

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЕРАРХИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ MWW

© 2019 г. Е. Е. Князева^{а,*}, А. В. Шкуропатов^а, Д. С. Засухин^а, И. В. Добрякова^а,
О. А. Пономарева^а, И. И. Иванова^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

* e-mail: eknyazeva62@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2019 г.

После доработки 15.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Изучены особенности синтеза и физико-химических свойств нового класса иерархических цеолитных материалов — иерархических цеолитов MWW (ИЦ-MWW), полученных методом рекристаллизации. Рекристаллизация проведена в две стадии в щелочном растворе, содержащем бромид цетилтриметиламмония. Исследовано влияние типа прекурсора и концентрации щелочи на морфологические, текстурные и кислотные свойства ИЦ-MWW. Показано, что рекристаллизация слоистого прекурсора в мягких условиях в 0.5 М растворе NaOH приводит к незначительным изменениям пористой структуры с сохранением морфологии цеолитного кристалла. Установлено, что увеличение степени рекристаллизации в 1 и 2 М растворах NaOH сопровождается фрагментацией кристаллов, ростом внешней поверхности материалов и формированием мезопористой фазы, образованной упорядоченными порами размером около 3 нм. Прослежена эволюция пористой структуры ИЦ-MWW в процессе приготовления водородной формы, обладающей кислотными свойствами. Сделан вывод, что ионный обмен ИЦ-MWW в растворе нитрата аммония приводит к вымыванию аморфной фазы и изменению текстуры H-форм ИЦ-MWW по сравнению с детемплатированными Na-формами. Кислотные свойства ИЦ-MWW коррелируют с отношением Si/Al и объемом микропор в образцах.

Ключевые слова: цеолит MWW, иерархические структуры, морфология кристаллов, кислотные свойства

DOI: 10.1134/S0044453719100133

Иерархические цеолиты, как новый и перспективный класс молекулярно-ситовых материалов, отличаются от микропористых цеолитов наличием системы мезопор, обеспечивающей снижение диффузионных ограничений для крупных молекул и увеличение доступности каталитически активных центров. Подобные свойства существенно расширяют области применения цеолитов в процессах нефтепереработки и нефтехимии.

Цеолит со структурой MWW (MCM-22) существенно отличается от других цеолитов способом пространственной агрегации кристалла. Кристалл цеолита MWW состоит из первичных нанослоев толщиной 2.5 нм, образующих агломераты различного размера и морфологии [1]. Характерная особенность цеолитов MWW — относительно высокое содержание алюминия в структуре, что делает привлекательным его использование в реакциях, катализируемых кислотными центрами, в том числе реакции алкилирования бензола пропиленом. Цеолит со структурой MWW отличается от цеолитов других структурных типов низкой олигомеризующей способностью, что позволяет использовать смеси сырья с меньшим соотношением

бензол/пропилен и приводит к значительному снижению энергозатрат на выделение кумола из продуктов реакции и рециркуляцию бензола [2].

Пористая структура цеолита MWW образована двумя независимыми системами пор, одна из которых ограничена 10-членными кольцами и образует синусоидальные каналы, параллельные плоскости кристалла, а вторая имеет вид песочных часов, перпендикулярных плоскости кристалла и имеющих выход на поверхность кристалла через 12-членное кольцо. В ходе гидротермального синтеза цеолит MWW получают в виде слоистого прекурсора MWW (СП-MWW), образованного нанослоями, разделенными молекулами темплата, в качестве которого чаще используют гексаметиленмин. Взаимное расположение нанослоев в агломератах поддерживается за счет водородных связей между силанольными группами на поверхности нанослоев и молекулами темплата. При прокаливании для удаления темплата в результате дегидратации силанольных групп соседних слоев образуются силоксановые связи, что приводит к уменьшению межслоевого пространства, образованию протяженной микропористой

структуры и возникновению транспортных ограничений в объеме кристалла цеолита MWW.

