

УДК 544.2; 544.032

Влияние введения ионов V^{3+} или Al^{3+} в структуру Ti-, Sn- и Zr-содержащих иерархических цеолитов на концентрацию кислотных центров Льюиса и Бренстеда

М. Н. Курмач¹, П. С. Яремов¹, Н. А. Скорик^{2,3}, А. В. Швец¹

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: alexshvets@ukr.net

² ООО «НаноМедТех»
ул. Горького, 68, Киев 03150, Украина

³ Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
бульвар Академика Вернадского, 36, Киев 03680, Украина

Установлено, что в Ti-, Sn- и Zr-содержащих иерархических цеолитах структурных типов BEA и MTW присутствуют два вида кислотных центров Льюиса, сила которых увеличивается в ряду Ti-MTW < Zr-MTW ≤ Sn-MTW, а также слабые кислотные центры Бренстеда, образованные дефектными терминальными группами Sn—OH и Zr—OH. Введение ионов бора или алюминия в структуру Ti-, Sn- и Zr-силикатных цеолитов BEA и MTW приводит к появлению дополнительных кислотных центров Льюиса и Бренстеда.

Ключевые слова: иерархические цеолиты, кислотность, титаносиликаты, оловосиликаты, цирконийсиликаты, наноиглы, наночастицы.

Цеолиты широко применяются в гетерогенно-каталитических процессах нефтехимической промышленности и тонкого органического синтеза [1]. Однако в реакциях с участием крупных молекул (диаметром более 1 нм) наблюдается существенное снижение каталитической активности традиционных цеолитов [2], что обусловлено уменьшением числа центров, доступных для протекания реакции. Кроме того, в ряде высокотемпературных процессов наблюдается образование существенного количества кокса и деактивация цеолитного катализатора, к примеру в процессе превращения метанола в углеводороды [3].

Для преодоления диффузионных ограничений в цеолитных материалах предложены два концептуально разных подхода, а именно создание материалов с большим размером пор [4] или же с развитой внешней поверхностью [5]. Для обозначения последних в литературе часто используются термины «иерархически», «иерархически-пористые» цеолиты [5] (материалы с двумя или более уровнями пористости) или «микро-мезопористые» цеолитные материалы [6]. Для таких материалов за счет развитой

внешней поверхности достигается более высокое содержание каталитически активных центров, доступных для крупных молекул, в сравнении с традиционными цеолитами.

Для получения иерархических материалов предложено ряд методов, а именно: формирование дефектных мезопор при частичном деалюминировании или десицировании традиционных цеолитов [7], расслоение объемных слоистых материалов с дальнейшим их превращением в иерархические с упорядоченным или неупорядоченным размещением слоев [8], использование как дополнительных источников кремния гибридных органо-неорганических силанов [9], применение в качестве «жестких» шаблонов углеродных материалов [10] или специально сконструированных органических структуронаправляющих агентов [5, 11, 12].

Наиболее перспективным представляется использование в качестве структуронаправляющих агентов так называемых ПАВ-близнецов, содержащих заместители, формирующие в молекуле разделенные гидрофильные и гидрофобные участки [5]. Такие цеолитные катализаторы показывают более высокую

Структурно-сорбционные свойства иерархических цеолитов структурных типов MTW и BEA

Образец	$Si^{IV}E$, PC/EDX	$Si^{III}E$, PC/EDX	$S_{ВЕТ}$, m^2/g	$S_{ВН}$, m^2/g	V_{Σ} , cm^3/g	$V_{микро}$, cm^3/g	$V_{мезо}$, cm^3/g
Ti-MTW	40/23	—	300	185	0,41	0,08	0,33
Sn-MTW	100/145	—	260	135	0,43	0,08	0,35
Zr-MTW	80/102	—	275	93	0,41	0,09	0,32
BTi-BEA	35	7	535	170	0,53	0,15	0,37
Bsn-BEA	80	17	600	160	0,51	0,18	0,33
BZr-BEA	80	23	600	160	0,69	0,51	0,18
AlTi-BEA	80	23	815	600	0,75	0,08	0,83
Alsn-BEA	80	23	600	220	0,86	0,17	0,69
AlZr-BEA	80/17	23/24	635	220	1,03	0,17	1,20

Примечание. PC — соотношение $Si^{IV}E$ в реакционной смеси; EDX — соотношение в конечном образце, определенное методом энергодисперсионного анализа.

