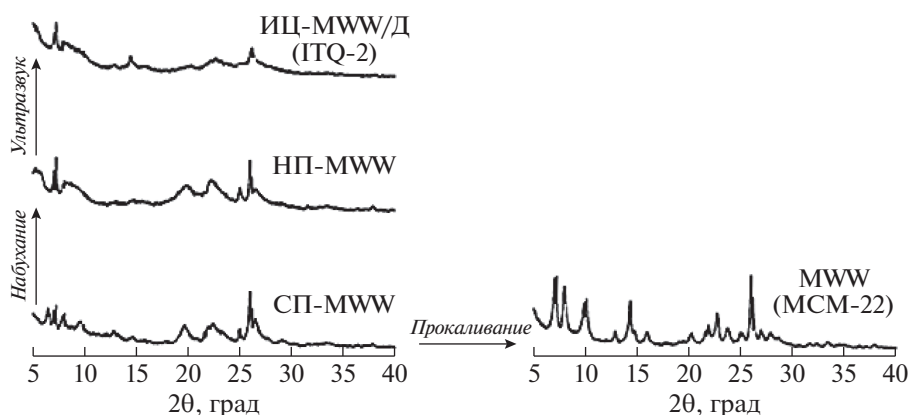


Рис. 1. Изменение кристаллической структуры слоистого прекурсора в ходе процедур деляминации и прокаливании: СП-MWW – слоистый прекурсор, НП-MWW – слоистый прекурсор после набухания, ИЦ-MWW – иерархический цеолитный материал, МВВ – микропористый материал после прокаливании СП-MWW [18].

стой структуры слоев у пилларированных цеолитов, а небольшое повышение температуры может позволить регулировать степень деструкции структуры цеолита.

Критическим параметром для проведения процедуры пилларирования является степень отмывки от избытка раствора ПАВ. Показано, что число циклов отмывки должно быть не менее 10, но лучшие результаты достигнуты при 40 циклах. Кроме того, для эффективного модифицирования необходимо наличие инертной среды, что достигается использованием среды аргона над слоем жидкости в ходе процедуры пилларирования (см. табл. 1). Такие энерго- и ресурсоемкие условия модифицирования делают процедуру пилла-

рирования неперспективной для использования в промышленном масштабе.

Сущность метода *рекристаллизации* заключается в деструкции цеолита с последующей сборкой образующихся фрагментов в присутствии ПАВ [41]. Обычно деструкцию цеолита проводят в щелочной среде, использование которой приводит к частичному или полному разрушению цеолитной структуры в результате десилилирования. Следующий этап включает в себя сборку образованных в результате деструкции цеолитных фрагментов в мезопористую фазу, которая, в зависимости от степени деструкции цеолита, может покрывать поверхность кристаллов цеолита, входить в состав композита цеолит–мезопористая фаза, либо полностью замещать цеолит.

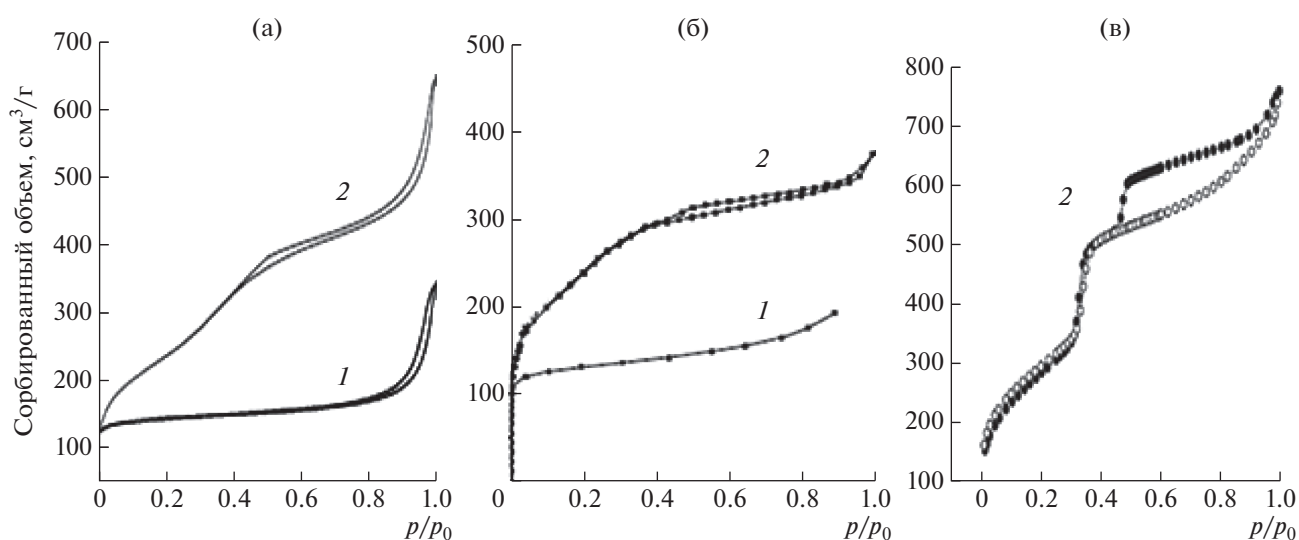
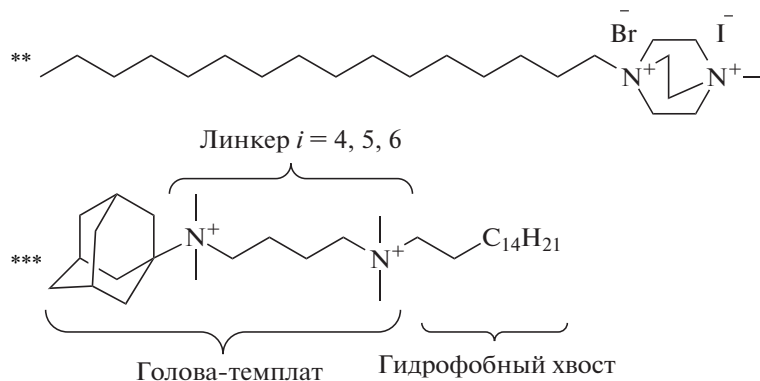