Снятие таких ограничений возможно путем создания более крупных пор в цеолитном материале с получением иерархических цеолитов MWW (ИЦ-MWW). На данный момент разработаны и изучены такие методы синтеза ИЦ-MWW, как битемплатный синтез, силанизация, деламинарование, пилларирование, детально рассмотренные нами в обзоре [3]. Среди перечисленных методов получения ИЦ-MWW рекристаллизация практически не изучена, хотя она может быть отнесена к наименее энерго- и ресурсоемким методам синтеза. Сущность метода рекристаллизации заключается в двухстадийной гидротермальной обработке цеолита в присутствии щелочи и ПАВ с промежуточной коррекцией pH реакционной смеси. Как показано на примере цеолитов MFI, MOR и BEA [4], на первой стадии под действием щелочи происходит частичное растворение цеолита с переходом цеолитных фрагментов различной дисперсности в жидкую фазу. В ходе второй стадии после коррекции pH происходит сборка полученных цеолитных фрагментов в мезопористую структуру, локализация и количество которой зависит от концентрации щелочи и степени деструкции цеолита на первой стадии.

Авторами [5] показана возможность получения мезопористых материалов путем полной рекристаллизации цеолита MCM-22 структурного типа MWW. Синтезированный мезопористый материал, не содержащий микропор, обладал высокой активностью и стабильностью в реакции алкилирования фенола *трет*-бутанолом по сравнению с мезопористым алюмосиликатом со структурой MCM-41 и микропористым цеолитом MCM-22. Высокие каталитические показатели для рекристаллизованного материала, по мнению авторов, обусловлены развитой мезопористой структурой и присутствием сильных кислотных центров, связанных с алюминием в тетраэдрической координации.

В данной работе впервые детально изучены особенности синтеза и физико-химических свойств иерархических материалов на основе цеолита MWW, полученных с использованием метода рекристаллизации и установлены закономерности формирования микро-мезопористой структуры в реакционных смесях с разной концентрацией щелочи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения иерархических цеолитов MWW (ИЦ-MWW) использовали цеолит MWW, синтезированный путем гидротермальной кристаллизации в автоклаве объемом 1 л согласно [6]. В качестве прекурсоров для ИЦ-MWW использовали Na-форму цеолита MWW сразу после кристаллиза-

ции, содержащую темплат (СП-MWW), детемплатированную Na-форму цеолита MWW (МЦ-MWW), водородную форму цеолита MWW (Н-ИЦ-MWW).

Для синтеза ИЦ-MWW использовали метод двухстадийной рекристаллизации в щелочном растворе, содержащем бромид цетилтриметиламмония (ЦТМАБ). Рекристаллизацию проводили аналогично [7]. Для щелочной активации прекурсора на первой стадии рекристаллизации использовали 0.5, 1 и 2 М растворы NaOH, массовое отношение раствор/цеолит составляло 6. Концентрация ЦТМАБ в реакционных смесях была постоянной и соответствовала отношению 4.25 ммоль/г цеолита. Постсинтетические обработки полученных образцов включали отмывку от избытка ЦТМАБ, высушивание при 100°C в течение 12 ч, прокаливание при 550°C в течение 16 ч. Для изучения кислотных и каталитических свойств образцы переводили в NH₄-форму пятикратным ионным обменом в 0.1 М растворе NH₄NO₃ (температура 80°C, длительность одного цикла обмена 3 ч) с последующим прокаливанием при 500°C в течение 6 ч. Выход ИЦ-MWW рассчитывали как отношение массы ИЦ-MWW после прокаливании к массе детемплатированного СП-MWW.

Фазовый анализ образцов проводили с использованием дифрактограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре D2PHASER (Bruker), излучение CuK_α. Запись дифрактограмм осуществляли в интервале углов 2θ = 4–40 град с шагом 0.05 град, ширина щелей 1 мм, время регистрации в точке 3 с.

Химический состав цеолитов MWW определяли с использованием метода рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Thermo Scientific ARL Perform'X с родиевой трубкой 3.5 кВт. Перед анализом навески образцов массой 0.15–0.20 г прессовали в таблетки с борной кислотой.

Электронно-микроскопические изображения образцов получали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM3030. Перед съемкой на поверхность образцов наносили слой золота методом напыления в вакууме.

Характеристики пористой структуры определяли с использованием метода низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Съемку изотерм проводили по стандартной методике на порометре ASAP 2010 (Micromeritics). Для расчетов характеристик пористой структуры использовали программное обеспечение прибора.

Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ²⁷Al получали на приборе VARIAN Unity Inova AS-500. Химический сдвиг ²⁷Al откалиброван относительно Al(NO₃)₃.

