

Теоретическая и Экспериментальная Химия

Научный журнал ♦ Основан в апреле 1965 г. ♦ Выходит 1 раз в 2 месяца

ТОМ 51, № 6, 2015

УДК 544.723.21

Получение, физико-химические свойства и функциональные характеристики микромезопористых цеолитных материалов

Н. Д. Щербань, В. Г. Ильин

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: natalka112@bigmir.net

Проанализированы и обобщены имеющиеся в литературе сведения о способах получения, структуре, сорбционных свойствах и функциональных характеристиках микромезопористых цеолитных материалов, в том числе с иерархической пористостью. Отмечены особенности и показана перспективность использования мезопористых цеолитов в катализе, адсорбции, а также как матриц для создания других микромезопористых материалов. Рассмотрены возможные направления развития исследований в области физической химии цеолитов и микромезопористых цеолитных материалов.

Ключевые слова: микромезопористый материал, темплатирование, цеолитные зерна, золь-прекурсор, иерархичность, доступность кислотных центров.

Введение

Развитие химии цеолитов и молекулярных сит (МС) практически во все времена было связано с интересом к особенностям кристаллической и пористой структуры, адсорбционным свойствам и еще в более значительной мере с проблемами и запросами катализа как в области исследований, так и в области практического, в том числе промышленного, катализа, включая разработку новых эффективных катализаторов и процессов каталитического синтеза ценных продуктов, более всего процессов и продуктов нефтепереработки, нефтехимии и тонкого органического синтеза.

Это однозначно прослеживается, начиная с заглавных работ Рабо с сотр. в начале 60-х гг. прошлого

столетия [1], на протяжении более чем полувека до настоящего времени [2—4].

К наиболее важным из таких запросов — своеобразных импульсов со стороны катализа — следует отнести синтез устойчивого к декатионированию, а затем и ультрастабильного цеолита Y типа фожазита, темплатный синтез высококремнеземных цеолитов семейства пентасила и др., направленные на определенную функционализацию (кислотность, каталитическая активность), изменение катионного комплекса и состава каркаса, в том числе деалюминирование, десилицирование, изоморфное и неизоморфное введение в каркас некоторых элементов, более всего изоморфное включение фосфора и германия. Пожалуй, постоянными и настойчивыми

во все периоды исследований были поиски подходов и способов получения цеолитов с как можно большим размером микропор. Этапным можно считать успешное развитие с начала 1990-х исследований в области синтеза мезопористых молекулярных сит (ММС) различного состава и пространственной организации с использованием мицеллярных темплатов. Логичным продолжением и развитием этих работ в последние 5—7 лет и настоящее время представляются исследования в области создания микромезопористых цеолитов, в частности с так называемой иерархической пористостью. И в этом случае, наряду с проявившейся несостоятельностью (низкой эффективностью) ММС с нецеолитной структурой каркаса как катализаторов, действенным импульсом был запрос от катализа — актуальная потребность в реализации процессов каталитического превращения продуктов нефтепереработки с относительно большим размером молекул.

В настоящем обзоре предпринята попытка рассмотрения и анализа некоторых наиболее интересных и важных, как представляется авторам, результатов исследований именно в области синтеза и свойств микромезопористых цеолитов.

Микропористость цеолитов, отличающаяся предельно узким распределением пор по размерам (в зависимости от типа цеолитной структуры), совершенство кристаллической структуры, определенность вторичных строительных единиц (ВСЕ) различной сложности, включая полиэдры, а также регулярность кристаллографической локализации каркасообразующих элементов, компенсирующих катионов и реакционных центров различного типа являются основой размерно и химически избирательного молекулярно- и ионситового в целом сорбционного и каталитического действия. Однако отмеченный позитивный эффект, включая и формселективность, сочетается с относительно низкой скоростью диффузии молекул адсорбатов и реагентов к активным центрам (вплоть до недоступности), а также ад(де)сорбции исходных веществ и продуктов превращения в процессе каталитической реакции [5]. Диффузионные затруднения значительно снижают эффективность и стабильность действия, уменьшают время работы цеолитных катализаторов. Как следствие, микропористая природа цеолитов существенно ограничивает их использование в практически важных каталитических процессах с участием объемных молекул и вязких жидкостей, что необходимо при нефтепереработке, в нефтехимии, тонком органическом синтезе, фармацевтической промышленности и др. Вместе с тем пространственно упорядоченная и периодичная в нанометровом диапазоне, но аморфная структура однородно мезопористых молекулярных

сит (ММС) (размер пор от 2 до 10 нм и более, объем до $1 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность до $1200 \text{ м}^2/\text{г}$) сочетается с низкой гидролитической устойчивостью и кислотностью (в частности, с отсутствием сильных кислотных центров), что существенно ограничивает и в ряде случаев делает практически невозможным использование ММС в качестве катализаторов.

В последние годы, как уже было отмечено, внимание исследователей более всего привлекают вопросы и задачи, связанные с созданием микромезопористых материалов (используется также другая терминология — мезопористые и иерархические цеолиты), в которых в той или иной мере сочетаются свойства цеолитов и ММС [2, 3, 6—10]. Таким материалам свойственны повышенная доступность сорбционного пространства и активных центров молекулам реагентов и, как следствие, увеличение каталитической активности и производительности в реакциях, которые в традиционных цеолитах и ММС происходят со значительными стерическими или диффузионными ограничениями или не происходят вообще. Кроме того, наличие вторичной мезопористости расширяет возможности модифицирования — позволяет, в частности, вводить дополнительные каталитически активные фазы и осуществлять функционализацию органическими группами, что открывает новые области их применения.

В зависимости от происхождения дополнительной мезопористости и способа получения микромезопористые цеолитные адсорбенты можно разделить на три типа [11]: обладающие микропористостью и внутрикристаллической мезопористостью; агрегированные цеолитные материалы с вторичной мезопористостью, которая возникает вследствие агрегации кристаллитов и представляет собой по существу свободное пространство между ними; цеолитные композиты с окристаллизованной в результате цеолитизации поверхностью носителя.

Для генерирования вторичной пористости в цеолитных материалах предложены различные подходы и разработано несколько способов (табл. 1). Наиболее общим приемом является темплатирование с использованием органических веществ, преимущественно четвертичных аммониевых соединений. При этом различимы две основные группы способов получения — «деструктивные» и «конструктивные». Первые предполагают или постсинтетическую обработку цеолита с целью формирования мезопор в результате частичного растворения и удаления каркасных атомов (Al, Si, Ge и др.), образования объемных дефектов, или деляминирование слоистых цеолитов на первой стадии, в общем случае дефрагментацию исходных в той или иной мере структурно анизотропных цеолитов с последующим свиллингованием, пилларированием и

Таблица 1

Классификация микромезопористых цеолитов в соответствии с методами получения

Метод получения	Тип темплата	Суть метода
Жесткое темплатирование	Углеродные материалы, полимеры и др.	ГТО золь-прекурсоров цеолитов в присутствии жестких темплатов, которые удаляются после кристаллизации
Удаление каркасных атомов (десилицирование, деалюминирование)	Бестемплатный метод	Постсинтетическая обработка цеолитов в щелочной (десилицирование) или кислой и/или паровой (деалюминирование) среде, а также в присутствии темплатов
Битемплатный метод	Молекулярные и супрамолекулярные темплаты (симметричные аммонийные соединения, мицеллярные ПАВ, органосиланы, бифункциональные темплаты)	ГТО золь-прекурсоров цеолитов в присутствии молекулярных и супрамолекулярных или бифункциональных темплатов
Цеолитизация ММС	Молекулярные темплаты	Постсинтетическая ГТО кремнеземных или алюмосиликатных мезопористых материалов в присутствии молекулярных темплатов
Смешанные подходы: термопаровая конверсия (SAC) рекристаллизация и др.	Молекулярные темплаты Мицеллярные ПАВ	Постсинтетическая ГТО ММС в присутствии молекулярных темплатов в паровой фазе

сшивкой линкерами (например, продуктами гидролиза и поликонденсации TEOS) или темплатной сборкой силикатных, элементсиликатных слоев, фрагментов. При использовании способов второй группы структурообразование представляет собой по существу сборку первичных строительных элементов структуры, т. е. цеолитных прекурсоров, под воздействием двух типов различных темплатов — молекулярных и мицеллярных (или соответствующих бифункциональных темплатов) [5]. Кроме названных способов, следует отметить жесткое темплатирование в процессе цеолитообразования и цеолитизацию ММС, а также смешанные подходы: термообработку в паровой фазе (SAC), рекристаллизацию цеолитов.

Различные стратегии создания мезопор в цеолитных материалах можно представить обобщенной схемой (рис. 1), включающей введение в исходную РС вторичного жесткого темплата в форме твердых наночастиц или нановолокон; постсинтетическое удаление некоторых каркасообразующих элементов из предварительно полученных цеолитов; введение вторичного «мягкого» молекулярного, мицеллярного или бифункционального темплата с последующей гидротермальной обработкой (ГТО); формирование агрегатов наночастиц без вторичных темплатов и др. [2, 4, 5].

Предпочтительными, разумеется, представляются «конструктивные» темплатные способы синтеза микромезопористых цеолитных материалов, и этим способам в дальнейшем будет уделено основное внимание. Тем не менее в некоторых случаях, в том числе при крупномасштабном получении микромезопористых цеолитных материалов как основы ката-

лизаторов, более рациональными и менее затратными могут оказаться и другие способы. Поэтому некоторым из них также уделено внимание в представляемом обзоре.

Жесткое темплатирование

Методика синтеза мезопористых цеолитов с использованием жестких темплатов включает кристаллизацию цеолитов в ограниченном (замкнутом) реакционном пространстве [6] с использованием одного из двух типов темплатов: непористых наночастиц (шарики, гранулы, волокна) или нанопористых материалов (углеродные ММС и др.). В случае непористых наночастиц процесс цеолитообразования должен осуществляться таким образом, чтобы жесткий темплат включался в кристаллы и/или межкристаллитное пространство. При использовании нанопористых материалов образование цеолита происходит в порах жесткого темплата и, таким образом, по существу представляет собой матричную или экзотемплатную кристаллизацию. В том и другом случае следующей стадией является детемплатирование тем или иным способом (растворение, окисление) с учетом природы жесткого темплата. Чаще всего в качестве жестких темплатов используют углеродные материалы различных типов (наночастицы, аэрогели, нанотрубки и др.) [12]. Жесткое темплатирование углеродными материалами в последние годы получило развитие благодаря использованию однородно мезопористых, устойчивых [13] и недорогих [14, 15] углеродных матриц, а также возможности получения мезопористых цеолитов с кристаллитами различного размера и формы [16].



Рис. 1. Методы получения мезопористых цеолитов.

Для получения цеолита с использованием жесткого углеродного темплата на первой стадии проводят импрегнирование углеродной матрицы золев-прекурсором соответствующего цеолита. Затем этот композит подвергают гидротермальной обработке для инициирования роста цеолитных кристаллов. После образования цеолитной фазы углеродный темплат удаляют прокаливанием на воздухе, что приводит к образованию мезопор. В качестве жестких темплатов для таких целей используются различные углеродные структуры: агрегаты углеродных шариков (carbon black) [17], углеродные нанотрубки [18], нановолокна [19], аэрогели [20], карбонизированная сахароза [21] и углеродные молекулярные сита [22]. Использование различных углеродных темплатов обуславливает формирование мезопористых цеолитных материалов различных структурных типов, отличающихся размером и формой цеолитных наночастиц, — от строительных блоков до кристаллитов размером ~ 15 мкм.