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на: 1 – МЦ-MWW, 2 – ИЦ-MWW, полученных с использованием методов деляминации (а, [44]), пилларирования (б, [16]) и рекристаллизации (в, [13]).

Таблица 4. Свойства наноразмерных цеолитов MWW, синтезированных битемплатным методом

№ п.п.	Второй темплат	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , моль/моль		Характеристики пористой структуры				Литературный источник
		в реакц. смеси	в цеолите	S _{микро} , м ² /г	S _{внеш} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V, см ³ /г	
1	Диметил-октадецил-(3-триметоксисили-пропил) аммония хлорид (60% раствор в метаноле)	32	38	184	122	0.13	0.44	[9]
1a*	—	32	38	332	54	0.15	0.23	
2	N-Гексадецил-N'-метил-1,4 диазабицикло2.2.2.октан**	н/у	н/у	240	301	0.12	2.06	[43]
2a*	—	н/у	н/у	350	145	0.15	0.99	
3	Производное адамантана*** Ada- <i>i</i> -16, где <i>i</i> = 4, 5, 6 – число линкерных метильных групп	38	32	—	513	0.13	1.01	[42]
3a	—	н/у	н/у	—	121	0.14	0.29	

*Характеристики цеолита MWW, синтезированного в работе в качестве образца сравнения.



Необходимо отметить, что, несмотря на простоту и эффективность метода рекристаллизации, до настоящего времени количество публикаций, посвященных синтезу и исследованию свойств рекристаллизованных цеолитов MWW, крайне ограничено. Вместе с тем, простота и мягкие условия технологических операций, используемых в работах [13, 16], а именно гидротермальная обработка при 100°C, выделение твердой фазы в режиме фильтрации с последующим высушиванием и прокаливанием демонстрируют пер-

спективность этого метода для получения ИЦ-MWW. Необходимо отметить, что метод рекристаллизации приводит к наименьшим изменениям химического состава исходного прекурсора (см. табл. 2).

На рис. 2 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции азота для образцов ИЦ-MWW, полученных с использованием методов деламирования (рис. 2а), пилярирования (рис. 2б) и рекристаллизации (рис. 2в). Изотерма для исходного цеолита структуры MWW соответствует

ленгмюровскому типу, она состоит из участка до $p/p_0 = 0.01$, соответствующего заполнению микропор, и горизонтального участка. Для иерархических образцов изотермы имеют наклон, при этом для ИЦ-MWW, полученных методами деляминирования (рис. 2а) и пилларирования (рис. 2б), сорбированный объем монотонно возрастает с увеличением p/p_0 , что свидетельствует о том, что в этих образцах присутствуют мезопоры с широким распределением по размерам. Для рекристаллизованных образцов характерно наличие подъема кривой при $p/p_0 = 0.3-0.4$ (рис. 2в), что указывает на образование мезопор определенного размера (около 30 Å). Сопоставление изотерм на рис. 2 и величин поверхности этих материалов, представленных в табл. 2, показывает, что различные методы позволяют получить материалы с близкими характеристиками пористой структуры.