степень превращения в процессах с участием «крупных» молекул и существенно меньшее образование кокса в высокотемпературных процессах [5, 13].

Для оценки спектра кислотности цеолитных материалов существует ряд косвенных методов, базирующихся на адсорбции спектральных зондов с основными или амфотерными свойствами. В качестве таких зондов используют амины, аммиак, CO, ацетонитрил [14] и др. Подобные молекулы удовлетворяют ряду критериев, среди которых умеренная основность и наличие полос поглощения комплексов адсорбата с кислотными центрами цеолита, которые не перекрываются с собственными полосами поглощения исследуемого материала в ИК-спектрах [14].

Для исследования природы и концентрации кислотных центров цеолитов как спектральный зонд часто используется пиридин (Py). 2,6-Ди-*трет*-бутилпиридин (2,6-DTBPy) благодаря большому кинетическому диаметру используют в качестве молекулы-зонда для определения концентрации кислотных центров Бренстеда на внешней поверхности цеолита [15]. Кроме того, 2,6-DTBPy обладает более сильными основными свойствами в сравнении с пиридином, что позволяет детектировать более слабые кислотные центры Бренстеда, которые не обнаруживаются при адсорбции пиридина. В то же время часть кислотных центров Льюиса на внешней поверхности цеолитов недоступна для данной молекулы-зонда по стерическим причинам, что существенно затрудняет количественное определение их концентрации [16].

Целью настоящей работы являлось установление спектров кислотности Ti-, Sn- и Zr-содержащих цеолитов структурных типов MTW и BEA, а также выяснение влияния добавок элементов третьей группы (B, Al) на изменение концентрации и доступности кислотных центров.

Общая методика синтеза структуронаправляющих агентов приведена в работах [11, 12]. Цеолиты получали по методике, описанной в работе [12]. Темплат растворяли в водном растворе щелочи, последовательно добавляли источники гетероэлементов (для алюминия и титана — соответствующие изопророксиды, в случае бора — борную кислоту, олова — $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, циркония — $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), источник кремния (тетраэтоксифторосилан (ТЭОС)) и этиловый спирт.

Фазовый состав полученных материалов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра «D8 ADVANCE» («Bruker») с CuK_{α} -излучением в диапазоне углов $2\theta = 3^{\circ}—45^{\circ}$ с шагом $2\theta = 0,03^{\circ}$. Адсорбционные свойства материалов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К, используя анализатор пористых материалов «Soptomatic-1990». Параметры пористой структуры образцов ($V_{микро}$ и $S_{мезо}$ или $S_{ВН}$ (таблица)) определяли методом *t-plot* [17]. Микроструктуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на рабочих станциях «NVision 40» («Carl Zeiss») при ускоряющем напряжении 1—30 кВ с использованием детекторов вторичных и обратно-рассеянных электронов и «Mira3» («Tescan»), осна-

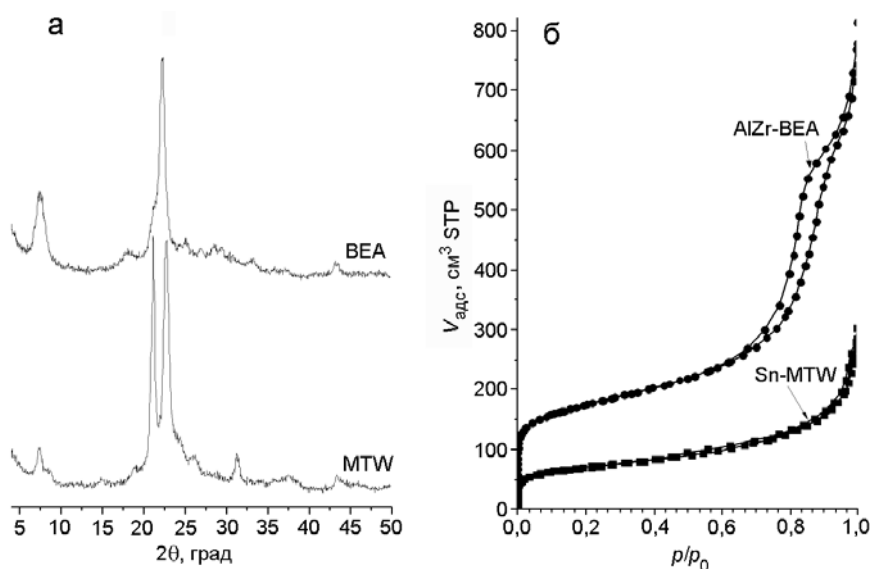


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и изотермы адсорбции азота (б) иерархических цеолитов структурного типа MTW и BEA.

