

УДК 544.2; 544.032

Каталитические свойства иерархических цеолитов ZrAl-BEA в реакции получения 4-метоксибензил-1-метилпропилового эфира из анисового альдегида

М. Н. Курмач¹, Н. А. Попович¹, П. И. Кириенко¹,
П. С. Яремов¹, А. Е. Баранчиков², 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 Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
Ленинский просп., 31, Москва 119991, Российская Федерация

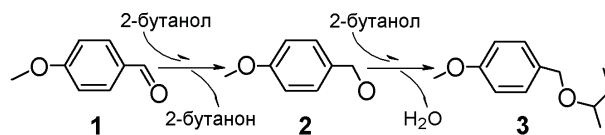
Показано, что увеличение размера и заряда гидрофильной части структуронаправляющих агентов ведет к повышению концентрации кислотных центров в алюмо-циркониево-силикатных цеолитах, обладающих иерархической пористостью, что способствует возрастанию их каталитической активности в реакции получения 4-метоксибензил-1-метилпропилового эфира из анисового альдегида и 2-бутанола по Меервейну — Понндорфу — Верлею.

Ключевые слова: иерархические цеолиты, ZrAl-BEA, структуронаправляющий агент, кислотные центры, реакция Меервейна — Понндорфа — Верлея, этерификация.

Разработка новых катализаторов для гетерогенно-каталитических процессов получения ценных органических соединений является важной задачей химического материаловедения и «зеленой» химии. Перспективными твердыми катализаторами ряда окислительно-восстановительных процессов тонкого органического синтеза, в частности селективного восстановления альдегидов и кетонов в соответствующие спирты по реакции Меервейна — Понндорфа — Верлея (МПВ), являются Zr-содержащие цеолиты и мезопористые молекулярные сита (ММС) [1—6].

При использовании микропористых цеолитных катализаторов удается достичь достаточно высоких значений конверсии, однако восстановление «объемных» субстратов МПВ протекает в меньшей степени вследствие недостаточной доступности для молекул реагентов значительной части активных центров, локализованных в микропорах [7]. В большинстве случаев Zr-содержащие катализаторы на основе ММС значительно уступают в активности цеолитам [8] вследствие трудности контроля гомогенного распределения циркония. Поэтому актуальной задачей является разработка катализаторов с развитой внешней поверхностью, сочетающих наличие цеолитной кристаллической структуры и развитой внешней поверхности, среди которых рассматривают, прежде всего, иерар-

хические цеолиты [9, 10]. В цеолитных материалах, одновременно содержащих изоморфно введенные трех- и четырехвалентные элементы, формируются активные центры для кислотно-основных и окислительно-восстановительных превращений. Такие бифункциональные цеолитные катализаторы могут быть использованы в процессе синтеза простых несимметричных эфиров, который включает две стадии: восстановление соответствующих альдегидов по реакции МПВ алифатическими спиртами и последующую этерификацию полученных спиртов [11—13].



Целью настоящей работы является установление влияния структуры темплата и концентрации каркасообразующих элементов (алюминия и циркония) в реакционной смеси на кислотные свойства ZrAl-содержащих иерархических цеолитов BEA и их каталитическую активность в процессе получения 4-метоксибензил-1-метилпропилового эфира из анисового альдегида и 2-бутанола.

Таблица 1

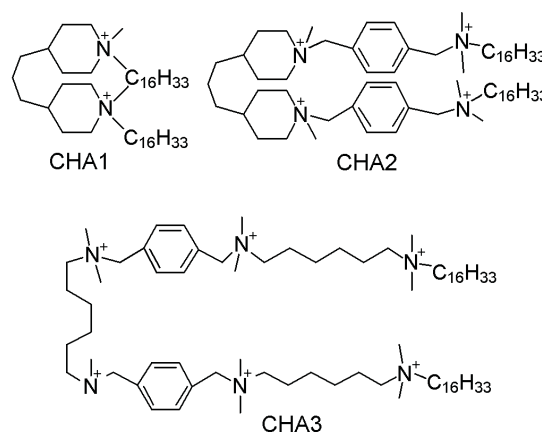
Состав и структурно-сорбционные характеристики исследуемых образцов