Кислотные свойства изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Эксперименты проводили на анализаторе хемо-

Таблица 1. Физико-химические свойства цеолитов MWW

Образец	Si/Al, моль/моль	Характеристики пористой структуры				$a_0(\text{NH}_3)$, мкмоль/г	$T_{\text{макс}}$, °C
		$S_{\text{микро}}$, м ² /г	$S_{\text{внеш}}$, м ² /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г		
Na-МЦ-MWW	—	370	130	0.173	0.157	—	—
Na-ИЦ-MWW-0.5	—	300	220	0.139	0.238	—	—
Na-ИЦ-MWW-1	—	260	330	0.121	0.416	—	—
Na-ИЦ-MWW-2	—	210	470	0.095	0.520	—	—
H-МЦ-MWW	13.7	380	120	0.175	0.153	830	420
H-ИЦ-MWW-0.5	13.7	340	200	0.156	0.205	815	410
H-ИЦ-MWW-1	15.9	290	290	0.136	0.313	805	400
H-ИЦ-MWW-2	16.1	170	460	0.075	0.435	690	390

Обозначения: $a_0(\text{NH}_3)$ – концентрация кислотных центров, определенная методом ТПД NH_3 ; $T_{\text{макс}}$ – положение высоко-температурного максимума на кривых ТПД NH_3 .

сорбции УСГА-101 производства компании “УНИСИТ” (Россия). В кварцевый трубчатый реактор помещали 0.15–0.20 г образца. Стандартная автоматическая предобработка включала последовательные операции прокаливания образца при 500°C в течение 1 ч в токе гелия, насыщения аммиаком при температуре 60°C в течение 15 мин, удаления физически адсорбированного аммиака в токе гелия при 100°C. Эксперимент по ТПД NH_3 проводили в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью подъема температуры 8 град/мин, выделяющийся аммиак регистрировали детектором по теплопроводности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Двухстадийная рекристаллизация цеолитов в качестве первой стадии предусматривает активацию цеолита в щелочном растворе. Устойчивость цеолитов любых структур к действию щелочи определяется химическим составом цеолита, а именно мольным отношением Si/Al, катионным составом и присутствием темплата. По данным [8], действие щелочи на цеолит MWW имеет ряд особенностей, связанных с отсутствием или наличием темплата. В ходе щелочной обработки прокаленного МЦ-MWW происходило селективное вымывание кремния, приводившее к разрушению десятичленных колец, самопроизвольно-му образованию мезопор и коллапсу кристаллической структуры [8]. При наличии темплата в составе цеолита при обработке СП-MWW действие щелочи локализовалось исключительно на обедненных алюминием фрагментах кристалла, в результате чего плоский кристалл диспергировался на более мелкие фрагменты при сохранении микропористой структуры цеолита [8].

Для установления влияния состава прекурсора на приготовление ИЦ-MWW в условиях двухстадийной рекристаллизации получали три образца, для синтеза которых в качестве исходных матери-

алов брали СП-MWW, МЦ-MWW и H-форму МЦ-MWW. Для щелочной активации прекурсора использовали 1 М раствор NaOH. При изучении пористой структуры полученных иерархических материалов установили, что объем микропор в образцах, полученных с использованием прокаленных прекурсоров МЦ-MWW и H-МЦ-MWW, составил 0.016 и 0.011 см³/г соответственно, тогда как у образца, полученного на основе СП-MWW, – 0.121 см³/г. При этом объемы мезопор в трех полученных образцах близки и составляли 0.416–0.483 см³/г. Таким образом, наличие темплата в составе прекурсора не препятствовало формированию материала с иерархической пористой структурой, но обеспечивало высокую сохранность микропористой структуры. На основании полученных результатов в качестве прекурсора для дальнейших экспериментов выбрали СП-MWW.

Для установления влияния концентрации щелочи на свойства ИЦ-MWW была приготовлена серия образцов, включавшая образец МЦ-MWW, полученный прокаливанием СП-MWW, и три образца ИЦ-MWW, полученных рекристаллизацией СП-MWW в 0.5, 1 и 2 М растворах NaOH. Физико-химические характеристики натриевых и водородных форм полученных образцов приведены в табл. 1.