Особую группу публикаций по синтезу ИЦ-MWW представляют работы, опубликованные в 2015–2016 гг. и посвященные битемплатному синтезу [9, 42, 43]. Основной подход в битемплатном синтезе связан с введением в состав реакционной смеси, кристаллизующейся в цеолит MWW, второго темплата, как правило, высокомолекулярного органического соединения (табл. 4). Наличие одной или нескольких функциональных аминогрупп в “голове” темплата обеспечивает этим соединениям химическое взаимодействие со слоями MWW, а присутствие инертного углеводородного “хвоста” в виде длинных алкильных радикалов препятствует взаимодействию слоев, в результате чего иерархическая структура формируется уже на стадии гидротермальной кристаллизации, без проведения энерго- и материалоемких процедур постсинтетического модифицирования (табл. 1).

По результатам исследования пористой структуры ИЦ-MWW (полученных битемплатным методом) и МЦ-MWW (синтезированных в качестве образцов сравнения), приведенные в табл. 4, битемплатный метод позволяет в 2.5–4 раза увеличить внешнюю поверхность цеолитного материала. При этом при использовании в качестве второго темплата N-гексадецил-N'-метил-1,4-диазабицикло-2.2.2-октана содержание частиц с толщиной в 1–2 слоя составляет 70% от массы всей твердой фазы ИЦ-MWW [43].

Использование производного адамантана, по данным [42], позволило получить исключительно частицы толщиной в один цеолитный слой, т.к. экспериментально полученная величина внешней поверхности, составляющая 513 м²/г (табл. 4) соответствует максимально возможной величине внешней поверхности 517 м²/г, полученной в результате расчетов. При этом необходимо отметить, что в ИЦ-MWW, полученных битемплат-

ным методом, объем микропор составляет 0.13–0.14 см³/г, что в два раза больше объема микропор в ИЦ-MWW, полученном методом деляминирования (табл. 3). Таким образом, битемплатный метод обеспечивает получение ИЦ-MWW высокого качества.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЕРАРХИЧЕСКИХ MWW

Иерархические цеолиты обладают более открытой структурой по сравнению с цеолитом MWW, что способствует снятию диффузионных ограничений для молекул реагентов и продуктов реакции внутри кристалла цеолита и повышению доступности кислотных центров и приводит к повышению активности и селективности таких катализаторов в реакциях с участием крупных молекул. С другой стороны, выбор методики синтеза ИЦ-MWW приводит к изменению силы и количества кислотных центров. Поэтому в реакциях с участием слабых кислотных центров и объемных молекул реагентов иерархические цеолиты оказываются более активными катализаторами, чем их микропористые предшественники, тогда как в процессах, где необходимы сильные кислотные центры, активность ИЦ-MWW, имеющих менее сильные центры, ниже, чем в случае сильнокислотных цеолитов. Каталитические свойства ИЦ-MWW в процессах нефтехимии систематизированы в табл. 5. ИЦ-MWW, полученные методом пилларирования, обозначены в ней как ИЦ-MWW/П, методом деляминирования – ИЦ-MWW/Д, силанизации – ИЦ-MWW/С, десицилирования – ИЦ-MWW/Дес, рекристаллизации – ИЦ-MWW/Р.

Процессы алкилирования. Активность ИЦ-MWW изучали в алкилировании бензола алкенами [8–10], бифенила пропиленом [12], толуола метанолом [11], фенола третбутанолом [13]. А. Согра предположил, что реакция алкилирования бензола олефинами протекает на брэнстедовских кислотных центрах, расположенных на внешней поверхности цеолита [46]. Сравнение активности цеолитов MWW и ИЦ-MWW/Д в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом показало, что активность цеолита с иерархической структурой при 90°C и давлении 3.0 МПа выше, чем у MWW (99.0 и 95.6% соответственно). Авторы объясняют это тем, что у ИЦ-MWW/Д значительно выше площадь внешней поверхности, чем у МСМ-22 и, соответственно, больше кислотных центров, расположенных на внешней поверхности [8]. Методом ТПД-NH₃ [8] и ИКС Р_у [12] было установлено, что концентрация сильных кислотных центров в ИЦ-MWW/Д ниже, чем в МСМ-22, что обуславливает более высокую селективность микро-мезопористого катализатора по моноалкилированным продуктам и более низ-