Обозначение образца	CHA	Si/Al		Si/Zr		$S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{\text{ВН}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	V_{Σ} , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
		PC	Образец	PC	Образец					
Zr-MTW6	3	—	—	75	180	100	20	0,13	0,10	0,03
ZrAl-BEA2-100/20	1	20	15	100	95	450	300	0,95	0,88	0,07
ZrAl-BEA2-75/20	1	20	10	75	104	485	415	0,77	0,75	0,02
ZrAl-BEA2-55/20	1	20	16	55	120	450	360	0,91	0,89	0,03
ZrAl-BEA4-120/23	2	23	21	120	167	773	370	1,23	1,07	0,16
ZrAl-BEA4-75/50	2	50	73	75	217	300	130	0,61	0,55	0,06
ZrAl-BEA4-75/23	2	23	20	75	71	600	261	1,21	1,08	0,13
ZrAl-BEA4-75/20	2	20	16	75	60	635	220	1,20	1,03	0,17
ZrAl-BEA4-55/23	2	23	19	55	73	685	285	1,24	1,08	0,16
ZrAl-BEA6-120/20	3	20	14	120	137	670	370	1,24	1,12	0,12
ZrAl-BEA6-75/20	3	20	16	75	97	585	185	0,90	0,74	0,16
ZrAl-BEA6-55/20	3	20	16	55	55	560	280	1,28	1,16	0,12

Экспериментальная часть

Синтез иерархических цеолитов проводили по модифицированной методике [14]. Структуронаправляющие агенты (CHA) растворяли в водном растворе щелочи, последовательно добавляя источник алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (в случае CHA1) или изопропоксид алюминия (в случае CHA2, CHA3)) и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, тетраэтоксисилан (ТЭОС), этиловый спирт. Состав реакционной смеси (PC) описывается мольным соотношением $23\text{SiO}_2 : (0,2-0,4)\text{ZrO}_2 : (0-1,3)\text{Al}_2\text{O}_3 : (6,1-6,6)\text{Na}_2\text{O} : 1,2\text{CHA} : 1706\text{H}_2\text{O} : 192\text{EtOH}$. Иерархические цеолиты получены с использованием CHA, синтезированных по методикам [14, 15]. Для перевода цеолитов в H-форму проводили обработку цеолита при 40°C 1 М раствором хлорида аммония в течение 1 сут.

Каждая из молекул использованных CHA содержит по 2 алкильных гидрофобных хвоста из 16 атомов углерода каждый и «гидрофильные» участки, включающие от 2 до 6 аммонийных групп, соединенные между собой «мостиками» (CHA1 содержит 2 четвертичных аммонийных группы, CHA2 — 4, CHA3 — 6). Химический анализ цеолитов проводили по методике [16]. Содержание кремния определяли гравиметрически после выщелачивания алюминия и циркония. Алюминий определяли комплексонометрически с использованием трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [17]. Цирконий определяли фотометрически с использованием в качестве индикатора арсеназо III [16].



Обозначения образцов (ZrAl-BEA x - y/z , где x — количество четвертичных аммонийных групп в молекуле CHA; y и z — мольное соотношение Si/Zr и Si/Al в PC соответственно) и результаты химического анализа полученных цеолитов приведены в табл. 1.