Для полученных иерархических материалов определены выходы, незначительно уменьшавшиеся от 75 до 72% с увеличением концентрации щелочного раствора. Таким образом, для рекристаллизации цеолита MWW сохранялись закономерности, наблюдавшиеся для цеолитов других структурных типов, для которых изменение концентрации щелочи при рекристаллизации практически не влияло на выход твердой фазы. Вместе с тем, наш большой экспериментальный опыт по получению рекристаллизованных цеолитов показывает, что выход ИЦ-MWW (72–75%) заметно ниже, чем для рекристаллизованных цеолитов MFI, MOR, BEA, FAU (85–95 мас. %). Получен-

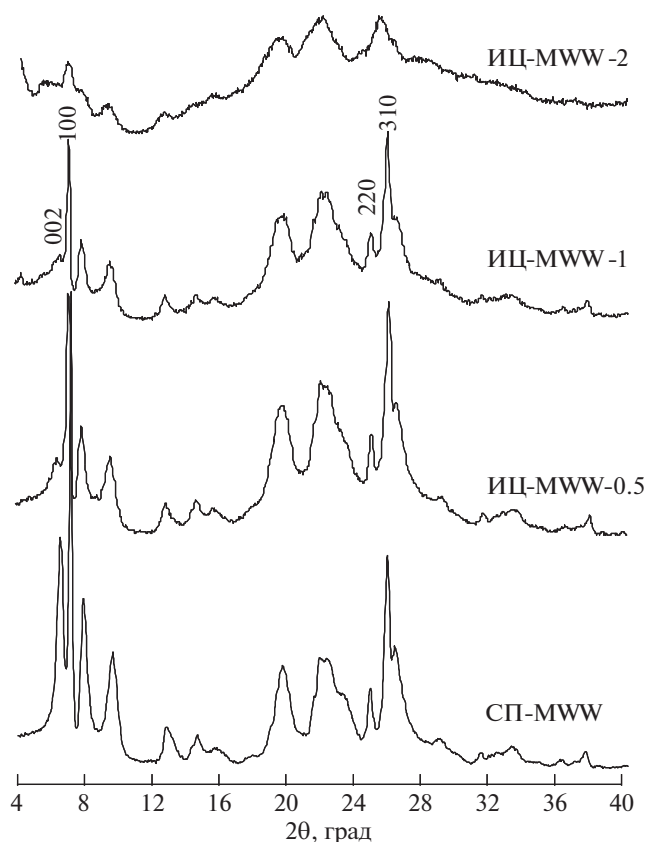


Рис. 1. Дифрактограммы прекурсора и иерархических цеолитов MWW.

ные результаты показали, что в процессе рекристаллизации исходного прекурсора СП-MWW происходят необратимые потери: 25–28% исходного материала переходят в жидкую фазу и остаются в ней даже после коррекции величины pH реакционной смеси до 8. Так как для расчета выхода ИЦ-MWW использованы массы детемплатированных образцов, потери могли быть связаны только с алюмосиликатным материалом цеолитного каркаса.

Как следует из дифрактограмм образцов, приведенных на рис. 1, увеличение концентрации щелочи приводило к снижению кристалличности иерархических материалов. Однако, в ходе рекристаллизации сохранялись индивидуальные слои цеолита MWW толщиной 2.5 нм, на что указывает наличие рефлексов с индексами hkl 002 на дифрактограммах образцов Na-ИЦ-MWW-0.5 и Na-ИЦ-MWW-1 (рис. 1). Присутствие рефлексов с индексами hkl 100, 220 и 310 (рис. 1) свидетельствует о сохранении кристаллической структуры внутри слоя, хотя гало в области $2\theta = 18\text{--}30$ град указывает на присутствие аморфной фазы в составе всех иерархических образцов.

Как следует из представленных на рис. 2 изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, увеличение концентрации щелочи при ре-