Первый мезопористый цеолит MFI, полученный вышеописанным способом с применением углеродных наночастиц, представлял собой монокристаллы с однородными внутрикристаллическими мезопорами объемом более $1 \text{ см}^3/\text{г}$ [17]. Показано, что размер и форма внутрикристаллических мезопор определяется размером, формой и порядком соединения углеродных частиц в образующейся цеолитной структуре. Получаемые таким образом цеолиты проявляют повышенную каталитическую активность, а также селективность в реакции этилирования бензола, что связано с повышением доступности кислотных центров [23].

При изучении процесса образования цеолита ZSM-12 в присутствии углеродного темплата Carbon Black Pearls (размер частиц 15 нм, удельная поверхность $1500 \text{ м}^2/\text{г}$) показано, что кристаллизация

протекает намного медленнее, чем в обычных условиях синтеза (время кристаллизации увеличивается примерно в 2 раза) [24]. Можно предположить, что это связано с изменением состава РС вследствие адсорбционного связывания некоторых ее компонентов. Позднее подобным образом были получены и другие цеолиты: ZSM-5, ZSM-11, BEA, AlPO-5, AlPO-34. Синтезированные материалы характеризовались наличием мезопористости — объем мезопор до $1,00 \text{ см}^3/\text{г}$ (размер мезопор 5—50 нм, что в целом соизмеримо с размером введенных частиц), удельная поверхность мезопор до $400 \text{ м}^2/\text{г}$ [7]. В сравнении с традиционными цеолитами, полученными в отсутствие жестких темплатов, вышеописанные мезопористые материалы обладают несколько меньшим объемом микропор (возможно, в результате несовершенства кристаллической структуры) и меньшими размерами кристаллов (из-за ограничения их роста).

Методом 3D ТЭМ показано, что мезопористые цеолиты, полученные в присутствии углеродных нанотрубок или нановолокон как темплатов, обладают цилиндрическими мезопорами меньшей извилистости, чем их аналоги, синтезированные с использованием РС, содержащих сферические углеродные частицы [19]. Очевидно, это обусловлено тем, что зародышеобразование происходит в пространстве между углеродными частицами, а рост кристаллов цеолита осуществляется вокруг углеродной нанотрубки или нановолокна.

Для синтеза мезопористых цеолитов в качестве жестких темплатов, кроме углеродных, могут применяться также полимеры, которые после кристаллизации легко удаляются путем прокалывания материала на воздухе [7]. Главным недостатком в применении полимерных темплатов является то, что термическая стабильность используемого полимера, в частности температура его стеклования, ограни-

чивает температуру ГТО цеолита. Цеолиты, получаемые кристаллизацией в присутствии полимеров, в частности полистирольных сфер размером 526 нм, представляют собой высококристаллические макропористые материалы (размер пор 250 нм) [25]. Показано, что использование частиц полистирола (580 нм) в синтезе цеолита ZSM-5 приводит к образованию макропористой структуры (размер пор 300—500 нм), стенки каркаса которой построены нанокристаллами цеолита и аморфным алюмосиликатом, что приводит к снижению общей концентрации кислотных центров в сравнении с традиционным цеолитом [26].

Так называемый иерархический нанопористый цеолит BEA получен при использовании в качестве жесткого темплата ионообменной смолы [27]. Показано, что полученный материал является нанопористым (размер пор 10—40 нм), вследствие чего проявляет более высокую каталитическую активность в парофазной реакции алкилирования бензола изопропанолом с получением кумола, чем традиционный цеолит BEA.

Кроме применения углеродных и полимерных материалов, а также смол для получения мезопористых цеолитов, продемонстрировано использование неорганических соединений, в частности карбоната кальция [28], а также биологических веществ (растений, бактерий и др.) [29, 30].

В целом рассмотренный подход к синтезу мезопористых цеолитных материалов с использованием жесткого темплатирования рационален уже тем, что может быть использован при получении цеолитов любых типов и не требует специального исследования и разработки условий их синтеза. Вместе с тем его успешная реализация возможна только при использовании высокодисперсных темплатирующих веществ с нано- и субнаноразмерными частицами. Важным является также определенное (контролируемое) и в большинстве случаев, очевидно, однородное распределение наночастиц по размеру в зависимости от задачи: получения однородно или разнородно пористого сорбента. К важным характеристикам жестких темплатов, определяющим пористость мезопористых цеолитов, следует также отнести концентрацию, форму частиц и характер их распределения в РС. Очевидно, эти частицы должны контактировать друг с другом для того, чтобы в конечном материале образовалась единая открытая система пор. Однако существует некоторый предел, критерий, который заключается в том, чтобы не нарушить процесс и характер собственного структурообразования основного вещества. Следовательно, размеры межчастичного пространства должны быть больше параметров

элементарной ячейки цеолита и соизмеримы с размером кристаллитов, которые необходимо получить.

Не менее важным, но к настоящему времени недостаточно изученным представляется влияние природы жесткого темплата, химического и сорбционного взаимодействия с некоторыми компонентами цеолитообразующей РС. Очевидно, что в случае развитой поверхности и пористости наночастиц жесткого темплата и большом их количестве это может привести к существенному изменению состава РС и, как следствие, затруднить Цт-образование.

Необходимо отметить также определенное влияние способа и режима детемплатирования (экстракция различными растворителями и/или термообработка в соответствующей газовой среде в зависимости от природы, химической и термоустойчивости твердого темплата) на характер структуры и пористости образующегося материала. Детемплатирование в жестких условиях и средах, неадекватных отмеченным и некоторым другим характеристикам, может привести к деструкции продукта. Однако и мягкое детемплатирование следует рассматривать в определенной мере как процесс постсинтетического формирования и модифицирования мезопористых цеолитных материалов, учитывая характер взаимодействия с производными разложения темплатов и дефрагментацию выделяющимися газообразными продуктами, которые могут сопровождаться существенными изменениями еще незафиксированной пространственной организации и пористости вплоть до деструкции в некоторых случаях.

Изменение состава каркаса цеолитов

Эти подходы, способы также в основном были инициированы запросами катализа. В течение примерно 30 лет (с 1960-х гг.) они рассматривались и использовались как способы модифицирования цеолитов (изменение кислотно-основных и каталитических свойств в результате изменения состава каркаса) и только с 1990-х гг. — как способы получения мезопористых цеолитных материалов, в первую очередь и преимущественно как потенциальных катализаторов, а не сорбентов. В целом инициирование запросами практически важного катализа можно отнести к большинству исследований и разработок в области химии цеолитов.

Основное внимание в настоящем разделе сосредоточено на влиянии изменения химического состава каркаса на пористость цеолитов в процессах постсинтетической обработки — dealюминирования и десилицирования. В большинстве соответствующих исследований, как правило, различимы два уровня создания и назначения мезопористости: один из них — создание системы мезопор для уменьшения

диффузионных затруднений и повышения доступности каталитически активных центров в микропорах, являющихся своеобразными микрореакторами. Очевидно, что это предназначено для относительно небольших молекул реагентов, соизмеримых с размерами микропор или входами («окнами») в них. Второй уровень предполагает создание мезопор как основного сорбционного пространства и нанореакторов для превращения объемных молекул, для которых микропоры недоступны.

Следует отметить, что изменение состава каркаса удалением определенной доли каркасных атомов и другими подобными способами в определенном смысле, по крайней мере на первой стадии, представляется деструктивным. Однако особенностью и очевидным преимуществом такого подхода перед другими является информативность — возможность одновременно с изменением пористости выявлять и анализировать, а также регулировать влияние соотношения каркасообразующих элементов на реакционную способность цеолитов, а именно химическую природу поверхности, тип и концентрацию сорбционных и каталитически активных центров. Кроме того, преимуществом является относительная простота и доступность.

Деалюминирование цеолитов — один из наиболее детально разработанных и используемых на протяжении всего активного, начиная с 50-х гг. прошлого века (вслед за ионным обменом, изменением катионного комплекса), периода развития исследований в области химии цеолитов, способов их химического и структурного модифицирования. Хотя на начальном этапе, как уже отмечено, внимание преимущественно было сосредоточено на изменении кислотно-основных и каталитических свойств вследствие изменения состава каркаса.

Метод получения мезопористых цеолитов удалением каркасных атомов предполагает кислотную, паровую — деалюминирование [31—33] или щелочную — десилицирование [34—36] постсинтетическую обработку предварительно синтезированных цеолитов с целью формирования внутрикристаллических мезопор.

Деалюминирование приводит к образованию вакансий, создающих дополнительную пористость (обычно в мезодиапазоне), а также к частичному разрушению цеолитной структуры. Результатом деалюминирования является кристаллическая структура с дефектными областями, образованными мезоразмерными каналами (диаметр 5—100 нм) [6]. Согласно данным 3D ТЭМ, адсорбции азота и ртутной порозиметрии мезопоры в таких материалах в основном представляют собой отдельные пустоты в цеолитных кристаллах. Естественно, что изоли-

рованные поры не облегчают диффузию объемных молекул к кислотным центрам цеолита, поскольку они не являются взаимосвязанными и пересекающимися, и часть из них не имеет выхода на внешнюю поверхность [6, 7].

Первоначально деалюминирование использовалось для снижения концентрации сильных кислотных центров с целью уменьшения каталитической активности (для пассивации процесса коксообразования) [5, 37]. Удаление каркасных атомов алюминия приводит не только к изменению концентрации кислотных центров, но также к изменению характера («спектра») кислотности, так как внекаркасный Al, образующийся в процессе паровой обработки, является потенциальным кислотным центром Льюиса, что может быть использовано в определенных каталитических процессах [38].

Обработка водяным паром, кроме деалюминирования, сопровождается также и частичным десилицированием. Предложены механизмы этих процессов на примере цеолита типа шабазита [39], в основе которых предположения о том, что механизм деалюминирования включает следующие этапы: три стадии гидратации, инверсию конфигурации гидроксильной группы и адсорбцию воды, а механизм десилицирования — 4 стадии гидратации и инверсию. Отмечено, что в условиях паровой обработки энергетический барьер деалюминирования (190 кДж/моль) ниже, чем десилицирования (240 кДж/моль), что представляется естественным с учетом особенностей природы алюмосилоксановой связи и позволяет предположить, что десилицированию, как правило щелочному, преимущественно подвергаются чисто силоксановые элементы структуры цеолитов. Очевидно также, что десилицирование относительно низкокремнеземных цеолитов ($\text{Si/Al} \rightarrow 1$) должно быть затруднено и должно сопровождаться деструкцией.

Вместе с тем десилицирование цеолитов в щелочных растворах является более перспективным способом создания мезопористости, чем деалюминирование [11]. Показано [40], что образующиеся в результате десилицирования структуры характеризуются отсутствием пустот и пор с узкими входами и мезопоры имеют выход на внешнюю поверхность, вследствие чего доступны для объемных молекул реагентов.

На примере цеолита ZSM-5 показано, что для развития однородной мезопористости способом десилицирования мольное отношение $\text{Si/Al} < 25\text{—}50$ является оптимальным [41]. Использование цеолита с соотношением $\text{Si/Al} < 20$ усложняет локальное удаление каркасных атомов кремния вследствие относительно низкой растворимости цеолита в мягких щелочных средах. Применение же сильнощелочных растворов приводит к разрушению цеолита. Напро-

тив, для высококремнеземных цеолитов ($Si/Al > 50$) наблюдается чрезмерное неселективное растворение, что приводит к формированию больших мезопор и макропор.

Эффективным оказалось последовательное десилицирование-деалюминирование цеолита Y — образуется материал, обладающий бимезопористой структурой: поры диаметром 3 нм сформированы вследствие удаления каркасных атомов кремния, а большие поры диаметром ~27 нм образованы в результате деалюминирования при паровой и кислотной обработках [42—46]. Полученные мезопористые цеолиты предложены в качестве перспективных катализаторов гидрокрекинга тяжелых компонентов нефти.