Фазовый состав синтезированных образцов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М с CuK_α -излучением в диапазоне углов $2\theta = 3^\circ-45^\circ$ с шагом $2\theta = 0,03^\circ$. Степень кристалличности оценивали по интегральной интенсивности рефлексов при $2\theta = 7,5^\circ$ и $22,5^\circ$. Морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на рабочей станции «NVision 40» («Carl Zeiss»), оснащенной приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Oxford X-max 80 мм^2 , при ускоряющих

напряжениях 1—30 кВ. Съемку осуществляли без предварительного напыления проводящих материалов на поверхность образцов. Методики исследования структурных характеристик образцов методом низкотемпературной адсорбции азота, а также кислотных характеристик методом ступенчатой десорбции пиридина (Py) как спектрального зонда с ИК-спектроскопическим контролем детально описаны в работах [14, 18]. Адсорбционные свойства материалов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К с использованием анализатора пористых материалов «Sorptomatic-1990». Параметры пористой структуры образцов ($V_{\text{микро}}$ и $S_{\text{мезо}}$ или $S_{\text{вн}}$) определяли методом *t-plot*.

Каталитическую активность цеолитов изучали в процессе получения несимметричного эфира из 4-метоксибензилового (анисового) спирта и 2-бутанола. На первой стадии протекает восстановление анисового альдегида (1) по реакции МПВ 2-бутанолом до анисового спирта (2), а на второй — этерификация образующегося спирта 2-бутанолом с образованием 4-метоксибензил-1-метилпропилового эфира (3).

Для проведения реакции в реактор помещали активированный (600 °С, 2 ч) цеолитный катализатор (50 мг) и раствор анисового альдегида (1,25 ммоль) в 2-бутаноле (4 г). Реакционную смесь нагревали до 95 °С при интенсивном перемешивании. Отобранные через различные промежутки времени алиquotы анализировали с использованием газового хроматографа («Кристаллюкс 4000М», «Метахром»), оборудованного ПИД и капиллярной колонкой (HP-FFAP, 50 м×0,32 мм) с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта для количественного определения.

Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлены типичные дифрактограммы цеолитов, синтезированных с использованием указанных США. Наблюдаемые в дифрактограммах рефлексы (наиболее интенсивные при $2\theta = 7,5^\circ$ и $22,5^\circ$) свидетельствуют об образовании фазы BEA в большинстве случаев. Для цеолитов ZrAl-BEA, полученных с использованием США1 (рис. 1, *a*, образец 2), в отличие от США2 и США3 (рис. 1, *a*, образцы 3 и 4), наблюдается образование уширенных рефлексов при $2\theta = 22,5^\circ$.

В отсутствие соединений алюминия в реакционной среде (РС) образуется фаза цеолита, изоструктурного высококремнеземному цеолиту типа MTW. В зависимости от количества атомов азота (и соответственно величины заряда на единицу длины молекулы темплата) диапазон соотношений Si/Al, благоприятных для образования фазы цеолита BEA, может изменяться. В диапазоне Si/Al = 50—200 в РС

образуется смесь фаз цеолитов BEA и MTW, а также фазы тридимита. При высоком содержании соединений циркония в РС в полученном материале присутствует изолированная фаза ZrO_2 .

Такой характер изменения селективности кристаллизации в сторону образования того или иного структурного типа цеолита обусловлен необходимостью поддержания баланса зарядов (charge matching) темплата и цеолитной решетки [19]. Изоморфное замещение Si^{4+} в цеолитной решетке на Zr^{4+} (в отличие от Al^{3+}) не привносит дополнительный негативный заряд в кристаллическую решетку цеолита, как следствие, имеет место кристаллизация цеолитов, изоструктурных высококремнеземному MTW в достаточно широком диапазоне концентраций гетероэлемента.

Согласно данным исследования низкотемпературной адсорбции азота (рис. 1, *b* и табл. 1) природа темплата, содержание алюминия и циркония в РС существенно влияют и на пористую структуру полученных цеолитов. Изотермы адсорбции азота исследуемых цеолитов показывают наличие в полученных цеолитных материалах пор различного диаметра (рис. 1, *b*). Расчеты распределения микро- и мезопор по радиусам позволяют сделать вывод о наличии во всех исследуемых материалах микропор диаметром около 0,7 нм и мезопор диаметром 25—30 нм. Хотя величины удельной поверхности по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$) и удельной внешней поверхности полученных цеолитов существенно отличаются, во всех случаях величина последней превышает $130 \text{ м}^2/\text{г}$.