кристаллизации СП-MWW от 0.5 до 2 М приводит к интенсификации образования вторичных мезопористых систем в ИЦ-MWW, что фиксируется на изотермах по увеличению интенсивности скачка в области $p/p_0 = 0.25\text{--}0.40$ и коррелирует с увеличением объема мезопор в Na-формах иерархических образцов от 0.154 до 0.443 см³/г (табл. 1). Расчеты величин внешней поверхности иерархических материалов, проведенные на основании изотерм, показали, что рекристаллизация сопровождается значительным увеличением $S_{\text{внеш}}$: по сравнению с образцом Na-MЦ-MWW внешняя поверхность образца Na-ИЦ-MWW-2 выросла более чем в 3 раза и составила 470 м²/г (табл. 1). Вероятно, увеличение внешней поверхности может быть связано не только с формированием системы мезопор, но и с уменьшением размеров цеолитных кристаллов. Как показывают микрофотографии СЭМ образцов, представленные на рис. 3, увеличение степени рекристаллизации приводит к фрагментации плоских овальных кристаллов прекурсора СП-MWW (рис. 3а). Если для образца Na-ИЦ-MWW-0.5 СЭМ-изображение фиксирует только травление краев кристалла (рис. 3б), то для образца Na-ИЦ-MWW-1 уже фиксируется уменьшение поперечника плоского кристалла в среднем в 2 раза (рис. 3в). Представленная на рис. 3г микрофотография образца Na-ИЦ-MWW-2 показывает, что в результате глубокой рекристаллизации морфология исходного образца меняется значительно, и он представляет собой смесь частиц неправильной формы размером 0.2–0.5 мкм. Полученные нами данные о морфологии и размере частиц ИЦ-MWW позволяют предположить, что процесс формирования мезопор в ходе рекристаллизации в жестких условиях сопровождается интенсивной фрагментацией плоских кристаллов в результате коррозионного действия гидроксид-ионов, аналогичного процессу, описанному в работе [8].

Известно, что кислотные свойства цеолитных катализаторов зависят от состояния алюминия в кристаллической решетке цеолита. Цеолит MWW отличается многовариантностью кристаллографических позиций алюминия: согласно литературным данным, существует восемь центров локализации алюминия. ЯМР-спектр ²⁷Al образца СП-MWW (рис. 4а) представляет широкий сигнал, являющийся суперпозицией двух сигналов, соответствующих алюминию в тетраэдрических позициях каркаса. Сигнал 49 м.д. соответствует алюминию, локализованному в позициях Т6 и Т7 в полуполостях на внешней поверхности кристаллов, а сигнал 55 м.д. — алюминию в позициях Т1, Т3, Т4, Т5 и Т8 в суперъяхеях и синусоидальных каналах [9]. У рекристаллизованных образцов Na-ИЦ-MWW-0.5 и Na-ИЦ-MWW-2 сразу после синтеза алюминий присутствует также

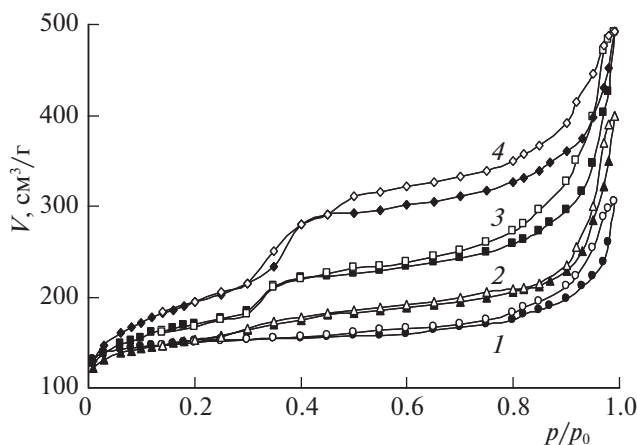


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на микропористом и иерархических цеолитах MWW; 1 – Na-MЦ-MWW, 2 – Na-ИЦ-MWW-0.5, 3 – Na-ИЦ-MWW-1, 4 – Na-ИЦ-MWW-2.

только в тетраэдрической координации с некоторыми изменениями соотношения интенсивностей сигналов 49 и 55 м.д. (рис. 4в и 4д соответственно).

Получение водородной формы темплатсодержащих цеолитов обязательно связано с прокаливанием для удаления темплата. Как следует из

спектров ЯМР ^{27}Al детемплатированных образцов Na-MЦ-MWW, Na-ИЦ-MWW-0.5 и Na-ИЦ-MWW-2 (рис. 4б, 4г и 4е соответственно), прокалывание сопровождается формированием внерешеточных фрагментов, содержащих алюминий в октаэдрической координации, что фиксируется по появлению в ЯМР-спектрах сигнала около 0 м.д. Кроме того, в спектрах образцов Na-MЦ-MWW и Na-ИЦ-MWW-0.5 появляется плечо около 60 м.д., соответствующее тетраэдрическому алюминию в позиции T2 в суперъячейках. По данным [9, 10], этот сигнал появляется только после формирования протяженной цеолитной структуры MWW, образующейся в результате сшивки нанослоев. Интересно отметить, что в спектре прокаленного образца Na-ИЦ-MWW-2 плечо 60 м.д. практически не регистрируется (рис. 4е), что может указывать на структурные особенности иерархического материала, формирующегося в результате интенсивного щелочного воздействия.