С целью развития мезопористости и сохранения микропор (V_{micro} при обработке 0,2 М раствором NaOH сокращается примерно наполовину) при десилицировании гидроксид натрия был заменен органическими основаниями, в частности ТРАОН или ТВАОН для ZSM-5 [47], ТМАОН для ВЕА [48]. Наличие тетраалкиламмонийных катионов, в частности TPA^+ , наряду с гидроксидом натрия, позволяет регулировать размер мезопор, образующихся в процессе десилицирования (от 10 нм в отсутствие TPA^+ до 4 нм при отношении $\text{TPA}^+/\text{OH}^- 0,4$) [49]. Указанные тетраалкиламмонийные катионы сорбируются на внешней поверхности цеолита с образованием защитного слоя, который снижает растворение вещества цеолита, действуя как своеобразный замедлитель роста пор [49]. Представляется, что в этих условиях возможно также проявление темплатного эффекта.

Присутствие ПАВ, в частности цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ), в процессе десилицирования позволяет создавать в цеолитах однородную мезопористость [35, 50]. Очевидно, это обусловлено образованием и темплатирующим действием мицелл СТАВ и последующей сборкой мезоструктуры из продуктов частичного десилицирования цеолита. Несмотря на то что кислотные свойства полученных материалов, в сравнении с исходным цеолитом, практически не изменились, существенно повысилась их каталитическая активность в реакции жидкофазного крекинга высокоплотного полиэтилена вследствие снятия диффузионных затруднений в сформированной в результате использованной обработки системе наноразмерных (3—5 нм) каналов [51].

К некоторым комбинированным способам, включающим рассмотренные приемы, а также темплатирование, вернемся в следующем разделе настоящего обзора.

В целом представляется весьма эффективным сочетание десилицирования и темплатирования бла-

годаря расширению возможностей направленного химического структурного модифицирования цеолитов. Очевидно, что такой подход может быть использован и при деалюминировании.

Несколько общих замечаний, в том числе о некоторых естественных пределах применимости рассмотренных способов модифицирования цеолитов. Очевидно, что и кислотное деалюминирование, и десилицирование разрушительно для низкокремнеземных цеолитов. Деалюминирование во всех случаях сопровождается уменьшением концентрации кислотных, сорбционно и каталитически активных центров, поэтому избыточное деалюминирование, даже при сохранении кристаллической структуры, может быть нецелесообразным. Следует также учитывать, что вследствие различной кристаллографической локализации Al в решетке возможно неконтролируемое изменение характера кислотности — соотношения кислотных центров Бренстеда и Льюиса, а также распределения их по силе. Вероятно и существование оптимального для проявления кислотности и каталитической способности соотношения Si и Al для различных цеолитов, как это, например, показано для фожазита и морденита ($Si/Al \approx 10$) [52, 53]. Отмеченные ограничения в целом касаются и щелочного десилицирования: столь же разрушителен, очевидно, этот процесс для низкокремнеземных цеолитов и, как показали авторы работ [54—57], мало контролируем для высококремнеземных. С учетом, вероятно, обозначенной в работах [57, 58] для цеолита ZSM-5 наиболее предпочтительной области соотношений каркасообразующих элементов ($Si/Al = 25—50$) авторы [41] приписали каркасному алюминию роль пороопределяющего агента (PDA). Очевидно, однако, что предпочтительное для процессов десилицирования и деалюминирования соотношение каркасных элементов может быть различным для цеолитов разной структуры, и, кроме того, в каждом случае необходимо определенное соответствие химического состава, пористости и кислотности (в общем случае химической природы поверхности) цеолитов и особенностей предполагаемого сорбционного и/или катализируемого процесса, а потому и адекватные условия и степень деалюминирования или десилицирования.

В настоящее время в большинстве случаев трудно реализуемым представляется строго определенное («прицельное») дезэлементирование цеолитных каркасов, за исключением, пожалуй, тех случаев, когда каркасообразующий элемент занимает строго определенные кристаллографические позиции и преимущественно локализован в наименее гидролитически устойчивых вторичных структурных единицах, полиэдрах. Примером могут служить избирательно и преимущественно заселенные германием кубические

призмы $D4R$ в германосиликатных цеолитах типа UTL [59—61]. Однако в этом случае процесс дегерманирования сопровождается деляминированием и в целом представляется целесообразным только при последующей сборке (темплатирование, свеллингование, пилларирование) новых мезомезопористых, или так называемых иерархических пористых, цеолитов с определенными функциональными характеристиками (применительно к определенному практически важному нефтехимическому процессу — процессу тонкого органического синтеза), которые не могут быть достигнуты способом прямого (первичного) синтеза или другим путем. Это относится, представляется, и к другим подобным процессам получения цеолитных материалов, включающим стадию деляминирования, фрагментирования или в общем нанодиспергирования предварительно образованных в процессе довольно тонкого, сложного и затратного (из-за высокой стоимости темплатов) синтеза цеолитов. В целом соответствующий подход с использованием методики деляминирования экономически и этически более оправдан и целесообразен при использовании в качестве исходных природных цеолитов или, например, глинистых слоистых минералов и слюд (монтмориллонит, вермикулит и др.) и в настоящем обзоре не рассматривается.

Битемплатный синтез мезомезопористых материалов

Метод двойного темплатирования (битемплатный метод) для получения мезомезопористых цеолитных материалов предполагает использование двух типов темплатов — молекулярного (для образования цеолитной структуры) и мицеллярного (для формирования мезоструктуры). Последовательность темплатирования, т. е. введения в реакционную смесь молекулярного или мицеллярного темплатов, определяется тем, сборка каких частиц (кристаллических или мезоструктурных) происходит в присутствии ПАВ [62].

Одновременное введение в реакционную смесь молекулярного и мицеллярного темплатов в первых экспериментах по двойному темплатированию [63] привело к образованию не мезопористых цеолитов, а смесей цеолита и мезопористых материалов. Формирование смесей двух фаз вызвано различной структурообразующей активностью темплатов, в частности тем, что мицеллообразование происходит до начала цеолитообразования. С целью предотвращения раздельного образования цеолита и ММС в процессе битемплатного синтеза предложено последовательное двухстадийное структурообразование, предусматривающее формирование центров кристаллизации и вторичных строительных единиц цеолита на первой стадии с последующей их сборкой,

самоорганизацией и образованием мезоструктуры в присутствии мицелл на второй стадии [64, 65].

В результате ГТО золя-прекурсора цеолита Beta и мезопористого прекурсора МСМ-41 [66] или МСМ-48 [67] получены наноразмерные мезомезопористые композиты, содержащие наночастицы размером ~90 и 140 нм, а также 180 и 280 нм соответственно. Двухстадийной ГТО золя-прекурсора цеолита Beta в присутствии мицеллярного темплата СТАВ получены пространственно упорядоченные мезопористые алюмосиликаты кубической $Ia3d$ и гексагональной $P6mm$ симметрии [68]. Нет оснований утверждать, как это делают авторы, но можно предположить, что стенки полученных материалов содержат прекурсоры ВСЕ цеолита Beta. Эти материалы проявили повышенную в сравнении с Al-МСМ-41 и цеолитом каталитическую активность в реакции алкилирования фенола *трет*-бутиловым спиртом, а также селективность по 2,4-ди-*трет*-бутилфенолу [68].

Известный также способ темплатного синтеза иерархического (мезопористого) цеолита Y типа фожазита ($V_{\text{meso}} = 0,10\text{—}0,50 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{meso}} = 5\text{—}23 \text{ нм}$, $S_{\text{BET}} = 290\text{—}670 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0,20\text{—}0,70 \text{ см}^3/\text{г}$) в процессе самоорганизации каркасообразующих веществ (силикатных и алюмосиликатных ионов) в присутствии мицелл СТАВ в сорастворителе — *трет*-бутиловом спирте и солюбилизующей, по-видимому, добавки 1,3,5-триметилбензола [69].

Иерархические пористые цеолиты Beta и ZSM-5 (размер пор 5—40 нм) получены при использовании соответствующих молекулярных, а также наноразмерных катионных полимеров (полидиаллилдиметиламмоний хлорида и диметилдиаллиламмоний хлорида сополимера акриламида соответственно) [70]. Показана возможность регулирования параметров мезопористости таких материалов путем изменения количества использованных катионных полимеров.

Выращивание тонких покрытий кремнеземных ММС (в частности, МСМ-48) на готовом цеолите (коммерческий цеолит Y) приводит к образованию иерархических мезомезопористых алюмосиликатных композитов типа ядро/оболочка (мезопористое цеолитное ядро и мезопористая кремнеземная оболочка) [71]. Полученные материалы не являются физической смесью двух фаз, при этом, скорее всего, возможно частичное объединение микро- и мезопор в единую систему ($V_{\text{micro}} = 0,15\text{—}0,30 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{meso}} = 0,30\text{—}0,50 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{meso}} = 3\text{—}4 \text{ нм}$, $S_{\text{BET}} = 370\text{—}830 \text{ м}^2/\text{г}$).

Структурно-сорбционные характеристики мезомезопористых материалов, полученных на основе наночастиц золя-прекурсора ВЕА, определяются главным образом температурой (в пределах 100—140 °С) и длительностью (1—4 сут) ГТО золя-прекурсора цеолита и битемплатной смеси: молекулярный темп-

лат (ТЕАОН) + мицеллярный (СТАВ) [72]. Показано, что повышение температуры и увеличение длительности ГТО приводит к образованию частично кристаллических (степень кристаллизации $\sim 0,4$) мезопористых цеолитов ($V_{\text{meso}} = 0,30\text{—}0,57 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{meso}} \approx 5,6 \text{ нм}$, $S_{\text{BET}} = 460\text{—}645 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0,50\text{—}0,75 \text{ см}^3/\text{г}$), но упорядоченность их пространственной организации нарушается при детемплатировании. Проведение ГТО при относительно низкой температуре ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) приводит к повышению параметров текстуры ($V_{\text{meso}} = 0,53\text{—}0,67 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{meso}} \approx 1,8\text{—}2,4 \text{ нм}$, $V_s = 0,71\text{—}0,86 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{BET}} = 970\text{—}1330 \text{ м}^2/\text{г}$) и формированию пространственно упорядоченной мезоструктуры. Эти материалы рентгеноаморфны, однако содержат прекурсоры и, возможно, ВСЕ цеолита по результатам анализа ИК-спектров каркаса. Выяснено, что полученные мезопористые цеолиты, а также аморфные материалы проявляют кислотные свойства, сравнимые с таковыми цеолита ВЕА [72].

Разработана методика битемплатного синтеза на основе исходного золь-прекурсора цеолита ZSM-5 в присутствии молекулярного — тетрапропиламмоний гидроксида (ТРАОН) и мицеллярного — цетилтриметиламмоний бромида/хлорида (СТАВ, СТАСІ) темплатов, получены рентгеноаморфные и цеолит-содержащие микропористые алюмосиликаты (ММА), обладающие упорядоченной мезоструктурой МСМ-41, развитой мезопористостью ($V_{\text{meso}} = 0,66\text{—}0,87 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{meso}} = 760\text{—}1020 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{meso}} = 2,6\text{—}2,8 \text{ нм}$), небольшим объемом микропор, кислотными центрами Бренстеда и Льюиса средней силы [73]. Установлено, что концентрация кислотных центров средней силы полученных рентгеноаморфных ММА (50 мкмоль/г , по термопрограммированной десорбции аммиака) выше, чем в AlSi-MCM-41 (26 мкмоль/г), что, вероятно, связано с присутствием вторичных строительных единиц цеолита (пятичленных колец Si—O тетраэдров ZSM-5) в структуре ММА.