Таблица 5. Каталитические свойства ИЦ-MWW

Реакция	Цеолит	Si/Al	Условия	Показатели процесса	Литературный источник
Алкилирование бензола пропиленом	MWW	19–25	Отношение бензол/пропилен 3.5–6, 3.0–3.5 МПа, 90–140°C	Конверсия пропилена 35–99.7%, селективность по изопропилбензолу 60–84.8%	[8, 9]
	ИЦ-MWW/Д	23.7–25		Конверсия пропилена 95–99.6%, селективность по изопропилбензолу 80–86.9%	
	ИЦ-MWW/П	21.5		Конверсия пропилена 90%, селективность по изопропилбензолу 90%	
Алкилирование бензола смесью пропилена и бутена	MWW	13.9	Отношение бензол/олефины 2/1, 3.5 МПа, 200°C	Конверсия 99.01–98.03%, селективность по изопропилбензолу 35.59%, селективность по изобутилбензолу 36.61%	[10]
	ИЦ-MWW/Дес	8.6		Конверсия 97.99–97.20%, селективность по изопропилбензолу 45.67%, селективность по изобутилбензолу 42.76%	
Алкилирование толуола метанолом	MWW	50	Микрореактор, 225–400°C	Конверсия толуола 13.7–30.2%, селективность по ксилолам 67.4–81.1%, селективность по триметилбензолам 18.9–32.6%	[11]
	ИЦ-MWW/П	50		Конверсия толуола 7.3–12.1%, селективность по ксилолам 86.7–90.3%, селективность по триметилбензолам 9.7–13.3%	
Алкилирование бифенила пропиленом	MWW	50	Отношение бифенил/пропилен 4, скорость подачи бифенила 1.96 моль/ч, 250°C	Конверсия бифенила ~4%, селективность по изопропилдифенилу 82.0%,	[12]
	ИЦ-MWW/Д	50		Конверсия бифенила ~4%, селективность по изопропилдифенилу = 89.8%	
Алкилирование фенола <i>трет</i> -бутанолом	MWW	50	145°C, <i>трет</i> -бутанол/фенол 2.5, скорость подачи 2.2 ч ⁻¹	Конверсия 94.0%, селективность по 2,4-ди- <i>трет</i> -бутилфенолу 30.6%	[13]
	ИЦ-MWW/Р	50		Конверсия 93.3%, селективность по 2,4-ди- <i>трет</i> -бутилфенолу 53.9%	
Ацилирование анизола	MWW	11.0	110°C, 1.0 МПа, скорость подачи сырья 10.2 ч ⁻¹	Конверсия 51.4%, селективность по метоксиацетофенону 47.3%	[14]
	ИЦ-MWW/Р	10.6		Конверсия 88.5%	
Ацилирование фурана	MWW	13.8	60°C, перемешивание	<i>k</i> (ммоль/(мин г)) 14.3	[15]
	ИЦ-MWW/Дес	14.9		<i>k</i> (ммоль/(мин г)) 178.8	
Крекинг триизо-пропил бензола	MWW	15	Микрореактор, 350°C	Конверсия 51%, селективность по бензолу 8%, по изопропилбензолу 27%, по диизопропилбензолу 65%.	[18]
	ИЦ-MWW/Д	15		Конверсия 66%, селективность по бензолу 10%, по изопропилбензолу 38%, по диизопропилбензолу 52%	