Кислотные свойства цеолитных материалов формируются в ходе последовательных операций ионного обмена в растворе аммонийной соли и прокалывания для разложения аммонийного катиона. Нами были изучены особенности текстур водородных форм МЦ-MWW и иерархических

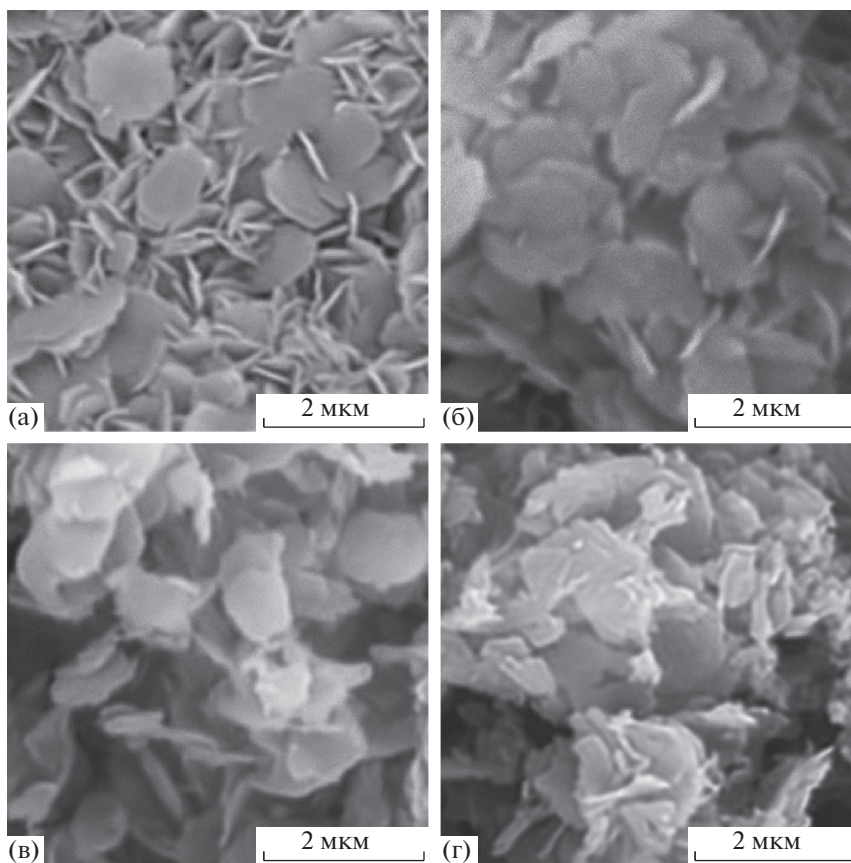


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ образцов: а – СП-MWW, б – ИЦ-MWW-0.5, в – ИЦ-MWW-1, г – ИЦ-MWW-2.

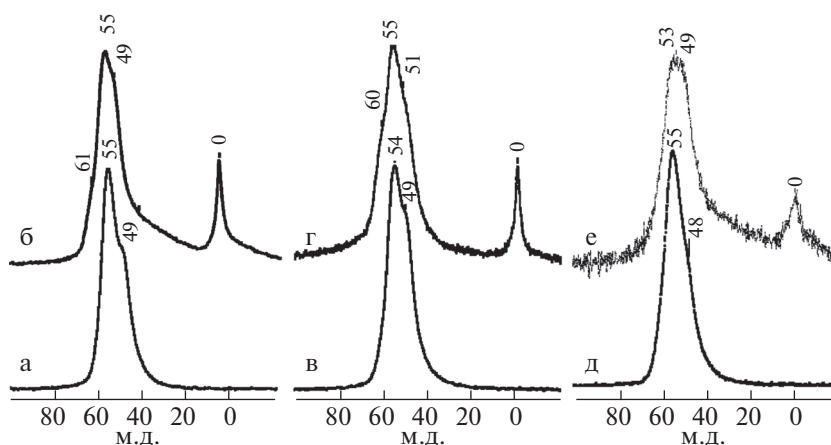


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{27}Al образцов до и после детемплатирования: а, б – СП-MWW; в, г – ИЦ-MWW-0.5; д, е – ИЦ-MWW-2.