Интересным и перспективным является двойное темплатирование в кислых реакционных средах, когда синтезированный на первой стадии золь-прекурсор цеолита вносится не в щелочной раствор мицеллярного темплата, а в кислый. Кислая среда способна ингибировать рост цеолитных наночастиц, предотвращая таким образом образование отдельной цеолитной фазы.

Подтверждено существование (методами ^{27}Al MAS ЯМР и ИК-спектроскопии каркаса) протоцеолитных нанокластеров в кислых растворах ($\text{pH} \approx 2$) и возможность их включения в образующуюся в присутствии мицеллярного темплата мезоструктуру [74]. Это открывает возможность создания мезопористых цеолитов на основе различных мезоструктур, формирующихся в кислой среде (SBA-15, KIT-6, MCF и др.).

В результате самоорганизации триблоксополимера Pluronic P123 в качестве темплата и нанокластеров цеолита Y в кислой среде получены бимодальные, гидролитически стабильные микропористые алюмосиликаты [75]. Благодаря повышенной доступности пористой структуры и умеренной кислотности полученные материалы проявляют более высокую каталитическую активность в реакции крекинга тяжелых нефтяных фракций, чем Al-SBA-15 и промышленный катализатор на основе цеолита Y.

Битемплатным синтезом на основе зерен (наночастиц размером $0,1\text{—}1,0 \text{ мкм}$) силикалита-1 с использованием Pluronic P123 в качестве мицеллярного темплата в кислой реакционной среде получены иерархические микро/мезоразмерные кремнеземные сферы, обладающие пространственной упорядоченностью, высокими сорбционными параметрами (S_{BET} до $\sim 800 \text{ м}^2/\text{г}$, V_{total} до $0,85 \text{ см}^3/\text{г}$), а также гидрофобностью и высоким сродством к молекулам ароматических веществ [76].

Выращиванием МСМ-41 на частицах цеолита Y в кислой среде ($\text{pH} > 0$) получены композитные материалы типа ядро (цеолит Y)/оболочка (МСМ-41) [77]. Показано наличие ВСЕ цеолита Y даже в образцах, полученных в сильнокислой среде ($\text{pH} 0$). Использование добавки 1,3,5-триметилбензола в качестве солюбилизатора приводит к увеличению размера мезопор (от $2,6$ до $3,5 \text{ нм}$) и повышению степени пространственной упорядоченности материалов в мезодиапазоне.

NiMo-катализаторы, нанесенные на микропористые композиты на основе цеолита ВЕА и ММС KIT-6, благодаря наличию кислотных центров и доступному сорбционному пространству проявили высокую активность в реакции гидродесульфирования дибензотиофена [78]. Авторами работы [79] проведено детальное исследование влияния условий синтеза (соотношений $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, СТАВ/ SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, pH битемплатной реакционной смеси) на структуру микропористых материалов ВЕА/МСМ-48. Также показано, что полученный на их основе катализатор NiMo/ Al_2O_3 -ВЕА/МСМ-48 проявляет более высокую активность в реакции гидродесульфирования дизельного топлива в сравнении с традиционным промышленным катализатором NiMo/ Al_2O_3 .

На основе прекурсора силикалита-1 в отсутствие мицеллярного темплата при подкислении реакционной среды (для предотвращения роста цеолитных кристаллов) получены мезопористые материалы, обладающие высокими сорбционными характеристиками (S_{BET} до $600 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}$ до $1,35 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{пор}} = 5\text{—}15 \text{ нм}$) [80]. Композитные микропористые материалы получены также в результате ГТО золь-прекурсора цеолита Beta без добавления

Таблица 2

Тестирование каталитической способности микромезопористых цеолитов в реакции изомеризации вербенол оксида

Образец	Начальная скорость ммоль/(мин·г _{кат})	Конверсия через 60 мин, % мол. (через 180 мин, % мол.)	Селективность по диолу при 50 % (90 %) конверсии, %	Концентрация кислотных центров, ммоль/г	TOF, с ⁻¹
BEA	7,7	81 (100)	46 (46)	0,40	0,32
zf-120	25,9	100 (100)	16 (36)	0,26	1,64
zf-100	7,2	56 (99)	56 (56)	0,13	0,92

дополнительных структуронаправляющих агентов для генерирования мезопористости [81]. Авторами показано, что медленное охлаждение цеолитного золя-прекурсора и последующее подкисление (до pH ниже 0) на второй стадии ГТО приводит к образованию композита с более развитой мезопористостью и высоким содержанием алюминия, а также более обогащенного цеолитной фазой в целом.

Битемплатным способом на основе начальных продуктов кристаллизации цеолита BEA получены цеолитоподобные мезопористые пены ячеистой структуры [82]. Эти материалы имеют высокие текстурные ($S_{\text{ВЕТ}}$ до 690 м²/г, $V_{\text{пор}}$ до 1,5 см³/г, $D_{\text{пор}}$ = 21—23 нм) и кислотные (суммарная концентрация кислотных центров Бренстеда и Льюиса до 0,4 ммоль/г, максимум термодесорбции аммиака ~350 °С) характеристики и проявляют высокую каталитическую активность в реакции изомеризации вербенол оксида до соединения (3-метил-6-(про-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-диол) со структурой *n*-ментола, обладающего антипаркинсонной активностью. Наивысшей селективностью по целевому продукту в данной реакции характеризуется образец, обладающий «мягкой» кислотностью — невысокой концентрацией кислотных центров (0,13 ммоль/г по пиридину) и небольшим содержанием кислотных центров Бренстеда (0,05 ммоль/г) (табл. 2).

Анализ полученных результатов [82] свидетельствует о существенных отклонениях от аддитивности характеристик синтезированных образцов. Так, при сравнительно равномерном повышении степени кристалличности полученные значения кислотности (а именно концентрации кислотных центров) значительно превышают величины, рассчитанные при условии, что кислотные центры содержит только цеолитная фаза: для низкокristаллического образца zf-100 это отклонение является наиболее высоким (рис. 2, а). Каталитическая активность исследованных образцов, в частности величины TOF для полученных низкокristаллических образцов (табл. 2, рис. 2, б), оказались значительно выше, чем для обычного цеолита, что может свидетельствовать о том, что каталитически активные центры принадлежат не только

цеолитной фазе, но присущи и рентгеноаморфной фазе, содержащей, однако, ВСЕ цеолита, что, в свою очередь, указывает на цеолитоподобную структуру полученных образцов во всем их объеме. Учитывая полученные результаты, можно предположить, что наличие таких цеолитных прекурсоров, которые, вероятно, обладают высокой поверхностной энергией, вызывает увеличение концентрации кислотных центров, не соответствующее степени кристалличности, а также, как следствие, повышение каталитической активности таких образцов.

Результаты исследования синтеза в кислых средах и в присутствии солубилизата, а также существенные отклонения от аддитивности кислотных характеристик полученных образцов предполагают возможность контролируемого формирования мезопористых цеолитов с регулированием размеров цеолитных прекурсоров для использования как основы в практически важных каталитических процессах.

Одним из способов получения микромезопористых материалов является постсинтетическая обработка готового цеолита в щелочных растворах в присутствии мицеллярных темплатов [50, 83—88]. Предполагается, что перегруппировка кристаллов цеолита при участии мицеллярного темплата происходит согласно следующему механизму. Обработка исходного цеолита Y смесью мицеллярного темплата и гидроксида аммония приводит к разрыву силоксановых связей и пространственной перегруппировке кристаллов вокруг мицеллы ПАВ. При удалении темплата освобождается адсорбционное пространство мезопор [83].

Описанную методику предложено дополнить ступенчатой ГТО с промежуточным регулированием pH с целью повышения конденсации силикатных частиц, их переорганизации в упорядоченную мезопористую структуру и увеличения выхода материала до 100 % [89]. Рекристаллизация в щелочной среде в присутствии СТАВ включает 4 стадии: 1) разрыв Si—O—Si-связей цеолита под действием щелочи и ионный обмен H⁺ на Na⁺, сопровождающиеся образованием мезопор между кристаллитами и внутри кристаллитов цеолита; 2) ионный обмен Na⁺ на СТА⁺

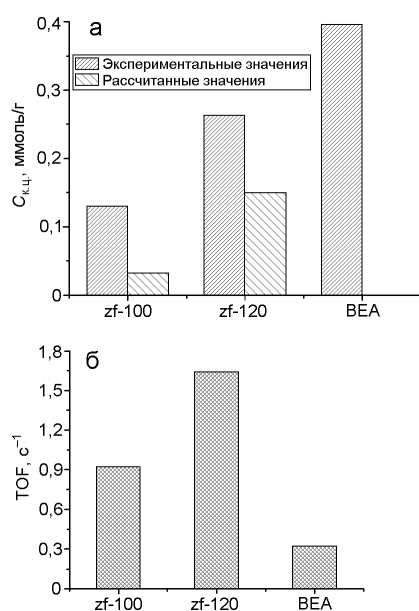


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных характеристик кислотности (а), а также TOF (б) образцов цеолитоподобных мезопористых пен.

и образование мицелл на поверхности и внутри кристаллитов; 3) конденсация кремнийкислородных фрагментов, образующихся в процессе десилилирования в околوميцеллярном пространстве; 4) формирование мезопористой фазы внутри и на поверхности кристаллитов. Регулированием степени рекристаллизации (путем варьирования концентрации щелочи) можно получить 3 типа мезопористых материалов: мезопористые цеолиты; мезопористые наноконкомпозиты; мезопористые материалы с цеолитными фрагментами в стенках мезопор [89]. Мезопористые материалы, полученные рекристаллизацией цеолитов, проявляют высокую каталитическую активность в реакциях превращения объемных молекул (изомеризация бутена-1, диспропорционирование кумола, гидроизомеризация *n*-алканов и др.) [90—92].

Интересный подход, который также можно отнести к двойному темплатированию, предусматривает сочетание действия двух темплатов (молекулярного и мицеллярного) в одной молекуле органосилана, содержащей гидрофильную головную часть, гидрофобный алкильный хвост и способную к гидролизу метоксисилильную группу [93]. Введение таких соединений (в частности, $[(CH_3O)SiC_3H_6N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]Cl$) вместо СТАВ в цеолитообразующие реакционные смеси (в частности, со структурой MFI) приводит к образованию мезопористых цеолитов с большой удельной поверхностью ($\sim 590 \text{ м}^2/\text{г}$) и большим объемом однородных мезопор (диаметр 2—20 нм в зависимости от

длины хвоста органосилана или температуры синтеза). Мезопоры в таких иерархических цеолитах имеют цилиндрическую форму и являются внутрикристаллическими [94].

Мезопористые цеолиты, полученные с использованием органосиланов, проявляют каталитическую активность и селективность в реакциях превращения объемных молекул (синтез жасминальдегида, везидрила, изомеризация 1,2,4-триметилбензола, крекинг кумола, эстерификация бензилового спирта гексановой кислотой, крекинг разветвленного полиэтилена), значительно превышающие таковые для обычного цеолита со структурой MFI и MMC типа Al-MCM-41 [93, 95, 96], а также характеризуются высокой устойчивостью к деактивированию благодаря незатрудненной диффузии прекурсоров кокса от каталитических центров по системе мезопор. Высокая концентрация силанольных групп на поверхности стенок мезопор позволяет их функционализировать органическими группами с целью получения гибридных органо-неорганических материалов [97, 98].