Содержание соединений алюминия и циркония в РС также определяет пористую структуру полученных материалов. Например, изменение соотношения Si/Al с 50 до 20 (увеличение содержания Al в РС с 2 до 5 % мол.) приводит к росту значений как удельной внешней поверхности (с 130 до $220 \text{ м}^2/\text{г}$), так и объема пор (0,61 и $1,20 \text{ см}^3/\text{г}$). Вероятно, в случае ZrAl-BEA4-75/50, как и для Zr-MTW, образуется высокая концентрация дефектных групп Si—O—Na, не способных к дальнейшей конденсации, что способствует увеличению содержания аморфной фазы в конечном образце и, как следствие, снижению степени кристалличности образца, а также его адсорбционных характеристик. Увеличение концентрации алюминия в РС может способствовать уменьшению количества дефектов Si—O—Na [20], как следствие, наблюдается уменьшение содержания аморфной фазы в материале.

На рис. 1, *b* и *г* приведены растровые электронные микрофотографии цеолитов, полученных с использованием США1 и США2 в качестве темплатов. Полученные микрофотографии указывают на образование цеолитов, состоящих из губок размером до 1 мкм.

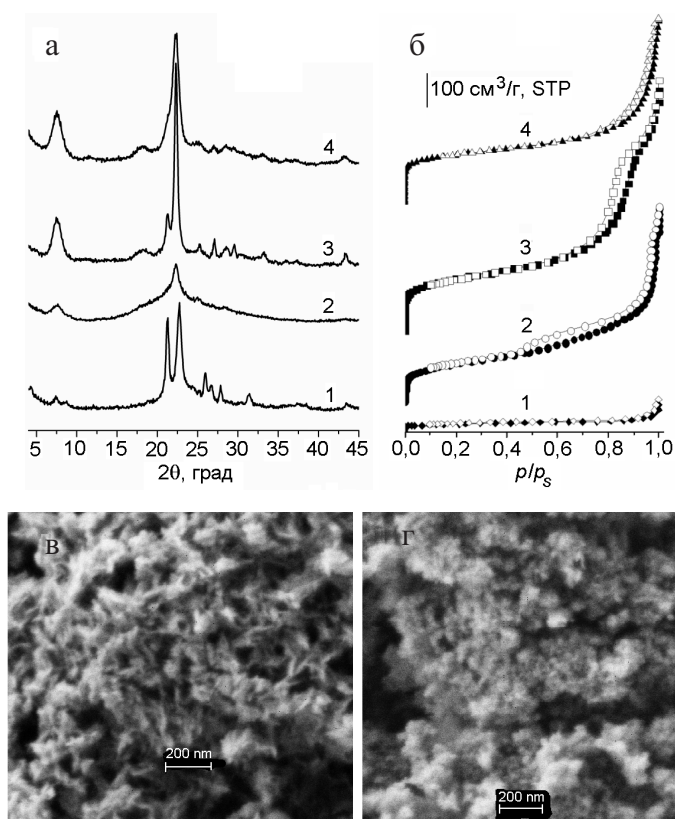


Рис. 1. Дифрактограммы (а), изотермы адсорбции азота (б) (1 — Zr-MTW; 2 — ZrAl-BEA2-75/20; 3 — ZrAl-BEA4-75/20; 4 — ZrAl-BEA6-75/20) и СЭМ-изображения образцов цеолитов ZrAl-BEA2-75/20 (в) и ZrAl-BEA4-75/20 (д).