цеолитов MWW. Как следует из данных табл. 1, при получении водородных форм образцов ИЦ-MWW-0.5 и ИЦ-MWW-1 увеличивался объем микропор и уменьшался объем мезопор по сравнению с детемплатированными Na-формами. У образца ИЦ-MWW-2 ионный обмен сопровождался ухудшением характеристик пористой структуры. Наблюдаемый факт может быть связан с вымыванием аморфной фазы, образующейся в результате рекристаллизации, в ходе ионного обмена. Это предположение подтверждается результатами наших экспериментов: в результате пятикратного ионного обмена масса рекристаллизованных образцов уменьшалась на 20–25%. Сравнение величин мольного отношения Si/Al в образцах (табл. 1) позволило также предположить, что в ходе ионного обмена образцов ИЦ-MWW-1 и ИЦ-MWW-2 вымывались фрагменты, обогащенные алюминием, в результате чего отношение Si/Al в этих образцах увеличилось до 15.9 и 16.1 соответственно.

На рис. 5 представлена диаграмма, отражающая соотношение долей пор различного диаметра в натриевых и водородных формах МЦ-MWW и иерархических образцов. Как следует из диаграммы, пористая структура МЦ-MWW наиболее устойчива к химическим (ионный обмен) и термическим (прокаливание аммонийной формы) обработкам, так как в образце практически не меняется соотношение долей пор. Данные диаграммы и табл. 1 четко показывают, что в водородных формах образцов ИЦ-MWW-0.5 и ИЦ-MWW-1 по сравнению с натриевыми формами увеличиваются объемы микропор и доли микропор в пористой структуре. Наиболее вероятной причиной этого может быть вымывание аморфной фазы в ходе ионного обмена. Сопоставление диаграмм для иерархических образцов показывает, что в результате ионного обмена и прокаливании в образцах уменьшается доля пор с размером более 30 нм

(рис. 4). Этот факт позволяет предположить, что при приготовлении аммонийных форм образцов вымывается именно макропористая фаза. При этом доля мезопор размером около 3 нм, формирующихся в результате рекристаллизации, практически не меняется, что указывает на стабильность упорядоченной мезопористой фазы при обработках.

Кислотные свойства иерархических цеолитов MWW изучены с использованием метода ТПД аммиака. Как следует из спектров ТПД NH_3 , приведенных на рис. 6, спектр кислотности как микропористого, так и иерархических цеолитов MWW включал слабые кислотные центры с максимумом термодесорбции 210–225°C и сильные центры с максимумом 390–420°C. Концентрация кислотных центров в изученной серии образцов, определяемая как площадь под кривой ТПД NH_3 , коррелировала с мольным отношением Si/Al и содержанием микропор в образцах (табл. 1). Увеличение степени рекристаллизации приводило к пропорциональному уменьшению концентрации как сильных, так и слабых центров в ИЦ-MWW. Кроме количественных изменений кислотных свойств, спектры ТПД NH_3 позволяют зафиксировать качественные изменения кислотности. С увеличением степени рекристаллизации наблюдается смещение положения высокотемпературного максимума на спектрах от 420°C у образца Н-МЦ-MWW до 390°C у образца Н-ИЦ-MWW-2 (табл. 1). Такое изменение положения температурного максимума, связанное с уменьшением силы кислотных центров, типично для рекристаллизованных цеолитов и описано нами для цеолитов BEA и MFI [11, 12].

Таким образом, с использованием метода двухстадийной рекристаллизации в щелочном растворе, содержащем бромид цетилтриметиламмония, получены иерархические цеолиты MWW. В изученном интервале концентрации щелочного раствора 0.5–2 М обеспечивается сохранность

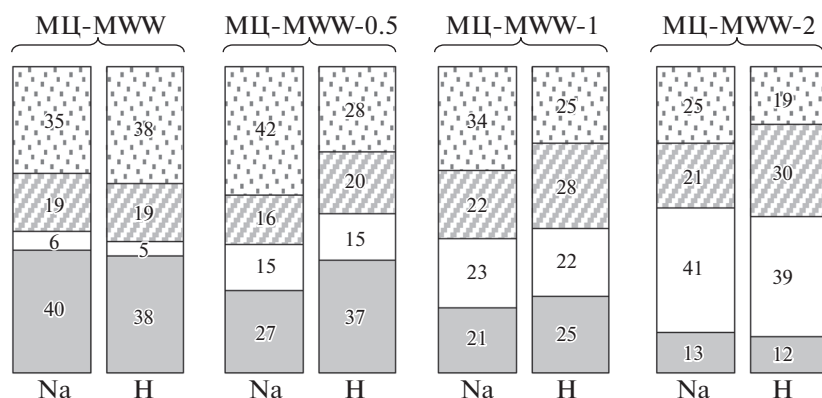


Рис. 5. Доли объема пор различного размера в общем объеме пор образцов цеолита MWW в Na- и H-формах (в %); снизу вверх – микропоры, мезопоры 2–4 нм, мезопоры 4–30 нм и макропоры >30 нм.