Предложенный подход получения мезопористых цеолитов был также развит в направлении использования силанизированных цеолитных зерен (полученных функционализацией цеолитных нанокластеров органосиланами) [99—101] и применен для синтеза иерархических цеолитов других типов (Y, BEA, LTA, SOD, TS-1) как эффективных катализаторов различных процессов (альдольная конденсация бензальдегида с *n*-бутиловым спиртом, алкилирование по Фриделю—Крафтсу, эпокси-дирование олефинов и др.) [99, 102, 103].

Представляется, что совершенствование описанного подхода привело к созданию новых бифункциональных темплатов на основе дичетвертичных аммонийных соединений состава $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ [104, 105], так называемых gemini-type surfactants, способных образовывать одновременно цеолитную и мезоструктуру. В таких темплатах диаммонийная головная группа действует как структуронаправляющий агент цеолитообразования (в частности, структуры MFI [104]), а формирование мезоструктуры происходит благодаря гидрофобному взаимодействию между длинноцепочечными хвостами темплата. Полученные материалы представляют собой довольно сложные мезоконструкции, состоящие из трехмерных сросшихся многослойных или однослойных нанолитов цеолита [106]. Синтезированные иерархические материалы проявляют повышенную каталитическую активность во многих реакциях с участием объемных молекул (конверсия метанола в газолин, крекинг разветвленного полиэтилена, конденсация 2-гидроксиацетофенона с бензальдегидом и

др.) в отличие от традиционных цеолитов благодаря повышению количества доступных кислотных центров вследствие существенного развития внешней поверхности нанолитов [104]. По существу в данном случае вполне допустимо отождествление внутренней поверхности мезопор и внешней поверхности наноцеолитных частиц. Следует отметить практически неограниченную возможность множественной вариации структуры, состава (в частности, соотношения каркасообразующих элементов различной валентности), пористости, морфологии при использовании бифункциональных темплатов. Очевидно, что в этих системах в наибольшей мере может проявляться роль баланса, локализации и распределения зарядов (*charge density matching*) в темплате (число четвертичных атомов азота, расстояние между ними — длина и тип алкильных мостиков, длина и тип, симметричность или асимметричность терминальных гидрофобных алкильных групп C_{16-22} — «хвостов»), в первичных (промежуточных) продуктах конденсации и в ВСЕ каркасообразующих веществ.

Постсинтетическое пилларирование многослойных темплатосодержащих нанолитов MFI приводит к образованию пилларированных цеолитных нанолитов [107].

Цеолитизация мезопористых молекулярных сит

Одним из подходов для получения мезопористых цеолитов является цеолитизация (кристаллизация) рентгеноаморфных пространственно упорядоченных силикатных и алюмосиликатных мезопористых молекулярных сит (ММС) в присутствии молекулярного темплата, используемого для формирования цеолитной структуры [108—113] (так называемый метод конверсии сухого геля).

Конверсия «сухого» геля (очевидна некоторая условность выделенного кавычками определения из-за неизбежного и естественного присутствия в той или иной мере адсорбированной и структурной воды) происходит практически в безводной среде (образцы ММС, пропитанные раствором молекулярного темплата (возможно, вместе с цеолитообразующими реагентами), предварительно подвергаются сушке, что сводит к минимуму долю растворенного кремнезема и в значительной мере уменьшает процессы массопереноса, в результате чего цеолитизации подвергается только внутренняя поверхность стенок каркаса и внешняя поверхность частиц мезопористого материала, а не весь каркас в целом). Однако частично цеолитизированные (структура MFI) материалы преимущественно являются композитами [108, 113, 114]. Даже применение микроволнового излучения, которое создает более мягкие условия для однородной нуклеации и последующего роста кристаллов в про-

цессе цеолитизации мезопористого кремнезема [115], приводит к образованию композитных мезопористых материалов. Вероятно, кратковременное микроволновое излучение усложняет равномерное формирование цеолитных зародышей на всей внутренней поверхности мезопор, вследствие чего цеолитизация ММС происходит только на отдельных, не соединенных между собой участках [116]. Можно предположить, что цеолитизация происходит на наиболее активных центрах (возможно, дефектах) поверхности мезопор в адсорбционном слое, который изначально не является совершенно однородным, как и сама поверхность. Особенностью является и то, что в этом процессе принимает участие поверхность ММС, причем это участие может быть довольно активным вследствие ее высокой реакционной способности — относительно низкой степени конденсации силикатных ионов, большой доли кремния в координационном окружении 2 и 3 атомов кислорода и высокой концентрации оксигидрильных группировок на поверхности.

С использованием метода конверсии сухого геля на основе кремнеземного ММС SBA-15, предварительно пропитанного водными растворами тетраалкиламмоний гидроксидов и высушенного до содержания воды 5 % мас., синтезированы мезопористые материалы, сочетающие свойства ММС и цеолитов — силикалита S-1 и ВЕА с темплатами ТРАОН или ТЕАОН соответственно [116]. Пористость полученных образцов представлена значительным объемом мезопор (до $0,65 \text{ см}^3/\text{г}$, размер около 12 нм), некоторой долей микропор ($0,1 \text{ см}^3/\text{г}$), а кислотность сравнима с обычным ВЕА.

Модифицирование и совершенствование метода цеолитизации ММС позволило привнести два подхода: транспорт паровой фазы (*vapour phase transport (VPT)*), когда происходит контакт сухого геля ММС с парами смеси воды и молекулярного темплата; конверсия в присутствии только водяного пара (паровая конверсия, *steam-assisted conversion (SAC)*), когда молекулярный темплат (нелетучий) содержится в геле [7, 117].

Общий подход к осуществлению цеолитизации ММС заключается в оптимизации взаимодействия между молекулярным темплатом и алюмосиликатными (силикатными) частицами с целью предотвращения разделения фаз (аморфной, мезоструктурной и кристаллической) во время роста кристаллов в условиях ГТО [118]. Уровень диспергируемости молекулярного темплата в геле и окклюзия во время ГТО оказывают влияние на фазовую чистоту и морфологию кристаллов цеолита, а также размер, форму и взаимосвязанность мезопор. С учетом относительно невысокой стоимости мезопористых материалов их цеолитизация представляет

интерес с точки зрения организации опытного и более крупномасштабного производства [118].

Термопаровой обработкой алюмосиликатного ксерогеля, содержащего молекулярный темплат (ТРА⁺) и темплат для формирования мезопор (триблоксополимер Pluronic F-127), синтезирован мезопористый цеолит ZSM-5 [119], который, благодаря иерархической микромезоструктуре с развитой внешней поверхностью (~280 м²/г против ~100 м²/г у обычного ZSM-5), проявляет высокую каталитическую активность в реакциях крекинга 1,3,5-триизопропилбензола и эстерификации бензильного спирта алифатическими кислотами, а также устойчив к закоксовыванию.

На примере термопаровой обработки титаносиликатного MCM-41 в присутствии ТРАОН показано, что использование исходных ММС с толстыми стенками (до 2,5 нм), присутствие титана(IV), внесение ТРА⁺ ионным обменом и низкая температура цеолитизации позволяют избежать разрушения мезопористой структуры и получить иерархические пористые композиты [120]. Псевдоморфной кристаллизацией в гидротермальных условиях в присутствии цетилтриметиламмоний тозилата и ТРА⁺ получены иерархические пористые титансодержащие силикаты, обладающие высокой удельной поверхностью (457 м²/г) и объемом пор (0,67 см³/г) [121]. Наличие прекурсоров титана необходимо, по мнению авторов, для формирования такой наноструктуры, что обусловлено не только его ингибирующим зарождение и рост кристаллических доменов MFI действием, но и его ролью в качестве связки при сборке цеолитных наноблоков.

Некоторые другие методики синтеза микромезопористых цеолитных материалов

В результате термопаровой кристаллизации прекурсоров ZSM-5 в присутствии глюкозы в качестве темплата получены образцы иерархического цеолита ZSM-5, пористость которых может варьироваться в зависимости от количества глюкозы ($V_{\text{пор}}$ от 0,18 до 0,23 см³/г, $S_{\text{ВЕТ}}$ от 107 до 305 м²/г) [15, 122]. Их каталитическая активность в реакции алкилирования фенола *трет*-бутанолом, благодаря отсутствию диффузионных ограничений, выше, чем обычного цеолита ZSM-5.

Добавление углеродных нанотрубок как временных ингибиторов кристаллизации в гель-прекурсор цеолита, подвергнутый предварительной термопаровой обработке, приводит к образованию иерархического ZSM-5, обладающего большим объемом межкристаллических мезопор (до 0,85 см³/г) [123]. Роль углеродных нанотрубок заключается не в создании межкристаллических мезопор после их

удаления, а в замедлении нуклеации, роста и агрегирования цеолитных нанокристаллов.

Термопаровой обработкой высококонцентрированных гелей-прекурсоров цеолита ВЕА без использования дополнительных структуронаправляющих агентов получены иерархические цеолиты, сочетающие развитую поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$ 630—750 м²/г), а также большие объемы как мезо- (до 0,9 см³/г), так и микропор (0,2 см³/г) [124]. Это обусловлено, как считают авторы, действием нескольких факторов: образованием большого числа индивидуальных цеолитных зародышей в исходном геле, их ростом и кристаллизацией на начальных стадиях термопаровой обработки, а также последующим агрегированием нанокристаллитов с формированием мезопористой структуры. Полученные материалы представляют собой иерархические макроскопические цеолитные агрегаты, построенные из кристаллических доменов цеолита ВЕА размером 20 нм [124].

Термообработка квазитвердых фаз (предварительно высушенных до низкого содержания воды — 1SiO₂ : 2,1H₂O) в отсутствие дополнительных темплатов приводит к образованию иерархических цеолитов Beta с ориентированными нанокристаллами, которые характеризуются развитой поверхностью и пористостью ($S_{\text{ВЕТ}}$ до 708 м²/г, $V_{\text{пор}}$ до 0,8 см³/г) и однородным распределением мезопор по размерам ($D_{\text{пор}}$ 9,7 нм) [125]. Полученные наноразмерные цеолиты проявляют более высокие каталитическую активность и время активного действия катализатора в реакции алкилирования бензола пропиленом, чем традиционный цеолит Beta.

В результате кристаллизации прекурсоров ZSM-5 в присутствии водяного пара получены иерархические микромезопористые алюмосиликаты, характеризующиеся большой удельной поверхностью (до 450 м²/г), упорядоченной мезоструктурой с диаметром пор ~10 нм, высокой гидролитической стабильностью и наличием сильных кислотных центров [126]. Полученные мезопористые материалы проявляют более высокую активность в реакции альдольной конденсации бензальдегида со спиртами, чем аморфные алюмосиликаты и объемный цеолит ZSM-5.

Превращением *in situ* углеродно-кремнеземных композитов, пропитанных молекулярным темплатом (ТРАОН), в присутствии водяного пара получены иерархические пористые цеолиты, обладающие большой удельной поверхностью (400—586 м²/г), объемом пор (0,54—1,26 см³/г) и бимодальным распределением пор по размерам (0,6 и 7—9 нм) [127]. Мезопористые стенки таких материалов состоят из нанокристаллов цеолита размером ~6 нм.

Наличие преимуществ и недостатков у каждого из описанных способов получения мезопористых цео-

литов очевидно, что указывает на актуальность и целесообразность дальнейших поисков и совершенствования способов создания мезомезопористых цеолитоподобных материалов.