В случае цеолитов, синтезированных с использованием СНА1, наблюдается образование губок из сросшихся хаотически «нанослоев» цеолита BEA аналогично подобным алюмосиликатным системам [21, 22]. В то же время при использовании СНА2 (рис. 1, в) и СНА3, гидрофильная часть которых содержит 4 и 6 аммонийных групп, образующиеся губки цеолитов состоят из наночастиц округлой формы. Косвенным подтверждением получения агрегированных цеолитных частиц небольшого размера могут служить и высокие значения внешней удельной поверхности и объема пор, рассчитанные на основании анализа полученных изотерм адсорбции (табл. 1).

По-видимому, наличие в темплате двух аммонийных групп способствует образованию частиц с морфологией нанослоев (2D-нанокристаллов) вследствие особенностей темплатирования цеолитов при неполной сбалансированности зарядов цеолитной решетки и гидрофильной части СНА в результате пространственного обрыва роста кристаллов в двух направлениях. Такой обрыв роста кристаллов обусловлен ростом цеолитных нанокристаллов в ограниченном двухмерном гидрофильном пространстве слоистых мицелл сформированных СНА. При этом недостающий заряд темплат в случае цеолита BEA

может быть дополнен катионами Na^+ , локализованными на границе гидрофобного и гидрофильного пространств [21]. При увеличении длины гидрофильной части СНА такая докомпенсация заряда в случае BEA становится затруднительной и, как следствие, нанослои цеолитов не образуются. Вместе с тем образование наночастиц обусловлено возможностью изгиба гидрофильной части молекул темплат, локализации их в пересекающихся каналах и выхода гидрофобных хвостов молекул в перпендикулярном направлении.

На рис. 2 представлены ИК-спектры пиридина, адсорбированного на цеолитах ZrAl-BEA, синтезированных при использовании различных СНА. Как следует из рисунка, в спектрах присутствуют полосы поглощения при 1545 см^{-1} , которые могут быть отнесены к протонированному пиридины (комплексы пиридина с мостиковыми гидроксильными группами — кислотными центрами Бренстеда). Помимо этого, в спектрах присутствуют полосы поглощения при 1454 и 1447 см^{-1} , которые принято идентифицировать как комплексы пиридина с кислотными центрами Льюиса, образованными изоморфно введенными в цеолитную структуру ионами Al^{3+} и Zr^{4+} соответственно. Природа темплат и концентрация

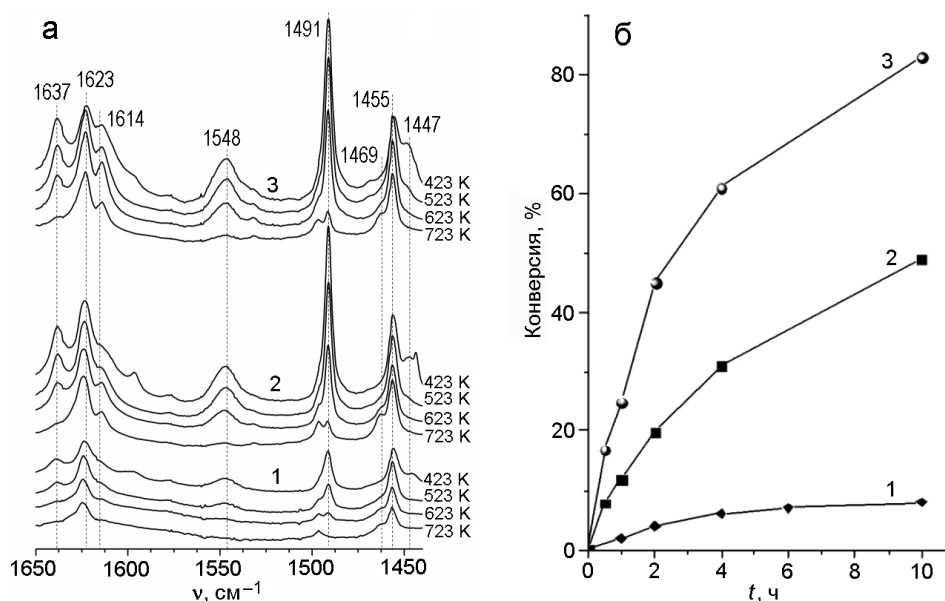


Рис. 2. Спектры адсорбированного пиридина после десорбции при различных температурах (а) и кинетические кривые конверсии анисового альдегида (б): 1 — ZrAl-BEA2-75/20; 2 — ZrAl-BEA4-75/20; 3 — ZrAl-BEA6-75/20.