Таблица 5. Продолжение

Реакция	Цеолит	Si/Al	Условия	Показатели процесса	Литературный источник
Крекинг кумола	MWW	15	Микрореактор, 350°C	Конверсия 70%	[18]
	ИЦ-MWW/Д	15		Конверсия 46%	
Крекинг <i>n</i> -декана	MWW	12	500°C, катализатор/сырье 0.3–0.8 г/г	k 2.8 с ⁻¹	[19]
	ИЦ-MWW/Д	12		k 1.9 с ⁻¹	
Мягкий гидрокрекинг легких фракций	Ni-Mo-ИЦ-MWW/Д	50	3.0 МПа, 350–450°C, скорость подачи 2 ч ⁻¹	Конверсия ~55%, селективность по C ₁ –C ₄ 14.1%, по бензиновой фракции 34.3%, по средним дистиллятам 51.6%	[20]
Крекинг тетралина	MWW	15	0.1 МПа, 450°C	Селективность по бензолу 13.4%, олефин/нафтены-ароматика 28.9%, селективность по нафталину 17.1%	[21]
	ИЦ-MWW/Д	15		Селективность по бензолу 15.2%, олефин/нафтены-ароматика 25.%, селективность по нафталину 18.8%	
Крекинг декалина	MWW	15	0.1 МПа, 450°C	Селективность по пропилену 16.3%, по C ₄ фракции 30.3%	[21]
	ИЦ-MWW/Д	15		Селективность по пропилену 17.1%, по C ₄ фракции 30.6%	
Гидроизомеризация гептана	Ni-MWW	13.1	0.5 МПа, H ₂ /C ₇ 19.6, 240°C	Конверсия 20.1%, селективность по <i>изо</i> -C ₇ 78.35%	[16]
	Ni-ИЦ-MWW/Р	13.1		Конверсия 15.6%, селективность по <i>изо</i> -C ₇ = 82.20%	
Гидрирование нафталина	Pt-ИЦ-MWW/Д	50	10% нафталина в <i>n</i> -декане, 5.0 МПа, 275°C, перемешивание 1000 об./мин	k 1.82 × 10 ⁻⁴ (с ⁻¹ Γ _{кат} ⁻¹)	[20]
Дегидрирование пропана	Ga-MWW	20	600°C, C ₃ H ₈ /CO ₂ 2.5/5.0, 0.1 МПа	Конверсия 20.6%, селективность по C ₃ H ₆ 64.1%	[22]
	Ga-ИЦ-MWW/Д	20		Конверсия 14.5–19.7%, селективность по C ₃ H ₆ 73.7–84.5%	
Дегидрирование изобутана	MWW	15	70°C, подача сырья 10 ⁻⁶ –10 ⁻⁴ (моль алкана г ⁻¹ с ⁻¹)	$k_{\text{крекинга}}$ 3.3 (моль (моль Н ⁺) ⁻¹ с ⁻¹ бар ⁻¹), $k_{\text{дегидрирования}}$ 2.9 (моль (моль Н ⁺) ⁻¹ с ⁻¹ бар ⁻¹)	[23]
	ИЦ-MWW/П	20		$k_{\text{крекинга}}$ 4.2 (моль (моль Н ⁺) ⁻¹ с ⁻¹ бар ⁻¹), $k_{\text{дегидрирования}}$ 4.2 (моль (моль Н ⁺) ⁻¹ с ⁻¹ бар ⁻¹)	
Олигомеризация этилена	Ni-MWW	14	4.0 МПа, 70–150°C, перемешивание 1000 об./мин	Съем 1.1–2.5 (Γ _{пр} /Γ _{кат} ч), селективность по C ₆ –C ₈ 17–18%	[24, 25]
	Ni-ИЦ-MWW/П	26		Съем 10–46 (Γ _{пр} /Γ _{кат} ч), селективность по C ₆ –C ₈ 14–40%	

Таблица 5. Окончание

Реакция	Цеолит	Si/Al	Условия	Показатели процесса	Литературный источник
Окисление гексена-1	Ti-MWW	44*	60°C, 0.1 МПа, H ₂ O ₂	Конверсия 26.2–58.7%, селективность по оксиду гексена 96–99.5%	[26, 27]
	Ti-ИЦ-MWW/C	49*		Конверсия 29.5%, селективность по оксиду гексена 99%	[26]
Окисление циклогексена	Ti-MWW	44*	60°C, 0.1 МПа, H ₂ O ₂	Конверсия 12.7%, селективность по оксиду циклогексена 62%	[26]
	Ti-ИЦ-MWW/C	49*		Конверсия 20.3%, селективность по оксиду циклогексена 71%	[26]
Эпоксидирование пропилена	Au-Ti-MWW	45–160*	200°C, 0.1 МПа, скорость подачи сырья 7000 см ³ /(ч Г _{кат})	Конверсия 0.6–2.1%, селективность 33.3–63.1%	[28]
	Au-Ti-ИЦ-MWW/П	30–94*		Конверсия 0.6–1.6%, селективность 41.4–94.5%	

* Si/Ti.

кую селективность образования продуктов более глубокого алкилирования [8, 12]. Аналогичные закономерности получили авторы [10], изучая процесс алкилирования бензола смесью алкенов состава C₃–C₄. Таким образом, благодаря оптимальной кислотности и иерархической структуре ИЦ-MWW являются более активными и селективными катализаторами синтеза кумола по сравнению с MWW [45].

Создание мезопор в MWW в алкилировании толуола метанолом приводит к увеличению селективности образования ксилолов и снижению селективности по триметилбензолам, при этом среди ксилолов существенно возрастает доля *o*-ксилола. В отличие от ИЦ-MWW/П, при алкилировании на MCM-22 образуется около 70% *n*-ксилолов из общего числа ксилолов, что объясняется тем, что образование *n*-изомера в основном осуществляется в 10-тичленных каналах и в 12-тичленных полостях, расположенных внутри кристалла MCM-22, в которых ограничено формирование *o*- и *m*-изомеров и полиалкилированных соединений [11]. При этом сравнение каталитических характеристик цеолитов MCM-22 и ИЦ-MWW/П показало, что конверсия толуола на ИЦ-MWW/П ниже, что авторы связывают с меньшим количеством кислотных центров в нем, вызванном блокированием кислотных центров на поверхности кремнийоксидными “мостиками”.