Оценка степени иерархичности и доступности кислотных центров мезомезопористых материалов

С целью количественной оценки изменений в текстурных свойствах образцов, полученных в результате десилицирования, предложен так называемый коэффициент иерархичности (hierarchy factor (HF)) [49]. Предполагается, что каталитически активные центры находятся только в микропорах, а молекулы реагентов транспортируются к ним по системе мезопор. Очевидна условность и даже некоторая ошибочность исходного предположения, так как сорбционные, кислотные и каталитически активные центры находятся также на поверхности мезопор и на внешней поверхности кристаллитов, частиц цеолитов, поэтому следует с определенной долей критичности относиться к соответствующим расчетам и оценкам. Коэффициент иерархичности представляет собой произведение относительной микропористости ($V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$) и относительной поверхности мезопор ($S_{\text{meso}}/S_{\text{BET}}$). Высшие величины коэффициента иерархичности указывают на более высокую пористость образцов [7]. Коэффициент иерархичности для традиционных цеолитов равен примерно 0,1, для мезопористых систем <0,05. Цеолитные нанокристаллы и мезомезопористые материалы, полученные темплатированием, нанесены на графике ближе к центру ($\text{HF} > 0,15$), что свидетельствует о сравнительно высокой мере иерархичности. Таким образом, предложенное понятие коэффициента иерархичности позволяет количественно оценивать и сравнивать мезопористые цеолиты, полученные различными методами.

Позднее для количественной оценки иерархичности была предложена новая величина — индексированный коэффициент иерархичности (ИИФ), который рассчитывается по формуле $(V_{\text{micro}}/V_{\text{micro}}^{\text{max}}) \times (S_{\text{meso}}/S_{\text{meso}}^{\text{max}})$, где $V_{\text{micro}}^{\text{max}}$ равен максимальному объему микропор соответствующего цеолита; $S_{\text{meso}}^{\text{max}}$ — максимальная выявленная удельная поверхность мезопор среди исследуемых образцов [128]. Однако с целью определения уровня иерархичности получаемых мезопористых цеолитов более распространены расчеты коэффициента иерархичности (HF) [84, 119, 129—131].

С учетом отмеченного ранее вполне оправданного отождествления поверхности мезопор и внешней поверхности наноцеолитных частиц представляется, что для количественной оценки степени иерархич-

ности мезомезопористых материалов, получаемых различными методами, при расчете вклада мезопористости следует учитывать как удельную поверхность мезопор, так и внешнюю поверхность. Это связано с тем, что S_{BET} формально включает удельную поверхность мезопор, микропор и внешнюю поверхность. Пренебрежение этим обстоятельством в ряде случаев (наночастицы цеолитов, мезомезопористые материалы, полученные битемплатным синтезом, и др.) приводит к занижению коэффициента иерархичности аналогично тому, как учет только внешней поверхности (без учета S_{meso}) в случае развития этих двух типов пористости также занижает значение HF. Следовательно, можно предложить несколько модифицированную формулу для расчета коэффициента иерархичности: $\text{HF} = (V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}) \times ((S_{\text{meso}} + S_{\text{ext}})/S_{\text{BET}})$.

Доступность кислотных центров мезопористых цеолитов для молекул реагентов предложено также характеризовать соответствующим коэффициентом [132]. Указанный показатель рассчитывают на основе анализа ИК-спектров образцов, записанных после адсорбции нескольких замещенных алкилпиридинов с разным размером молекул. В качестве таких молекул-зондов использованы пиридин (0,57 нм), 2,6-лутидин (0,67 нм) и 2,4,6-коллидин (0,74 нм). Коэффициент доступности рассчитывается как отношение количества кислотных центров Бренстеда, определенного по замещенному алкилпиридину, к суммарному числу кислотных центров Бренстеда в исследуемом образце, определенному по пиридину (как молекуле, которая может адсорбироваться в том числе и на кислотном центре в микропоре). Коэффициент доступности увеличивается с ростом удельной поверхности мезопор [132]. Кроме указанных выше замещенных алкилпиридинов, в последнее время для оценки доступности кислотных центров применяется также 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин [8, 84, 133].

В начале настоящего раздела уже была отмечена необходимость в меру критичного и осторожного отношения к характеристике мезомезопористых сорбентов цеолитного типа с использованием так называемого коэффициента иерархичности. Более объективным и терминологически корректным (с учетом очевидной образности термина «иерархичность» и его производных к предмету исследования) представляется рассмотрение, анализ и оценка меры доступности сорбционных, кислотных и каталитически активных центров. Однако и в том, и другом случае следует учитывать, что недоступность активных центров, локализованных в микропорах для некоторых объемных молекул сорбатов, реагентов не исключает возможность их участия в сорбционных и каталитических процессах вследствие, в частности, пере-

дачи влияния по системе алюмосилоксановых и, естественно, других связей (распределение электронной плотности и эффективных зарядов) на действующие активные центры в мезопорах и на внешней поверхности нанокристаллитов, наночастиц.

Перспективы применения мезомезопористых материалов

В сравнении с традиционными цеолитами мезомезопористые материалы обладают существенно более развитой поверхностью и мезопористостью, что проявляется в практически незатрудненной диффузии и доступности активных сорбционных и реакционных центров для объемных молекул, в более высокой каталитической активности в различных, в том числе практически важных, процессах. Возможность варьирования в широких пределах состава, пористости, морфологии мезопористых цеолитов, а также их функционализации, в частности наночастицами металлов и др., расширяет возможности применения таких материалов в процессах адсорбции и катализа [9]. Так, например, в работах [96, 134—137] проведено сравнение каталитической активности мезопористых и традиционных цеолитов и показаны преимущества иерархических пористых цеолитных материалов в ряде каталитических процессов: алкилирование и ацилирование по Фриделю — Крафтсу, крекинг разветвленного полиэтилена и др.

Увеличение доступной реакционно-активной поверхности (поверхность мезопор плюс внешняя поверхность кристаллитов) мезомезопористых цеолитов способствует также продлению времени эффективной работы катализатора в реакции МТН — конверсии метанола в углеводороды [138, 139]. Этот фактор и снижение длины диффузионного пути (за счет взаимосоединения микро- и мезопор) предотвращают дезактивацию катализатора вследствие улучшения массопереноса прекурсоров кокса с микропор на внешнюю поверхность [8]. Подобное отмечено и для других реакций (в частности, ароматизации и изомеризации гексена-1) [140]. Отмечено существенное влияние совершенства мезоструктуры на продолжительность активной работы иерархических пористых цеолитных катализаторов в реакции конверсии метанола в углеводороды [141]. Большие времена жизни проявляют материалы, обладающие открытыми и сообщающимися мезопорами, в отличие от небольших бутылкообразных мезопор.

Отмеченные факторы обуславливают и высокую активность мезомезопористых цеолитов в реакции каталитического крекинга нефтяных фракций и конверсии природного газа, гидрокрекинга, риформинга и других процессов нефтепереработки [10, 118, 142]. В процессах каталитического крекинга такие мате-

риалы проявляют не только более высокую активность и стабильность действия катализаторов, чем традиционные мезопористые цеолиты, но и, что более важно, высокую селективность по целевым продуктам [8]. Катализаторы на основе мезомезопористых материалов, в частности HZSM-5/AlMCM-41, эффективны в процессе пиролиза вакуумного газойля (VGO) [143], позволяют получать продукты $C_3—C_5$ (сжиженный нефтяной газ) и средние дистилляты, в основном $C_6—C_{10}$ (газолин) и $C_{11}—C_{16}$ (дизель), тогда как результатом некаталитического процесса являются углеводороды $C_{17}—C_{43}$.

Мезопористые цеолиты могут успешно использоваться и во многих других реакциях, таких как перегруппировка Бекмана [144], каталитическое окисление летучих органических соединений (алкенов, кетонов и др.) [145], каталитическая циклодегидратация ксилозы до фурфурола [146], газофазная дегидратация глицерина [147], дегидратация метанола с получением диметилового эфира [148], разложение и восстановление N_2O монооксидом углерода (наноразмерный цеолит BEA, модифицированный железом) [149], олигомеризация α -метилстирола и октена-1 [150], реакции тонкого химического синтеза (реакции Дильса — Альдера, окисление по Байеру — Виллигеру, гидроксилкирование ароматических соединений, изомеризация и др.) [151, 152].

Целесообразно также использование мезомезопористых цеолитных материалов в качестве носителей в различных каталитических процессах: мезомезопористые BEA с нанесенными наночастицами палладия в реакциях гидрирования пирена [153] и нафталина [154], глубокого гидродесульфирования [155], ZSM-5 [156] и BEA [157] с нанесенными наночастицами рутения в синтезе Фишера — Тропша и др.

Перспективно также использование мезомезопористых цеолитов в процессах биокатализа, в частности как носителей энзимов липазы [158]. Адсорбция фермента и биокаталитическая активность мезомезопористых цеолитов повышаются с увеличением удельной поверхности мезопор. Функционализация поверхности носителя (путем силанизации или с использованием глутаральдегида как сшивающего агента) способствует иммобилизации фермента и предотвращает снижение его активности вследствие десорбции в водной среде [158].

Продемонстрирована также возможность использования мезомезопористых Cs-замещенных цеолитов в качестве эффективных основных катализаторов (газофазная альдольная конденсация пропаналя) [159].

Использование мезомезопористых и иерархических пористых цеолитов в качестве матриц позволяет получить соответствующие углеродные ма-

териалы (в результате пиролиза этанола), которые обладают высокими емкостными характеристиками и могут быть использованы в качестве элементов высокоскоростных электрических двухслойных конденсаторов [160].

Заключение

Проведенный анализ данных литературы и результатов собственных исследований, касающихся только некоторых вопросов и аспектов химии цеолитов и мезопористых молекулярных сит, свидетельствует, что, несмотря на значительное число работ и очевидные успехи, исследования условий синтеза, свойств, а также возможных областей и способов использования микромезопористых цеолитных материалов остаются актуальными и перспективными. Это в равной мере, представляется, относится как к научным исследованиям в области адсорбции и катализа, так и к прикладным разработкам, направленным на практическое использование в соответствующих технологических процессах, преимущественно тонкого органического синтеза и нефтехимии, благодаря широким возможностям модифицирования и функционализации варьированием структуры, пористости, размера и формы частиц, химической природы поверхности, в частности кислотности, сорбционных и каталитических свойств и др. Это позволит усовершенствовать и оптимизировать существующие и создать новые способы использования микромезопористых цеолитных материалов в традиционных областях (адсорбция, разделение, кислотный катализ) и в новых — основной катализ, биокатализ, матричный синтез.

В целом, несмотря на значительный объем, интенсивность и многообразие исследований, в области неизученного и малоизученного остается, на наш взгляд, ряд актуальных для развития химии молекулярных сит вопросов. В числе таковых стехиометрия исходных цеолит- и ММС-образующих реакционных смесей, относительная реакционная (структуронаправляющая) способность и темплатная специфичность различных четвертичных аммониевых соединений, используемых как в процессах монотемплатного, так и битемплатного синтеза (в том числе с использованием бифункциональных темплатов gemini-type surfactants), донуклеационные и промежуточные стадии и продукты структурообразования. В определенной мере это касается и процессов структурообразования и структурных превращений вещества в адсорбционном слое, в частности цеолитизации ММС. Актуальность исследований в названных направлениях обусловлена тем, что отмеченные факторы могут оказывать определяющее влияние на фазовую селективность структурообра-

зования, состав, изоморфное включение гетероэлементов и соотношение структурообразующих элементов, структуру (пространственную организацию и упорядоченность, кристаллическую структуру, пористость), химическую природу поверхности, в частности кислотность, сорбционные, каталитические и другие физико-химические свойства продуктов синтеза и структурообразования, а также соответствующие функциональные характеристики.