щенной приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) Oxford X-max 80 mm², при ускоряющем напряжении 5—20 кВ. Съемку осуществляли без предварительного напыления проводящих материалов на поверхность образцов. Кислотные свойства исследовали методами ступенчатой десорбции пиридина и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина как спектральных зондов с ИК-спектроскопическим контролем («Spectrum One», «Perkin-Elmer») в диапазоне 1250—4000 см⁻¹ с точностью ±1 см⁻¹. Содержание кислотных центров рассчитывали по формуле, описанной в работе [18].

Иерархические Ti-, SnZr-, AlSn-, BSn-силикатные цеолиты со структурой MTW, а также VTi-, BSn-, BZr-, AlTi-, AlSn- и AlZr-силикатные цеолиты со структурой BEA получены с использованием в качестве структуронаправляющих агентов органических молекул состава C₁₆H₃₃—N(CH₃)₂—CH₂—*p*-(C₆H₄)—CH₂—N(пиперидин)—C₃H₆—N(пиперидин)—CH₂—*p*-(C₆H₄)—CH₂—N(CH₃)₂—C₁₆H₃₃ (далее (C16-N4(Pip)-C16)), C₁₆H₃₃—N(CH₃)₂—C₆H₁₂—N(CH₃)₂—CH₂—*p*-(C₆H₄)—CH₂—N(CH₃)₂—C₆H₁₂—C₁₆H₃₃ (C16-N4(Xy)-16) и C₁₆H₃₃—N(CH₃)₂—C₆H₁₂—N(CH₃)₂—CH₂—*p*-(C₆H₄)—CH₂—N(CH₃)₂—N(CH₃)₂—C₆H₁₂—N(CH₃)₂—CH₂—*p*-(C₆H₄)—CH₂—N(CH₃)₂—C₆H₁₂—C₁₆H₃₃ (C16-N6-16).

На рис. 1, а приведены типичные дифрактограммы исследованных иерархических цеолитов структурных типов MTW и BEA [19], содержащие характерные рефлексы, подтверждающие чистоту полученной цеолитной фазы. Анализ изотерм адсорбции (рис. 1, б) полученных образцов свидетельствует

о присутствии в них как микропор диаметром 0,8—0,9 нм (определенных методами *t-plot* и α -S), так и мезопор диаметром 10—15 нм (метод Saito—Foley). Наличие в структуре одновременно микропор и мезопор косвенно свидетельствует об иерархичности полученных образцов. Исследованные иерархические цеолиты характеризуются развитой внешней поверхностью или поверхностью мезопор (S_{ME} до 600 м²/г, определение методом *t-plot* [17]) и общей поверхностью (S_{BET} до 800 м²/г (таблица).

На рис. 2 приведены микрофотографии цеолитов структурных типов BEA и MTW. Кристаллы цеолитов структурного типа MTW представляют собой наноглы длиной 500—1000 нм и толщиной порядка 20 нм, агломерированные в «жгуты» до 100 нм в диаметре (рис. 2, а), или наночастицы диаметром ~30—40 нм, которые агломерированы в виде губок (рис. 2, б). Цеолиты структурного типа BEA представляют собой агломерированные в виде губок наночастицы размером ~20—30 нм (рис. 2, в).

ИК-спектры образцов после адсорбции и последующей десорбции пиридина при 150 °С приведены на рис. 3, а. Видно, что для цеолитов структурного типа MTW (за исключением BSn-MTW) в области 1400—1650 см⁻¹ присутствует несколько типов полос поглощения, отвечающих взаимодействию пиридина с кислотными центрами разных типов.