Al^{3+} и Zr^{4+} в РС оказывают существенное влияние на содержание кислотных центров в образце и, как следствие, на их каталитические свойства. Концентрация кислотных центров как Льюиса (ЛКЦ), так и Бренстеда (БКЦ) в цеолитных материалах возрастает с увеличением количества четвертичных атомов азота в СНА. Концентрация ЛКЦ для цеолита ZrAl-BEA2-75/20 составляет 119 мкмоль/г. При увеличении размера гидрофильной части темплата в случае СНА2 и СНА3 концентрация кислотных центров в полученных цеолитных материалах ZrAl-BEA4-75/20 и ZrAl-BEA6-75/20 увеличивается, достигая 128 и 154 мкмоль/г соответственно. Стоит отметить, что возрастание концентрации кислотных центров Льюиса наблюдалось при увеличении содержания соединений как алюминия, так и циркония в реакционной смеси, что обуславливает увеличение их содержания в конечных образцах.

В присутствии цеолитов ZrAl-BEA протекают обе стадии исследуемого процесса: восстановление альдегида **1** до спирта **2** по реакции МПВ и дальнейшая этерификация с образованием эфира **3**. Это обусловлено образованием значительного количества БКЦ при изоморфном введении Al^{3+} в кристаллическую решетку цеолита — активных центров второй стадии процесса. Увеличение содержания Al^{3+} в реакционной среде при использовании одного СНА и при одинаковом содержании Zr^{4+} (образцы ZrAl-BEA4-75/50 и ZrAl-BEA4-75/20) ведет к увеличению концентрации ЛКЦ и, как следствие, возрастанию конверсии анисового альдегида (табл. 2). При этом концентрация БКЦ изменяется незначительно.

Такая зависимость может быть обусловлена тем, что наличие соединений алюминия в РС на стадии синтеза цеолита способствует увеличению концентрации Zr^{4+} , встроенного в кристаллическую решетку цеолита.

Варьирование содержания циркония при фиксированном содержании алюминия в РС синтеза цеолита существенно влияет на каталитическую активность полученных образцов. Увеличение соотношения Si/Zr в реакционной среде на стадии синтеза цеолита (от 75 до 120 при использовании одного темплата СНА3 и одинаковом соотношении Si/Al = 20) приводит к увеличению конверсии анисового альдегида (с 62 до 74 %), что может быть обусловлено более высокой концентрацией изолированного Zr^{4+} в кристаллической решетке цеолита. Вероятно, внекаркасные соединения циркония являются менее активными центрами, чем изоморфно встроенные в решетку цеолита, как это наблюдалось на примере других цеолитов [12, 23].

Наибольшую активность среди ZrAl-BEA проявляют цеолиты, полученные с использованием в качестве темплата СНА3, что симбатно связано с содержанием кислотных центров Льюиса, сформированных $-\text{Zr}^{4+}$ в цеолитной структуре (табл. 2). Структура используемого темплата определяет не только морфологию и размер наночастиц цеолита, но и долю Zr^{4+} , изоморфно введенного в структуру цеолита, а следовательно, и влияет на каталитические свойства иерархических ZrAl-цеолитов в процессе превращения анисового альдегида (рис. 2, б). Более высокая конверсия альдегида **1** наблюдается в

Таблица 2

Кислотные характеристики исследуемых образцов и показатели каталитического процесса