Как показано авторами [13], материал с иерархической структурой, полученный методом рекристаллизации, продемонстрировал высокую активность в реакции алкилирования фенола *трет*-бутанолом. При близкой конверсии фенола 94.0 и 93.3% для MWW и ИЦ-MWW/П, соответ-

ственно, селективность образования дизамещенного 2,4-ди *трет*-бутилфенола на них составила 30.6 и 53.9 мол. % соответственно, что связано со снятием диффузионных ограничений для больших органических молекул в пористой структуре ИЦ-MWW. В отличие от авторов работы [13], D. Meloni с соав. установили, что в реакции алкилирования фенола *трет*-бутанолом наличие мезопор в ИЦ-MWW, полученных пилларированием и деламинированием, не оказывает значительного влияния на каталитическую активность. Авторы считают, что это может быть вызвано изменением кислотных свойств образцов в процессе приготовления иерархических цеолитов [33].

Создание иерархической структуры в MWW влияет на время стабильной работы катализаторов. Увеличение времени стабильной работы деламинированного MWW в процессе жидкофазного алкилирования бензола пропиленом авторы [9] объясняют большей доступностью брэнстедовских кислотных центров. A. Corma с соавторами [47] установили, что MWW с иерархической структурой, полученный пилларированием, менее устойчив к дезактивации в алкилировании бензола пропиленом, что коррелирует с низким содержанием брэнстедовских кислотных центров в образце. В отличие от работы [47], в работе [11] ИЦ-MWW/П работал стабильно в течение времени проведения эксперимента. Авторы [33] отмечают, что ИЦ-MWW, полученные как пилларированием, так и деламинированием, устойчивы к дезактивации, в отличие от MCM-22, активность которого заметно снижается в алкилировании фенола *трет*-бутанолом с течением времени.

Процессы ацилирования. Каталитические свойства ИЦ-MWW, полученных десилилированием путем обработки цеолита MWW в растворе щелочи, изучали в ацилировании анизола [14] и фурана [15] уксусным ангидридом. Создание мезопор, снятие диффузионных ограничений, увеличение доступности к активным центрам и плотности кислотных центров привело к увеличению конверсии анизола более чем в 1.7 раза и скорости ацилирования фурана в 12.5 раз на ИЦ-MWW по сравнению с MWW.

Крекинг углеводов. ИЦ-MWW являются эффективными катализаторами крекинга крупных молекул. Исследование иерархических MWW в крекинге триизопрпилбензола [18, 19], *n*-декана [19], кумола [18], тетралина, декалина [21] и в гидрокрекинге легких фракций газойля [20] позволило установить влияние пористой структуры на активность катализатора. Процедура деламинирования увеличивает доступность кислотных центров для крупных молекул, но при этом уменьшается сила кислотных центров [47], что вызвано жесткими условиями, необходимыми для получения ИЦ-MWW/Д [41]. Поэтому активность ИЦ-MWW/Д в крекинге молекул небольшого размера, таких как *n*-декан [19] и кумол [18], которые могут свободно проходить сквозь десятичные каналы, но при этом для их превращения требуются сильные кислотные центры, ниже, чем у MWW. Сравнение активности микропористого и иерархического цеолита в реакции крекинга более крупных молекул, таких как триизопрпилбензол [18, 19], тетралин и декалин [21], показало, что создание мезопор значительно повышает активность катализатора, поскольку создание иерархической структуры повышает доступность активных центров и снимает диффузионные ограничения.

Изомеризация *n*-алканов. В работе [16] изучали влияние иерархической структуры бифункционального цеолита с нанесенным Ni на каталитические характеристики в реакции гидроизомеризации *n*-гептана. Сравнение каталитических и физико-химических характеристик показало, что целевые реакции изомеризации протекают в 10-членных каналах. Было выявлено, что на иерархических цеолитах образуются более разветвленные изомеры, чем на микропористых за счет наличия более крупных пор. Прохождение внутренних 10-членных каналов в цеолите занимает больше времени, чем время пребывания на внешних кислотных центрах, что могло бы привести к большему вкладу крекинга в побочные процессы. Однако количество продуктов крекинга практически не изменяется при сравнении

микропористых и иерархических цеолитов, что говорит о протекании реакции крекинга гептана на одинаковых кислотных центрах, расположенных на внешней поверхности материалов.