В области 1400—1650 см⁻¹ для цеолитов Ti-MTW, Sn-MTW и Zr-MTW наблюдается ряд полос поглощения пиридина, адсорбированного на поверхности цеолитов. В частности, для всех Ti-, Sn-, Zr-силикатных цеолитов структурного типа MTW наблюдалось наличие полосы поглощения при

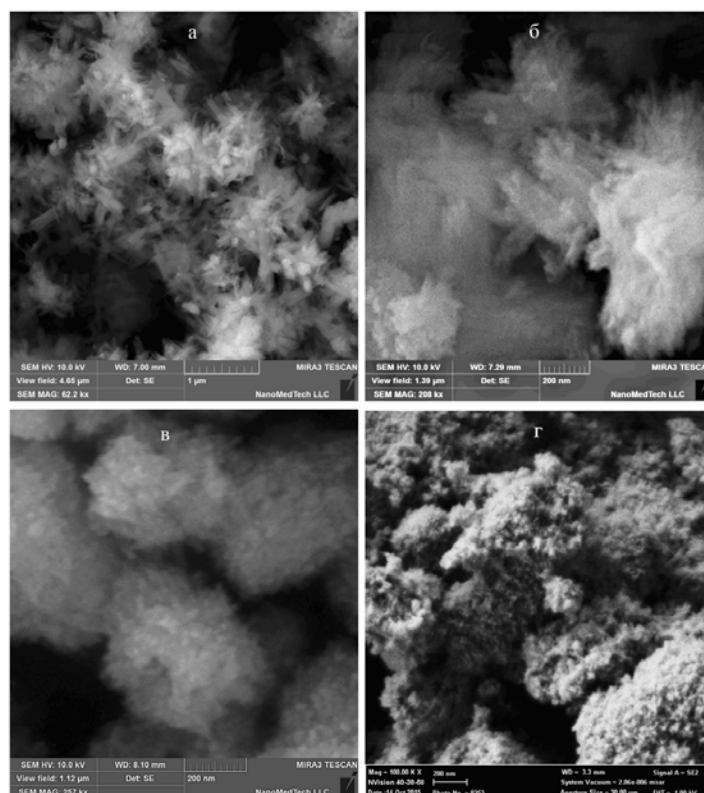


Рис. 2. Микрофотографии титан- (а), олово- (б), цирконийсодержащих (в) иерархических цеолитов структурного типа MTW и AlSn-BEA (г).

1470 см^{-1} . Данная полоса поглощения валентных колебаний C—N молекулы пиридина возникает при взаимодействии последнего с координационно-ненасыщенными неизолрованными четырехвалентными элементами [20]. Кроме полосы поглощения при 1470 см^{-1} , также наблюдаются слабые полосы поглощения в диапазоне $1447\text{—}1455\text{ см}^{-1}$, которые относят к валентным колебаниям C—N-связи Ru, координированного с изолированными кислотными центрами Льюиса [21]. Для цеолитов, содержащих в кристаллической решетке четырехвалентные элементы, наблюдаются некоторые различия в положении полос поглощения, например для Sn-MTW — при 1451 см^{-1} , для Zr-MTW — 1447 см^{-1} , а для Ti-MTW — 1455 см^{-1} , что согласуется с литературными данными. Общая концентрация кислотных центров Льюиса для таких образцов достигает 70 мкмоль/г (рис. 3, б).

Дополнительное введение в структуру цеолита бора(III) или алюминия(III) при соотношении Si/Al = 80 или Si/B = 80 не изменяет тип цеолитной структуры, однако существенно влияет на спектр кислотности цеолитов MTW. Полосы поглощения пиридина, взаимодействующего с силанольными группами ($1440\text{—}1446\text{ см}^{-1}$) [16], наблюдаются в образце AlSn-MTW (рис. 3, в), что может свиде-

тельствовать о наличии в таком материале существенного количества так называемых гидроксильных гнезд — дефектных гидроксильных групп, образующихся в месте вакансии T-атома. ИК-спектры AlE-MTW (где E — Ti, Sn или Zr) не содержат полос поглощения в диапазоне $1440\text{—}1446\text{ см}^{-1}$, что, видимо, связано с меньшим количеством дефектов в кристаллической решетке полученного цеолита, а также наличием незначительного количества силанольных групп. При этом в случае AlSn-MTW наблюдается появление полосы поглощения при 1546 см^{-1} , отвечающей так называемому протонированному пиридиновому комплексу, образованному при взаимодействии пиридина с протоном (т. е. кислотным центром Бренстеда). При этом общая концентрация кислотных центров для цеолитов структурного типа MTW достигает 50 мкмоль/г (рис. 3, б).