Литература

1. Flanigen E. M., Rabo J. A. Zeolite chemistry and catalysis. — Washington D. C. : ACS monograph, 1976. — N 171. — P. 80.
2. Moller K., Bein T. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — 42, N 9. — P. 3689—3707.
3. Verboekend D., Pérez-Ramírez J. // ChemSusChem. — 2014. — 7, N 3. — P. 753—764.
4. Perego C., Millini R. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — 42, N 9. — P. 3956—3976.
5. Chal R., Gérardin C., Bulut M. et al. // ChemCatChem. — 2011. — 3, N 1. — P. 67—81.
6. Na K., Choi M., Ryoo R. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2013. — 166. — P. 3—19.
7. Serrano D. P., Pizarro P. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — 42, N 9. — P. 4004—4035.
8. Le Hua Z., Zhou J., Shi J. L. // Chem. Commun. — 2011. — 47, N 38. — P. 10536—10547.
9. Chen L. H., Li X. Y., Rooke J. C. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — 22, N 34. — P. 17381—17403.
10. Zhu J., Meng X., Xiao F. // Front. Chem. Sci. and Eng. — 2013. — 7, N 2. — P. 233—248.
11. Lopez-Orozco S., Inayat A., Schwab A. et al. // Adv. Mater. — 2011. — 23, N 22/23. — P. 2602—2615.
12. Zhu K., Sun J., Zhang H. et al. // J. Natural Gas Chem. — 2012. — 21, N 3. — P. 215—232.
13. White R. J., Fischer A., Goebel C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2014. — 136. — P. 2715—2718.
14. Song Y., Hua Z., Zhu Y. et al. // Chem. Asian J. — 2012. — 7. — P. 2772—2776.
15. Nandan D., Saxena S. K., Viswanadham N. // J. Mater. Chem. A. — 2014. — 2, N 4. — P. 1054—1059.
16. Fan W., Snyder M. A., Kumar S. et al. // Nat. Mater. — 2008. — 7. — P. 984—991.
17. Jacobsen C. J. H., Madsen C., Houzvicka J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2000. — 122. — P. 7116—7117.
18. Boisen A., Schmidt I., Carlsson A. et al. // Chem. Commun. — 2003. — 8. — P. 958—959.
19. Janssen A. H., Schmidt I., Jacobsen C. J. H. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2003. — 65, N 1. — P. 59—75.
20. Yang Z., Xia Y., Mokaya R. // Adv. Mater. — 2005. — 17, N 23. — P. 2791—2792.
21. Kustova M., Egeblad K., Zhu K. et al. // Chem. Mater. — 2007. — 19. — P. 2915—2917.
22. Sakthivel A., Huang S. J., Chen W.-H. et al. // Ibid. — 2004. — 16, N 16. — P. 3168—3175.
23. Christensen C. H., Johannsen K., Schmidt I. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2003. — 125, N 44. — P. 13370—13371.

24. *Wei X., Smirniotis P. G.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2006. — **89**, N 1. — P. 170—178.
25. *Holland B. T., Abrams L., Stein A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1999. — **121**, N 17. — P. 4308—4309.
26. *Xu L., Wu Sh., Guan J. et al.* // *Catal. Commun.* — 2008. — **9**, N 6. — P. 1272—1276.
27. *Yin C., Wen G., Tian D. et al.* // *Synth. and React. Inorg., Met.-Org., and Nano-Met. Chem.* — 2014. — **44**, N 3. — P. 413—416.
28. *Zhu H., Liu Zh., Wang Y. et al.* // *Chem. Mater.* — 2008. — **20**, N 3. — P. 1134—1139.
29. *Valtchev V., Smaih M., Faust A. C. et al.* // *Stud. Surface Sci. and Catal.* — 2005. — **154**. — P. 588—592.
30. *Dong A., Wang Y., Tang Y. et al.* // *Adv. Mater.* — 2002. — **14**, N 12. — P. 926—929.
31. *Verboekend D., Mitchell S., Milina M. et al.* // *J. Phys. Chem.* — 2011. — **115**, N 29. — P. 14193—14203.
32. *Meunier F. C., Verboekend D., Gilson J.-P. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2012. — **148**, N 1. — P. 115—121.
33. *Gil B., Mokrzycki L., Sulikowski B. et al.* // *Catal. Today.* — 2010. — **152**, N 1. — P. 24—32.
34. *Bertrand-Drira C., Cheng X. W., Cacciaguerra T. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2015. — **213**. — P. 142—149.
35. *Yoo W. C., Zhang X., Tsapatsis M. et al.* // *Ibid.* — 2012. — **149**, N 1. — P. 147—157.
36. *Verboekend D., Pérez-Ramírez J.* // *Catal. Sci. and Technol.* — 2011. — **1**, N 6. — P. 879—890.
37. *Кутаев Л. Е., Букина З. М., Юценко В. В. и др.* // *Нефтехимия.* — 2006. — **46**, № 4. — С. 271—282.
38. *Van Bokhoven J. A., Tromp M., Koningsberger D. C. et al.* // *J. Catal.* — 2001. — **202**, N 1. — P. 129—140.
39. *Malola S., Svelle S., Bleken F. L. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2012. — **51**, N 3. — P. 652—655.
40. *Groen J. C., Brouwer S., Peffer L. A. et al.* // *Part. and Part. Syst. Character.* — 2006. — **23**, N 1. — P. 101—106.
41. *Groen J. C., Jansen J. C., Moulijn J. A. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* — 2004. — **108**, N 35. — P. 13062—13065.
42. *De Jong K. P., Zečević J., Friedrich H. et al.* // *Angew. Chem.* — 2010. — **122**, N 52. — P. 10272—10276.
43. *Verboekend D., Vile G., Pérez-Ramírez J.* // *Adv. Func. Mater.* — 2012. — **22**, N 5. — P. 916—928.
44. *Бобонич Ф. М., Волошина Ю. Г., Соломаха В. Н.* // *Укр. хим. журн.* — 1991. — **57**, № 2. — С. 141—145.
45. *Бобонич Ф. М., Волошина Ю. Г., Соломаха В. Н.* // *Там же*, № 3. — С. 271—274.
46. *Бобонич Ф. М.* // *Докл. АН Украины.* — 1992. — № 2. — С. 126—130.
47. *Abello S., Bonilla A., Pérez-Ramírez J.* // *Appl. Catal. A.* — 2009. — **364**, N 1. — P. 191—198.
48. *Holm M. S., Hansen M. K., Christensen C. H.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2009. — **2009**, N 9. — P. 1194—1198.
49. *Pérez-Ramírez J., Verboekend D., Bonilla A. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* — 2009. — **19**. — P. 3972—3979.
50. *Chal R., Cacciaguerra T., van Donk S. et al.* // *Chem. Commun.* — 2010. — **46**, N 41. — P. 7840—7842.
51. *Su L., Liu L., Zhuang J. et al.* // *Catal. Lett.* — 2003. — **91**, N 3/4. — P. 155—167.
52. *Бобонич Ф. М., Еремченко А. М., Пионтковская М. А.* // *Теорет. и эксперим. химия.* — 1975. — **11**, № 2. — С. 265—267. — [Theor. Exp. Chem. — 1975. — **11**, N 2. — P. 221—228 (Engl. Transl.)].
53. *Бобонич Ф. М.* // *Там же.* — 2000. — **36**, № 2. — С. 126—131. — [Theor. Exp. Chem. — 2000. — **36**, N 2. — P. 117—123 (Engl. Transl.)].
54. *Ogura M., Shinomiya S. Y., Tateno J. et al.* // *Chem. Lett.* — 2000. — **29**, N 8. — P. 882—883.
55. *Groen J. C., Peffer L. A. A., Moulijn J. A. et al.* // *Colloids and Surfaces A.* — 2004. — **241**. — P. 53—58.
56. *Groen J. C., Peffer L. A. A., Moulijn J. A. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2004. — **69**, N 1. — P. 29—34.
57. *Groen J. C., Sano T., Moulijn J. A. et al.* // *J. Catal.* — 2007. — **251**, N 1. — P. 21—27.
58. *Groen J. C., Zhu W., Brouwer S. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2007. — **129**, N 2. — P. 355—360.
59. *Shamzhy M., Opanasenko M., Tian Y. et al.* // *Chem. Mater.* — 2014. — **26**, N 19. — P. 5789—5798.
60. *Burel L., Kasian N., Tuel A. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2014. — **53**, N 5. — P. 1360—1363.
61. *Verheyen E., Joos L., Van Havenberg K. et al.* // *Nature Mater.* — 2012. — **11**, N 12. — P. 1059—1064.
62. *Pérez-Ramírez J., Christensen C. H., Egeblad K. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2008. — **37**, N 11. — P. 2530—2542.
63. *Karlsson A., Stöcker M., Schmidt R.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 1999. — **27**, N 2. — P. 181—192.
64. *Zhang Z., Han Y., Xiao F.-S. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2001. — **123**, N 21. — P. 5014—5021.
65. *Liu Y., Zhang W. Z., Pinnavaia T. J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2001. — **40**, N 7. — P. 1255—1258.
66. *Prokešová P., Mintova S., Čejka J. et al.* // *Mater. Sci. Eng. C.* — 2003. — **23**, N 6. — P. 1001—1005.
67. *Prokešová P., Mintova S., Čejka J. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2003. — **64**, N 1. — P. 165—174.
68. *Huang J., Li G., Wu S. et al.* // *J. Mater. Chem.* — 2005. — **15**, N 10. — P. 1055—1060.
69. *Gu F. N., Wei F., Yang J. Y. et al.* // *Chem. Mater.* — 2010. — **22**, N 8. — P. 2442—2450.
70. *Wang L., Zhang Z., Yin C. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2010. — **131**, N 1. — P. 58—67.
71. *Enterría M., Suárez-García F., Martínez-Alonso A. et al.* // *J. Alloys and Comp.* — 2014. — **583**. — P. 60—69.
72. *Shcherban N., Barakov R., Yaremov P. et al.* // *J. Porous Mater.* — 2014. — **21**, N 3. — P. 355—363.
73. *Баракров Р. Ю., Щербань Н. Д., Яремов П. С. и др.* // *Теорет. и эксперим. химия* — 2013. — **49**, № 4. — С. 247—254. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 4. — P. 261—269 (Engl. Transl.)].
74. *Liu Y., Pinnavaia T. J.* // *Chem. Mater.* — 2002. — **14**, N 1. — P. 3—5.
75. *Tan Q., Fan Y., Liu H. et al.* // *AIChE Journal.* — 2008. — **54**, N 7. — P. 1850—1859.
76. *Dou B., Li J., Hu Q. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2010. — **133**, N 1. — P. 115—123.
77. *Wang Y., Cui D., Li Q.* // *Ibid.* — 2011. — **142**, N 2. — P. 503—510.
78. *Zhang D., Duan A., Zhao Z. et al.* // *J. Catal.* — 2010. — **274**, N 2. — P. 273—286.
79. *Duan A., Wang C., Zhao Z. et al.* // *J. Porous Mater.* — 2013. — **20**, N 5. — P. 1195—1204.
80. *Stevens W. J., Meynen V., Bruijn E. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2008. — **110**, N 1. — P. 77—85.