Процессы гидрирования и дегидрирования. Иерархические цеолиты активны в дегидрировании легких алканов [22, 23] и в гидрировании нафталина [20]. Влияние кислотности и пористости структуры MWW на дегидрирование пропана изучали в работе [22]. Катализаторы готовили путем нанесения Ga₂O₃ на MCM-22 и ИЦ-MWW/Д. Кислотные и пористые характеристики ИЦ-MWW/Д изменяли путем варьирования времени обработки ультразвуком от 1 до 4 ч. Более открытая структура, большая площадь удельной поверхности и более низкая концентрация сильных кислотных центров привели к тому, что Ga/ИЦ-MWW/Д оказался более стабильным и селективным по пропилену катализатором, чем Ga/MWW.

Олигомеризация этилена. Ni-содержащие MCM-22 и ИЦ-MWW/П были получены путем ионного обмена и изучены в реакции олигомеризации этилена. Ni-ИЦ-MWW/П проявил более высокую каталитическую активность и селективность по олефинам состава C₆-C₈, чем Ni-MCM-22, что авторы объясняют большей доступностью активных центров и меньшим содержанием кислотных центров в катализаторе с иерархической структурой. Увеличение содержания никеля и температуры реакции способствуют повышению активности катализатора и увеличению доли олигомеров состава C₆-C₈ в составе продуктов [24, 25].

Окисление алкенов. Иерархические титаносиликаты со структурой MWW активны в окислении гексена-1 и циклогексена в присутствии H₂O₂ [26, 27], модифицированные Au Ti-ИЦ-MWW – в эпоксидировании пропилена [28]. Внедрение силанольного димера в структуру титаносиликата позволяет получить более селективный (99 против 96%), но менее активный (конверсия 29.5 против 54.2%) в реакции окисления гексена-1 катализатор с иерархической структурой. Применение катализатора с иерархической структурой в реакции окисления циклогексена приводит к увеличению конверсии с 12.7 до 20.3% и селективности образования оксида циклогексена с 62 до 71%. Авторы [26] считают, что реакция окисления циклогексена протекает преимущественно на внешней поверхности на кислотных центрах, расположенных в больших полуполостях. Это связано с тем, что циклогексен испытывает затруднения при диффузии в узких синусоидальных каналах MWW, поскольку размер его молекулы равен 5.0 Å, что сопоставимо с