Увеличение содержания трехвалентного элемента (Si/Al или Si/B < 80) в реакционной смеси для синтеза цеолитов приводит к изменению направления кристаллизации в сторону образования цеолита BEA. Спектры цеолитов BEA с адсорбированным пиридином характеризуются наличием полос поглощения, которые отвечают присутствию кислотных центров Льюиса (1455 см^{-1} , 1461 см^{-1}), Бренстеда

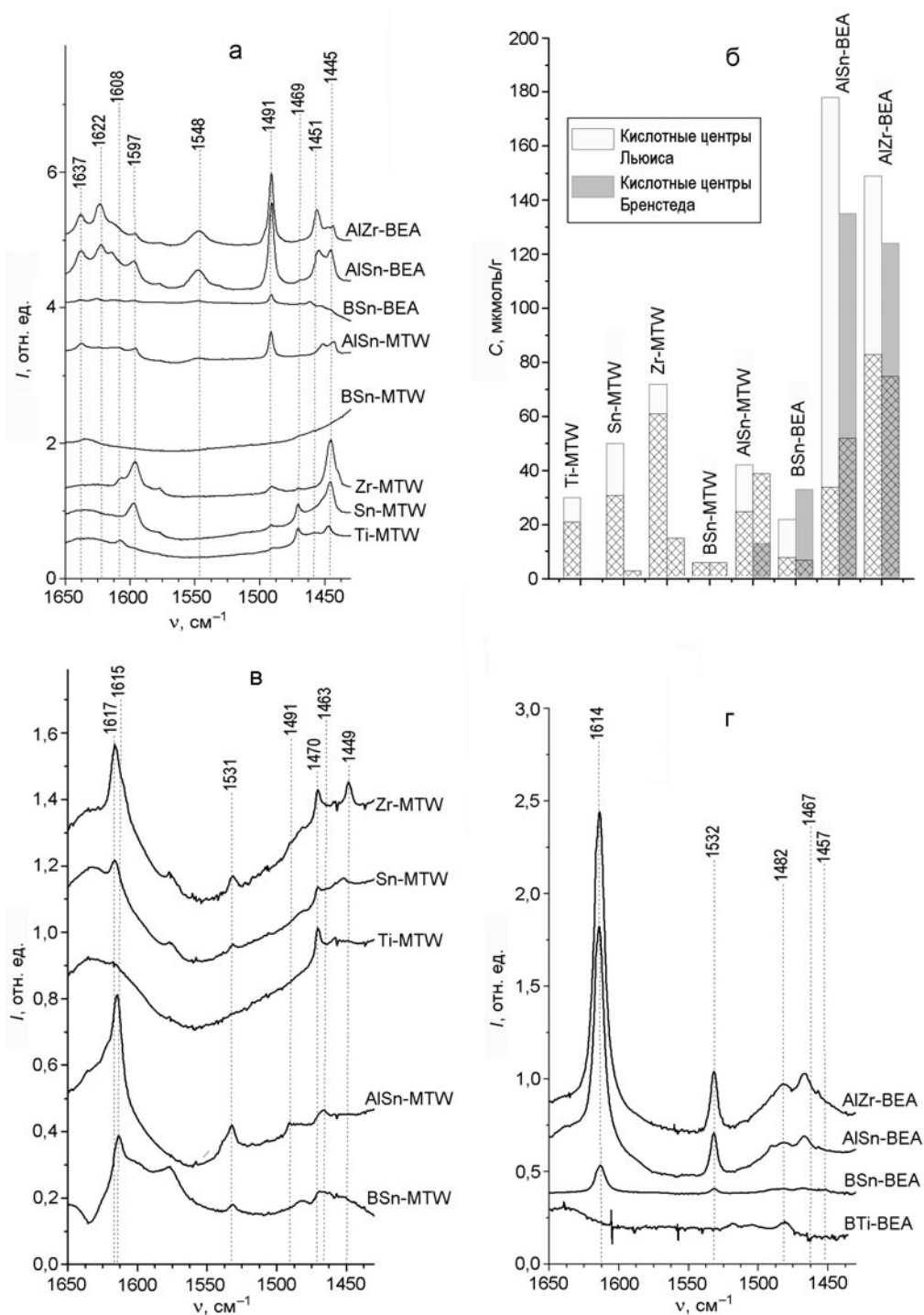


Рис. 3. ИК-спектры иерархически-пористых цеолитов после адсорбции и последующей десорбции пиридина (а) и 2,6-DTPУ (б), (с) и концентрация кислотных центров Бренстеда и Льюиса после десорбции молекул-зондов при 150 °С (б) (заштрихованная часть — концентрация, определенная по адсорбции 2,6-DTPУ).