кристаллической структуры MWW. Свойства иерархических цеолитов MWW, полученных методом рекристаллизации, зависят от концентрации раствора NaOH. Рекристаллизация в мягких условиях при концентрации NaOH 0.5 М приводит к формированию микро-мезопористой структуры, которое сопровождается образованием мезопор размером 2–4 нм, незначительным уменьшением объема микропор, травлением краев плоских овальных кристаллов при сохранении их размера и морфологии. Проведение рекристаллизации в жестких условиях с использованием 1 и 2 М растворов щелочи приводит к растворению цеолитных кристаллов и их фрагментации до частиц размером 0.2–0.5 мкм с последующим формированием вторичной системы мезопор с упорядоченными порами размером около 3 нм. В ходе ионного обмена иерархических цеолитов происходит вымывание аморфной фазы, что приводит к изменению соотношения микро-, мезо-

макропор в образцах. Кислотные свойства иерархических цеолитов MWW коррелируют с глубиной рекристаллизации, увеличивающейся с ростом концентрации щелочи от 0.5 до 2 М.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Díaz U., Corma A.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 10292.
2. *Wang H., Xin W.* // Catalysis Letters. 2001. V. 76. № 3–4. P. 225.
3. *Шкурпатов А.В., Князева Е.Е., Пономарева О.А., Иванова И.И.* // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 5. С. 529.
4. *Ivanova I.I., Knyazeva E.E.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 9. P. 3671.
5. *Song K., Guan J., Wu Sh. et al.* // Catal Lett. 2008. V. 126. P. 333.
6. *Князева Е.Е., Добрякова И.В., Шкурпатов А.В., Пономарева О.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 11. С. 1610.
7. *Князева Е.Е., Иванова И.И.* Патент РФ № 2282587. 2006.
8. *Liu K, Xie S, Wei H. et al.* // Appl. Catal. A: General. 2013. V. 468. P. 288.
9. *Wang Y., Gao Y., Xie S., Liu Sh. et al.* // Catal. Today. 2018. V. 316. P. 71.
10. *Schwanke A.J., Pergher S., Díaz U., Corma A.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2017. V. 254. P. 17.
11. *Ordonsky V.V., Ivanova I.I., Knyazeva E.E. et al.* // J. Catal. 2012. V. 295. P. 207.
12. *Knyazeva E.E., Konnov S.V., Tikhonova A.A. et al.* // Petroleum Chemistry. 2015. V. 55. № 8. P. 645.

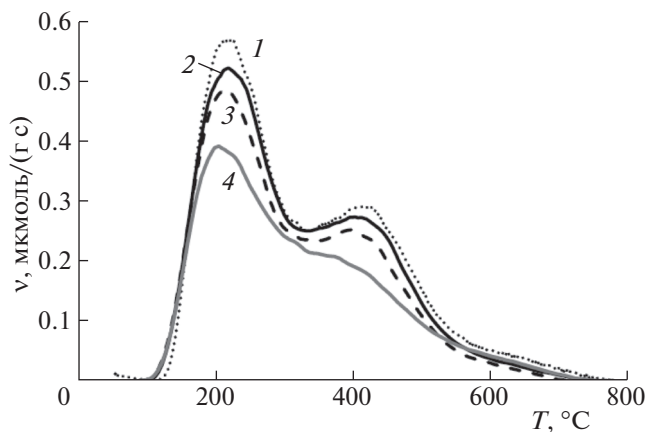


Рис. 6. Спектры ТПД NH₃ для образцов цеолита MWW, v – скорость десорбции аммиака; 1 – H-ИЦ-MWW, 2 – H-ИЦ-MWW-0.5, 3 – H-ИЦ-MWW-1, 4 – H-ИЦ-MWW-2.