размерами 10-членных каналов MWW. Создание мезопор в MWW способствует облегчению доступа молекул субстрата к активным центрам, что приводит к увеличению активности ИЦ-MWW.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных по синтезу иерархических цеолитов структуры MWW показал, что методы пилларирования, деламинирования и рекристаллизации эффективны для создания системы мезопор в кристаллах MWW. При этом только использование рекристаллизации позволяет получать образцы с унимодальным распределением мезопор по размерам. Рекристаллизация также является наиболее простым и эффективным способом синтеза микро-мезопористых материалов. Анализ литературных данных по каталитическим свойствам иерархических цеолитов структуры MWW показал, что они являются перспективными катализаторами различных процессов нефтехимии. Это в большей степени относится к процессам алкилирования бензола олефинами, фенола *трет*-бутанолом, а также крекинга триизопропилбензола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0167).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Degnan T. F., Smith C. M., Venkat C. R. // *Applied Catalysis A: General*. 2001. V. 221. P. 283.
2. Perego C., Ingallina P. // *Green Chem*. 2004. V. 6. P. 274.
3. Corma A., Martinez-Soria V., Schnoefeld E. // *J. Catal.* 2000. V. 192. P. 163.
4. Xu L., Wu P. // *New J. of Chem*. 2016. V. 40. № 5. P. 3968.
5. Díaz U. // *ISRN Chem. Engineering*. 2012. V. 2012. P. 1.
6. Roth W.J., Gil B., Makowski W., Marszalek B., Eliasova P. // *Chem. Soc. Rev*. 2016. V. 45. P. 3400.
7. Roth W.J., Nachtigall P., Morris R.E., Cejka J. // *Chem. Rev*. 2014. V. 114. P. 4807.
8. Zhao F., Zhang Y., Geng S., Chen L., Wang W. // *Adv. Materials Research*. 2012. V. 549. P. 283.
9. Tempelman C. H. L., Portilla M.T., Martinez-Armero M.E., Mezari B., de Caluwe N.G.R., Martinez C., Hensen E.J.M. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. V. 220. P. 28.
10. Liu K., Xie S., Wei H., Li X., Liu S., Xu L. // *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 498. P. 288.
11. Dumitriu E., Fecheti I., Caullet P., Kessler H., Hulea V., Chelaru C., Hulea T., Bourdon X. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2002. V. 142. P. 951.
12. Aguilar J., Pergher S.B.C., Detoni C., Corma A., Melo F.V., Sastre E. // *Catalysis Today*. 2008. V. 133–135. P. 667.
13. Song K., Guan J., Wu S., Yang Y., Liu B., Kan Q. // *Catal. Lett*. 2008. V. 126. P. 333.
14. Wei H., Xie S., Gao N., Liu K., Liu X., Xin W., Li X., Liu S., Xu L. // *Applied Catalysis A: General*. 2015. V. 495. P. 152.
15. Aleixo R., Elvas-Leitao R., Martins F., Carvalho A.P., Brigas A., Martins A., Nunes N. // *Molecular Catalysis*. 2017. V. 434. P. 175.
16. Kollar M., Mihalyi R.M., Pal-Borbely G., Valyon J. // *Microporous Mesoporous Materials*. 2007. V. 99. P. 37.
17. Jung H.J., Park S.S., Shin C.-H., Park Y.-K., Hong S.B. // *J. Catal.* 2007. V. 245. P. 65.
18. Wang J., Tu X., Hua W., Yue Y., Gao Z. // *Microporous Mesoporous Materials*. 2011. V. 142. P. 82.
19. Corma A., Diaz U., Fornes V., Guil J.M., Martinez-Triguero J., Creighton E.J. // *J. Catal.* 2000. V. 191. P. 218.
20. Corma A., Martinez A., Martinez-Soria V. // *J. Catal.* 2001. V. 200. P. 259.
21. Corma A., Gonzalez-Alfaro V., Orchilles A.V. // *J. Catal.* 2001. V. 200. P. 34.
22. Wang J., Zhang F., Hua W., Yue Y., Gao Z. // *Catalysis Comm*. 2012. V. 18. P. 63.
23. Liu D., Bhan A., Tsapatsis M., Al Hashimi S. // *ACS Catal.* 2011. V. 1. P. 7.
24. Lallemand M., Rusu O.A., Dumitriu E., Finiels A., Fajula F., Hulea V. // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 338. P. 37.
25. Lallemand M., Rusu O.A., Dumitriu E., Finiels A., Fajula F., Hulea V. // *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges*. 2008. V. 174. P. 1139.
26. Xu H., Fu L., Jiang J.-G., He M., Wu P. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. V. 189. P. 41.
27. Zhao H., Yokoi T., Kondo J.N., Tatsumi T. // *Applied Catalysis A: General*. 2015. V. 503. P. 156.
28. Jin F., Wu Y., Liu S., Lin T.-H., Lee J.-F., Cheng S. // *Catalysis Today*. 2016. V. 264. P. 98.
29. Kresge C.T., Roth W.J. // *Patent US № 5266541*. 1993.
30. Kresge C.T., Roth W.J. // *Patent US № 5278115 USA*. 1994.
31. Corma A., Fornes V., Pergher S.B., Maesen Th.L.M., Buglass J.G. // *Nature*. 1998. V. 396. P. 353.
32. Meloni D., Dumitriu E., Monaci R., Solinas V. // *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges*. 2008. V. 174. P. 1111.
33. Díaz U., Fornes V., Corma A. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. V. 90. P. 73.
34. Roth W. J., Kresge C.T., Vartuli J.C., Leonowicz M.E., Fung A.S., McCullen S.B. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. V. 94. P. 301.

35. Roth W.J., Chlubna P., Kubu M., Vitvarova D. // *Catalysis Today*. 2013. V. 204. P. 8.
36. Maheshwari S., Jordan E., Kumar S., Bates F.S., Penn R.L., Shantz D.F., Tsapatsis M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 1507.
37. Inagaki S., Tatsumi T. // *Chem. Commun.* 2009. P. 2583.
38. Inagaki S., Imai H., Tsujiuchi S., Yakushiji H., Yokoi T., Tatsumi T. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. V. 142. P. 354.
39. Maheswari S., Martinez C., Portilla M.T., Llopis F.J., Corma A., Tsapatsis M. // *J. Catal.* 2010. V. 272. P. 298.
40. Ivanova I. I., Knyazeva E. E. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 3671.
41. Luo H. Y., Michaelis V.K., Hodges S., Griffin R.G., Roman-Leshkov Y. // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. P. 6320.
42. Margarit V. J., Martinez-Armero M.E., Navarro M.T., Martinez C., Corma A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 13724.
43. Juttu G. G., Lobo R. F. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. V. 40. P. 9.
44. Lee H.I., Park H.J., Park Y.-K., Hur J.Y., Jeon J.-K., Kim J.M. // *Catalysis Today*. 2008. V. 132. P. 68.
45. Xu L., Sun J. // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6. P. 1600441.
46. Corma A., Martinez-Soria V., Schnoefeld E. // *J. Catal.* 2000. V. 192. P. 163.
47. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. // *Nature*. 1992. V. 359. P. 710.