(1548 cm^{-1}), а также наличию в исследованных образцах существенного количества силанольных групп (1445 cm^{-1}) (рис. 3, с).

В AlSn-BEA (рис. 3, а) следует отметить три полосы поглощения в области 1440—1472 cm^{-1} : при 1445 cm^{-1} (силанольные группы), 1454 cm^{-1} (льюисовские кислотные центры Al) и 1470 cm^{-1} . Разли-

чимая полоса поглощения для кислотных центров Льюиса Sn (1451 см^{-1}) не обнаруживается, что может свидетельствовать о незначительном содержании элемента в материале или ее перекрывании с полосой поглощения при 1454 см^{-1} , характерной для кислотных центров Льюиса, обусловленных наличием неполностью координированных ионов алюминия в цеолитной структуре. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае с неиерархическими алюмотитаносиликатными цеолитами структурного типа BEA [22]. При этом при относительно высоких концентрациях Al и Sn, Zr или Ti в структуре наблюдалось появление полос поглощения при 1447 , 1451 и 1456 см^{-1} , соответствующих образованию кислотных центров Льюиса, обусловленных наличием в решетке цеолитов четырехвалентных металлов. В случае борсодержащих цеолитов только при достаточно высокой концентрации Ti, Sn или Zr в реакционной смеси наблюдали полосы поглощения при 1447 , 1451 и 1456 см^{-1} . В данном случае это, возможно, связано с незначительной долей как Ti^{4+} , так и Sn^{4+} или Zr^{4+} в кристаллической решетке цеолита. Вероятно, дополнительное введение в реакционную смесь источников бора или алюминия приводит к увеличению концентрации кислотных центров, обусловленных наличием Sn^{4+} или Zr^{4+} в структуре. При этом положение полосы поглощения, отнесенной к пиридиновому иону, не зависит от природы присутствующих элементов, введенных в кристаллическую решетку. Общая концентрация кислотных центров варьируется в диапазоне от $30\text{—}60$ мкмоль/г для борэлементсиликатных образцов до $300\text{—}400$ мкмоль/г для алюмоэлементсиликатных образцов (рис. 3, б).

ИК-спектры цеолитов после адсорбции и десорбции 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина при $150\text{ }^\circ\text{C}$ приведены на рис. 3, в, г. Для образцов Ti-, Sn-, Zr-MTW (рис. 3, в), которые содержат преимущественно кислотные центры Льюиса, наблюдали появление полос поглощения при 1469 см^{-1} (Ti-, Sn-, Zr-MTW), 1458 см^{-1} (Ti-, Zr-MTW) и 1454 см^{-1} (Sn-MTW). Стоит отметить, что в случае Ti-MTW лишь для образца с морфологией наноигол наблюдали наличие полос поглощения в указанном диапазоне. В то же время для других иерархических титаносодержащих цеолитов с морфологией наночастиц и нанослоев (как и для Ti-MFI) полос поглощения в области $1445\text{—}1470\text{ см}^{-1}$ не наблюдали, что, вероятно, связано с недоступностью кислотных центров Льюиса из-за экранирующего эффекта объемных *трет*-бутильных групп в 2,6-DTBPy. В отличие от Ti-MTW для Sn- и Zr-содержащих цеолитов при адсорбции 2,6-DTBPy в указанной области наблюдали группу полос, которая исчезала из спектра после

вакуумирования образца при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$. Вместе с тем в отличие от Ti-MTW с морфологией наноигол, в котором присутствуют исключительно кислотные центры Льюиса, в спектрах Sn-MTW и Zr-MTW характерно наличие также полос поглощения при 1615 и 1531 см^{-1} , отвечающих образованию протонированного комплекса 2,6-DTBPy, обусловленному взаимодействием адсорбата с кислотными центрами Бренстеда. Следует отметить, что pK_a для Py и 2,6-DTBPy существенно различаются и составляют $5,6$ и $6,9$ соответственно [23, 24]. Очевидно, что в отличие от Py более сильное основание 2,6-DTBPy взаимодействует с терминальными группами Sn—OH и Zr—OH как со слабыми кислотными центрами Бренстеда. Возможность образования слабых кислотных центров Бренстеда в цеолитах Zr-BEA отмечена в работе [23].