81. *Van Oers C. J., Stevens W. J., Bruijn E. et al.* // *Ibid.* — 2009. — **120**, N 1. — P. 29—34.
82. *Torozova A., Mäki-Arvela P., Shcherban N. D. et al.* // *Catalysis, Structure and Reactivity.* — 2015. — DOI 10.1080/2055074X.2015.1127003.
83. *García-Martínez J., Johnson M., Valla J. et al.* // *Catal. Sci. and Technol.* — 2012. — **2**, N 5. — P. 987—994.
84. *Ivanova I. I., Knyazeva E. E.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2013. — **42**, N 9. — P. 3671—3688.
85. *Ivanova I., Kuznetsov A. S., Yuschenko V. V. et al.* // *Pure Appl. Chem.* — 2004. — **76**, N 9. — P. 1647—1658.
86. *Wang S., Dou T., Li Y. et al.* // *Catal. Commun.* — 2005. — **6**, N 1. — P. 87—91.
87. *Ordonsky V. V., Murzin V. Y., Monakhova Y. V. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2007. — **105**, N 1. — P. 101—110.
88. *Ivanova I. I., Kasyanov I. A., Maerle A. A. et al.* // *Ibid.* — 2014. — **189**. — P. 163—172.
89. *Kasyanov I. A., Maerle A. A., Ivanova I. I. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* — 2014. — **2**, N 40. — P. 16978—16988.
90. *Khitev Y. P., Kolyagin Y. G., Ivanova I. I. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2011. — **146**, N 1. — P. 201—207.
91. *Ordonsky V. V., Ivanova I. I., Knyazeva E. E. et al.* // *J. Catal.* — 2012. — **295**. — P. 207—216.
92. *Konnov S. V., Ivanova I. I., Ponomareva O. A. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2012. — **164**. — P. 222—231.
93. *Choi M., Cho H. S., Srivastava R. et al.* // *Nat. Mater.* — 2006. — **5**, N 9. — P. 718—722.
94. *Cho K., Ryoo R., Asahina S. et al.* // *Solid State Sci.* — 2011. — **13**, N 4. — P. 750—756.
95. *Srivastava R., Choi M., Ryoo R.* // *Chem. Commun.* — 2006. — **43**. — P. 4489—4491.
96. *Shetti V. N., Kim J., Srivastava R. et al.* // *J. Catal.* — 2008. — **254**, N 2. — P. 296—303.
97. *Lee D. H., Choi M., Yu B. W. et al.* // *Chem. Commun.* — 2009. — **1**. — P. 74—76.
98. *Choi M., Lee D. H., Na K. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2009. — **48**, N 20. — P. 3673—3676.
99. *Serrano D. P., Sanz R., Pizarro P. et al.* // *Top. Catal.* — 2010. — **53**, N 19/20. — P. 1319—1329.
100. *Serrano D. P., Pinnavaia T. J., Aguado J. et al.* // *Catal. Today.* — 2014. — **227**. — P. 15—25.
101. *Serrano D. P., Escola J. M., Pizarro P.* // *Mesoporous zeolites: Preparation, characterization and applications.* — Weinheim : John Wiley & Sons, 2015.
102. *Liu B., Chen F., Zheng L. et al.* // *RSC Adv.* — 2013. — **3**, N 35. — P. 15075—15084.
103. *Kim J., Jo C., Lee S. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* — 2014. — **2**, N 30. — P. 11905—11912.
104. *Choi M., Na K., Kim J. et al.* // *Nature.* — 2009. — **461**, N 7261. — P. 246—249.
105. *Corma A.* // *Ibid.* — P. 182—183.
106. *Na K., Park W., Seo Y. et al.* // *Chem. Mater.* — 2011. — **23**, N 5. — P. 1273—1279.
107. *Na K., Choi M., Park W. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2010. — **132**, N 12. — P. 4169—4177.
108. *Verhoef M. J., Kooyman P. J., van der Waal J. C. et al.* // *Chem. Mater.* — 2001. — **13**, N 2. — P. 683—687.
109. *Egeblad K., Christensen Ch. H., Kustova M. et al.* // *Ibid.* — 2008. — **20**, N 3. — P. 946—960.
110. *Fang Y., Hu H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2006. — **128**, N 33. — P. 10636—10637.
111. *Habib S., Launay F., Springuel-Huet M. A. et al.* // *New J. Chem.* — 2006. — **30**, N 8. — P. 1163—1170.
112. *Wang J., Vinu A., Coppens M. O.* // *J. Mater. Chem.* — 2007. — **17**, N 40. — P. 4265—4273.
113. *Goergen S., Saada M. A., Soulard M. et al.* // *J. Porous Mater.* — 2009. — **17**, N 5. — P. 635—641.
114. *Huang Q., Vinh-Thang H., Malekian A. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2006. — **87**. — P. 224—234.
115. *Jang S. H., Ahn W. S.* // *J. Porous Mater.* — 2008. — **15**, N 1. — P. 93—99.
116. *Лысенко Н. Д., Ильин В. Г., Яремов П. С.* // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2011. — **47**, № 4. — С. 246—251. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — **47**, N 4. — P. 257—263 (Engl. Transl.)].
117. *Matsukata M., Ogura M., Osaki T. et al.* // *Top. Catal.* — 1999. — **9**, N 1/2. — P. 77—92.
118. *Li K., Valla J., Garcia-Martinez J.* // *ChemCatChem.* — 2014. — **6**, N 1. — P. 46—66.
119. *Zhou J., Hua Z., Liu Z. et al.* // *ACS Catal.* — 2011. — **1**, N 4. — P. 287—291.
120. *Chen H. L., Zhang K., Wang Y. M.* // *Mater. Res. Bull.* — 2012. — **47**, N 7. — P. 1774—1782.
121. *Xing J. L., Jiang S. H., Pang J. L. et al.* // *Mater. Charact.* — 2015. — **107**. — P. 161—166.
122. *Ma Y., Hu J., Jia L. et al.* // *Mater. Res. Bull.* — 2013. — **48**, N 5. — P. 1881—1884.
123. *Deng Z., Zhang Y., Zhu K. et al.* // *Mater. Lett.* — 2015. — **159**. — P. 466—469.
124. *Möller K., Yilmaz B., Jacobinas R. M. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2011. — **133**, N 14. — P. 5284—5295.
125. *Wang X., Li Y., Luo C. et al.* // *RSC Adv.* — 2013. — **3**, N 18. — P. 6295—6298.
126. *Zhou J., Hua Z., Shi J. et al.* // *Chem. A. Eur. J.* — 2009. — **15**, N 47. — P. 12949—12954.
127. *Xue C., Zhang F., Wu L. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2012. — **151**. — P. 495—500.
128. *Verboekend D., Vilé G., Pérez-Ramírez J.* // *Cryst. Growth and Des.* — 2012. — **12**, N 6. — P. 3123—3132.
129. *Xue Z., Ma J., Hao W. et al.* // *J. Mater. Chem.* — 2012. — **22**, N 6. — P. 2532—2538.
130. *Xue Z., Zhang T., Ma J. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2012. — **151**. — P. 271—276.
131. *Xue Z., Ma J., Zhang T. et al.* // *Mater. Lett.* — 2012. — **68**. — P. 1—3.
132. *Thibault-Starzyk F., Stan I., Abello S. et al.* // *J. Catal.* — 2009. — **264**, N 1. — P. 11—14.
133. *Holm M. S., Taarning E., Egeblad K. et al.* // *Catal. Today.* — 2011. — **168**, N 1. — P. 3—16.
134. *Na K., Jo C., Kim J. et al.* // *Science.* — 2011. — **333**, N 6040. — P. 328—332.
135. *Kim W., Kim J. C., Kim J. et al.* // *ACS Catal.* — 2013. — **3**, N 2. — P. 192—195.
136. *Shanbhag G. V., Choi M., Kim J. et al.* // *J. Catal.* — 2009. — **264**, N 1. — P. 88—92.
137. *Cho K., Cho H. S., De Menorval L. C. et al.* // *Chem. Mater.* — 2009. — **21**, N 23. — P. 5664—5673.
138. *Kim J., Choi M., Ryoo R.* // *J. Catal.* — 2010. — **269**, N 1. — P. 219—228.

139. Bjorgen M., Joensen F., Holm M. S. et al. // Appl. Catal. A. — 2008. — **345**, N 1. — P. 43—50.
140. Li Y., Liu S., Zhang Z. et al. // Ibid. — 2008. — **338**, N 1. — P. 100—113.
141. Milina M., Mitchell S., Crivelli P. et al. // Nature Commun. — 2014. — **5**. — P. 3922—3931.
142. Park D. H., Kim S. S., Wang H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2009. — **121**, N 41. — P. 7781—7784.
143. Coriolano A. C., Silva C. G., Costa M. J. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2013. — **172**. — P. 206—212.
144. Izumi Y., Ichihashi H., Shimazu Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 2007. — **80**, N 7. — P. 1280—1287.
145. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications / Eds. J. Cejka, A. Corma, S. Zones. — Weinheim : John Wiley & Sons, 2010.
146. Lima S., Antunes M. M., Fernandes A. et al. // Appl. Catal. A. — 2010. — **388**, N 1. — P. 141—148.
147. Possato L. G., Diniz R. N., Garetto T. et al. // J. Catal. — 2013. — **300**. — P. 102—112.
148. Li H., He S., Ma K. et al. // Appl. Catal. A. — 2013. — **450**. — P. 152—159.
149. Rutkowska M., Chmielarz L., Macina D. et al. // Appl. Catal. B. — 2014. — **146**. — P. 112—122.
150. Аглюллин М. Р., Григорьева Н. Г., Данилова И. Г. и др. // Кинетика и катализ. — 2015. — **56**, № 4. — С. 507—514.
151. De Vos D. E., Jacobs P. A. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2005. — **82**, N 3. — P. 293—304.
152. Ranu B. C., Chattopadhyay K. // Eco-friendly synthesis of fine chemicals. — Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2009.
153. Tang T., Yin C., Wang L. et al. // J. Catal. — 2007. — **249**, N 1. — P. 111—115.
154. Tang T., Yin C., Wang L. et al. // Ibid. — 2008. — **257**, N 1. — P. 125—133.
155. Sun Y. Y., Prins R. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2008. — **47**, N 44. — P. 8478—8481.
156. Kang J., Cheng K., Zhang L. et al. // Ibid. — 2011. — **123**, N 22. — P. 5306—5309.
157. Cheng K., Kang J., Huang S. et al. // ACS Catal. — 2012. — **2**, N 3. — P. 441—449.
158. Lima S., Antunes M. M., Fernandes A. et al. // Catal. Today. — 2011. — **168**, N 1. — P. 28—37.
159. Keller T. C., Isabetini S., Verboekend D. et al. // Chem. Sci. — 2014. — **5**, N 2. — P. 677—684.
160. Kim K., Choi M., Ryou R. // Carbon. — 2013. — **60**. — P. 175—185.

Поступила в редакцию 23 ноября 2015 г.

Одержання, фізико-хімічні властивості та функціональні характеристики мікрomezопористих цеолітних матеріалів

Н. Д. Щербань, В. Г. Ільїн

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: natalka112@bigmir.net

Проаналізовано та узагальнено наявні в літературі відомості про способи одержання, структуру, сорбційні властивості та функціональні характеристики мікрomezопористих цеолітних матеріалів, у тому числі з ієрархічною пористістю. Відмічено особливості та показано перспективність використання мезопористих цеолітів у каталізі, адсорбції, а також як матриць для створення інших мікрomezопористих матеріалів. Розглянуто можливі напрями розвитку досліджень у галузі фізичної хімії цеолітів та мікрomezопористих цеолітних матеріалів.

Ключові слова: мікрomezопористий матеріал, темплатування, цеолітні зерна, золь-прекурсор, ієрархічність, доступність кислотних центрів.

Synthesis, Physico-Chemical Properties and Functional Characteristics of Micromesoporous Zeolite Materials

N. D. Shcherban, V. G. Ilyin

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: natalka112@bigmir.net

The available literature data on the methods of synthesis, structure, sorption properties, and functional characteristics of micromesoporous zeolite materials, including with hierarchical porosity, we analyzed and summarized. The features were marked and the perspectivity of use of mesoporous zeolites in catalysis, adsorption, and also as matrices for creation of other micromesoporous materials was shown. Possible directions of development of researches in the field of physical chemistry of zeolites and micromesoporous zeolite materials were outlined.

Key words: micromesoporous material, templating, zeolite seeds, sol-precursor, hierarchy, availability of acid sites.