Образец	Концентрация, мкмоль/г			Конверсия анисового альдегида 1 , %	Селективность по эфиру 3 , %
	Кислотные центры Бренстеда	Кислотные центры Льюиса			
		Al ³⁺	Zr ⁴⁺		
Zr-MTW-6-75	0	0	8	<1	—
Al-BEA-4-20	140	120	0	6	99
ZrAl-BEA2-100/20	26	47	14	11	99
ZrAl-BEA2-75/20	100	107	12	6	99
ZrAl-BEA2-55/20	63	67	12	3	99
ZrAl-BEA4-120/23	176	83	35	27	35
ZrAl-BEA4-75/50	73	65	10	8	63
ZrAl-BEA4-75/23	132	92	25	24	60
ZrAl-BEA4-75/20	60	83	45	31	87
ZrAl-BEA4-55/23	130	116	7	15	70
ZrAl-BEA6-120/20	182	56	74	74	61
ZrAl-BEA6-75/20	178	91	62	62	90
ZrAl-BEA6-55/20	149	134	21	18	99

Примечание. Концентрация кислотных центров рассчитана при температуре десорбции пиридина 423 К; концентрации кислотных центров Льюиса рассчитаны по величине интегральной интенсивности полос поглощения при 1454 см⁻¹ для Al³⁺ и при 1447—1449 см⁻¹ для Zr⁴⁺.

присутствии цеолита ZrAl-BEA6-75/20, синтезированного с использованием СНА, содержащего 6 четвертичных атомов азота, который характеризуется большей концентрацией БКЦ и ЛКЦ, чем ZrAl-BEA4-75/20. Следует отметить, что соотношение Si/Zr в цеолитах ZrAl-BEA4-75/20 и ZrAl-BEA6-75/20 составляет 60 и 97 (табл. 1), т. е. при использовании СНА3 в большей мере происходит внедрение ионов Zr⁴⁺ в кристаллическую решетку цеолита и образование активных центров целевого процесса.

Таким образом, с использованием поличетвертичных аммонийных солей (Gemini-ПАВ) в качестве СНА получены алюмо-циркониево-силикатные цеолиты структурного типа BEA. Показано, что присутствие СНА, содержащих два четвертичных атома азота, в системах Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ приводит к образованию наногубок цеолитов, сформированных из агрегированных нанослоев, а в случаях, когда СНА содержит 4 или 6 четвертичных атомов азота, образуются наночастицы цеолитов. С увеличением размера и заряда гидрофильной части структурно-направляющих агентов наблюдается увеличение содержания кислотных центров в алюмо-циркониево-силикатных цеолитах, образованных изоморфно введенным в кристаллическую решетку Zr⁴⁺, и, как

следствие, увеличение каталитической активности цеолитов в реакции получения несимметричного эфира из анисового альдегида и 2-бутанола.

Литература

1. Chuah G. K., Jaenicke S., Zhu Y. Z., Liu S. H. // *Curr. Org. Chem.* — 2006. — **10**. — P. 1639—1654.
2. Wang J., Okumura K., Jaenicke S., Chuah G.-K. // *Appl. Catal. A.* — 2015. — **493**. — P. 112—120.
3. Zhu Y., Chuah G., Jaenicke S. // *J. Catal.* — 2004. — **227**. — P. 1—10.
4. Ramanathan A., Klomp D., Peters J. A., Hanefeld U. // *J. Mol. Catal. A.* — 2006. — **260**. — P. 62—69.
5. Iglesias J., Melero J. A., Morales G. et al. // *Catalysts.* — 2015. — **5**. — P. 1911—1927.
6. Abdel Salam M. S., Betiha M. A., Shaban S. A. et al. // *Egypt. J. Petrol.* — 2015. — **24**. — P. 49—57.
7. Luo H. Y., Bui L., Gunther W. R. et al. // *ACS Catal.* — 2012. — **2**. — P. 2695—2699.
8. Zhu Y., Chuah G.-K., Jaenicke S. // *J. Catal.* — 2006. — **241**. — P. 25—33.
9. Yan Y., Guo X., Zhang Y., Tang Y. // *Catal. Sci. and Technol.* — 2015. — **5**. — P. 772—785.
10. Choi M., Na K., Kim J. et al. // *Nature.* — 2009. — **461**. — P. 246—249.
11. Climent M. J., Corma A., Iborra S., Sabater M. J. // *ACS Catal.* — 2014. — **4**. — P. 870—891.