Для цеолитов AlSn-MTW, BSn-MTW (рис. 3, б) интенсивность полос поглощения при 1615 и 1531 см^{-1} уменьшается при переходе от AlSn-MTW к BSn-MTW, что, очевидно, связано с уменьшением содержания трехвалентного элемента в кристаллической решетке полученного цеолита и, соответственно, концентрации кислотных центров Бренстеда. Для цеолитов AlSn-MTW и BSn-MTW характерно также наличие полосы поглощения при 1467 см^{-1} , которую относят к координированным молекулам 2,6-DTBPy на кислотных центрах Льюиса [15].

Для иерархических цеолитов типа MTW доступность кислотных центров, определяемая соотношением концентраций кислотных центров $C_{2,6\text{-DTBPy}}/C_{\text{Py}}$, варьируется в диапазоне $30\text{—}70\%$. Все исследуемые цеолиты структурного типа BEA характеризуются присутствием в ИК-спектрах полос поглощения при 1614 и 1531 см^{-1} , которые свидетельствуют о наличии кислотных центров Бренстеда, а также уширенных полос поглощения при $1468\text{—}1469\text{ см}^{-1}$, образующих гало, которое объясняют наличием кислотных центров Льюиса различной силы. При этом концентрация кислотных центров Бренстеда, определенная по адсорбции 2,6-DTBPy, убывает в ряду $AlZr\text{-BEA} > AlSn\text{-BEA} >> BZr\text{-BEA} > BSn\text{-BEA} > BTi\text{-BEA}$.

Таким образом, методом ИК фурье-спектроскопии с использованием пиридина и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина как спектральных зондов исследованы кислотные свойства Ti-, Sn- и Zr-содержащих иерархических цеолитов структурных типов BEA и MTW. Sn- и Zr-силикатные цеолиты структурного типа MTW характеризуются наличием кислотных центров Льюиса двух видов и слабых кислотных центров Бренстеда, образованных дефектными терминальными группами Sn—OH и Zr—OH. Сила

кислотних центрів Льюїса збільшується в ряду $Ti\text{-}MTW < Zr\text{-}MTW \leq Sn\text{-}MTW$. Введення в реакційну суміш невеликих кількостей бора або алюмінію приводить до появи додаткових кислотних центрів Льюїса і Бренстеда, а також збільшує концентрацію кислотних центрів, обумовлених наявністю Sn^{4+} або Zr^{4+} в структурі.