12. Corma A., Llabres i Xamena F. X., Prestipino C. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2009. — **113**. — P. 11306–11315.
13. Corma A., Renz M. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2006. — **46**. — P. 298–300.
14. 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.)].
15. Cho K., Na K., Kim J. et al. // Chem. Mater. — 2012. — **24**. — P. 2733–2738.
16. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов. — М. : Химия, 1978.
17. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. — М. : Химия, 1971.
18. Курмач М. Н., Яремов П. С., Скорик Н. А., Швець А. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 3. — С. 188–195. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 3. — P. 190–196 (Engl. Transl.)].
19. Marqués B., Leiva S., Cantín A. et al. // Stud. Surface Sci. and Catal. — 2008. — **174**. — P. 249–252.
20. Chang C.-C., Cho H. J., Wang Z. et al. // Green Chem. — 2015. — **17**. — P. 2943–2951.
21. Коньшева Е. М., Бойчук Т. Н., Швець А. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 2. — С. 89–95. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 2. — P. 90–96 (Engl. Transl.)].
22. Jo C., Jung J., Shin H. S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 2013. — **52**. — P. 10014–10017.
23. Kyriienko P. I., Larina O. V., Popovych N. O. et al. // J. Mol. Catal. A. — 2016. — **424**. — P. 27–36.

Поступила в редакцию 10 апреля 2017 г.
В окончательном варианте 18 апреля 2017 г.

Каталітичні властивості ієрархічних цеолітів ZrAl-BEA в реакції одержання 4-метоксибензил-1-метилпропілового ефіру з анісового альдегіду

М. М. Курмач¹, Н. О. Попович¹, П. І. Кириєнко¹, П. С. Яремов¹, А. Є. Баранчиков², 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 Інститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
Ленинский просп., 31, Москва 119991, Российская Федерация

Показано, що збільшення розміру та заряду гідрофільної частини структурспрямовуючого агента призводить до підвищення концентрації кислотних центрів в алюмо-цирко-нієво-силікатних цеолітах, які мають ієрархічну пористість, що сприяє зростанню їх каталітичної активності в реакції одержання 4-метоксибензил-1-метилпропілового ефіру з анісового альдегіду та 2-бутанолу за Меєрвейном — Понндорфом — Верлеєм.

Ключові слова: ієрархічні цеоліти, ZrAl-BEA, структурспрямовуючий агент, кислотні центри, реакція Меєрвейна — Понндорфа — Верлея, етерифікація.

Catalytic Properties of Hierarchical Zeolites ZrAl-BEA in the Reaction of 4-Methoxybenzyl sec-Butyl Ether Synthesis from Anise Aldehyde

М. М. Kurmach¹, N. O. Popovych¹, P. I. Kyriienko¹, P. S. Yaremov¹, A. E. Baranchikov², 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 Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
Prosp. Leninskiy, 31, Moscow 119991, Russian Federation

Size and charge increase of hydrophilic part in structure-directing agents leads to increase of acid centre concentration in hierarchical aluminium zirconium silicate zeolites and subsequent improvement of their catalytic activity in the reaction of 4-methoxybenzyl sec-butyl ether synthesis from anise aldehyde and sec-butanol by Meerwein–Ponndorf–Verley reaction.

Key words: hierarchical zeolites, ZrAl-BEA, structure-directing agent, acid centers, Meerwein–Ponndorf–Verley reaction, etherification.