Література

1. Parlett C. M., Wilson K., Lee A. F. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — **42**. — P. 3876—3893.
2. Perez-Ramirez J., Christensen C., Egeblad K. et al. // Chemical Society reviews. — 2008. — **37**. — P. 2530—2542.
3. Guisnet M., Magnoux P. // Appl. Catal. — 1989. — **54**. — P. 1—27.
4. Shamzhy M. V., Shvets O. V., Opanasenko M. V. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**. — P. 15793—15803.
5. Choi M., Na K., Kim J. et al. // Nature. — 2009. — **461**. — P. 246—249.
6. Yang X. Y., Tian G., Chen L. H. et al. // Chem. Eur. J. — 2011. — **17**. — P. 14987—14995.
7. Holm M. S., Taarning E., Egeblad K., Christensen C. H. // Catal. Today. — 2011. — **168**. — P. 3—16.
8. Cambor M. A., Corma A., Diaz-Cabañas M.-J., Baerlocher C. // J. Phys. Chem. B. — 1998. — **102**. — P. 44—51.
9. Choi M., Cho H. S., Srivastava R. et al. // Nature Mater. — 2006. — **5**. — P. 718—723.
10. Chen H., Wydra J., Zhang X. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2011. — **133**. — P. 12390—2393.
11. Cho K., Na K., Kim J. et al. // Chem. Mater. — 2012. — **24**. — P. 2733—2738.
12. Курмач М. Н., Яремов П. С., Цырина В. В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 4. — С. 211—218. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 4. — P. 216—223 (Engl. Transl.)].
13. Kim J., Choi M., Ryoo R. // J. Catal. — 2010. — **269**. — P. 219—228.
14. Derouane E., Vedrine J. C., Pinto R. R. et al. // Catal. Rev. — 2013. — **55**. — P. 454—515.
15. Góra-Marek K., Tarach K., Choi M. // J. Phys. Chem. C. — 2014. — **118**. — P. 12266—12274.
16. Lin S., Shi L., Yu T. // J. Phys. Chem. C. — 2015. — **119**. — P. 1008—1015.
17. Gregg S. G., Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. — New York : Acad. press, 1982.
18. Emeis C. A. // J. Catal. — 1993. — **141**. — P. 347—354.
19. Kim W., Kim J.-C., Kim J. et al. // ACS Catal. — 2013. — **3**. — P. 192—195.
20. Li G., Fu W. H., Wang Y. M. // Catal. Commun. — 2015. — **62**. — P. 10—13.
21. Tang B., Dai W., Wu G. et al. // ACS Catal. — 2014. — **4**. — P. 2801—2810.
22. Niederer J. P. M., Hölderich W. F. // Appl. Catal. A. — 2002. — **229**. — P. 51—64.
23. Sushkevich V. L., Vimont A., Travert A. Ivanova I. I. // J. Phys. Chem. C. — 2015. — **119**. — P. 17633—17639.
24. Corma A., Fornés V., Forni L. et al. // J. Catal. — 1998. — **179**. — P. 451—458.

Поступила в редакцію 15 квітня 2016 г.
В остаточному варіанті 18 травня 2016 г.

Вплив введення іонів B^{3+} або Al^{3+} у структуру Ti -, Sn - і Zr -вмісних ієрархічних цеолітів на концентрацію кислотних центрів Льюїса і Бренстеда

М. М. Курмач¹, П. С. Яремов¹, Н. О. Скорик^{2,3}, О. В. Швець¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: alexshvets@ukr.net

² ТОВ «НаноМедТех» Україна
вул. Антоновича, 68, Київ 03150, Україна

³ Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульвар Академіка Вернадського, 36, Київ 03680, Україна

Встановлено, що у Ti -, Sn - і Zr -вмісних ієрархічних цеолітах структурних типів BEA та MTW присутні два види кислотних центрів Льюїса, сила яких збільшується у ряду $Ti\text{-}MTW < Zr\text{-}MTW \leq Sn\text{-}MTW$, а також слабкі кислотні центри Бренстеда, утворені дефектними термінальними групами $Sn\text{-}OH$ і $Zr\text{-}OH$. Введення іонів бору або алюмінію в структуру Ti -, Sn - і Zr -силікатних цеолітів BEA і MTW приводить до появи додаткових кислотних центрів Льюїса та Бренстеда.

Ключові слова: ієрархічні цеоліти, кислотність, титаносилікати, оловосилікати, цирконійсилікати, наноголки, наночастинки.

Effect of B^{3+} or Al^{3+} Ion Introduction in the Structure of Hierarchical Ti-, Sn-, Zr-Containing Zeolites on the Concentration of Lewis and Brønsted Acid Centres

M. M. Kurmach¹, P. S. Yaremov¹, M. O. Skoryk^{2,3}, O. V. Shvets¹

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: alexshvets@ukr.net

² «NanoMedTech» Ukraine
Vul. Antonovycha, 68, Kyiv 03150, Ukraine

³ G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics
Bulvar Akademika Vernadskoho, 36, Kyiv 03680, Ukraine

The presence of two types of Lewis acid centres, which strength was increased in range $Ti-MTW < Zr-MTW \leq Sn-MTW$, and of weak Brønsted acid centres formed by terminal $Sn-OH$ and $Zr-OH$ group in hierarchical Ti-, Sn-, Zr-containing zeolites of MTW and BEA topology was established. Introduction of Al or B ions into zeolite framework leads to appearance of additional amount of Lewis and Brønsted acid centres.

Key words: hierarchical zeolites, acidity, titanosilicates, stanosilicates, zirconosilicates, nanoneedles, nanoparticles.