

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
Химический факультет**

*На правах рукописи*



**Коз Павел Александрович**

**Закономерности синтеза и каталитического действия  
Zr-содержащих цеолитов ВЕА в альдольной конденсации**

**02.00.04 – Физическая химия**

**Диссертация  
на соискание учёной степени  
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:  
д.х.н., проф. И.И. Иванова**

**Москва – 2018**

# Оглавление

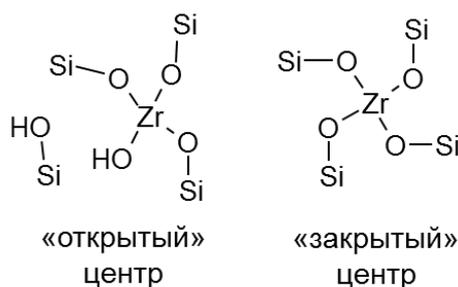
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>4</b>
<b>1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	<b>8</b>
1.1 ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦЕОЛИТОВ .....	8
1.1.1 Развитие подходов к изоморфному замещению в цеолитах .....	8
1.1.2. Гидротермальный синтез оловосодержащих цеолитов .....	11
1.1.3. Гидротермальный синтез цирконийсодержащих цеолитов .....	17
1.1.4. Получение цирконийсодержащих цеолитов методом пост-синтетического модифицирования .....	18
1.2. КИСЛОТНЫЕ ЦЕНТРЫ ЦИРКОНИЙСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	21
1.2.1. Экспериментальные методы изучения цирконийсодержащих цеолитов .	21
1.2.2. Кислотные центры в системе $ZrO_2-SiO_2$ .....	31
1.2.3. Структура льюисовских кислотных центров цирконийсодержащих цеолитов.....	34
1.3. ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА .....	37
1.4. АЛЬДОЛЬНО-КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ Н-БУТАНАЛЯ .....	44
1.3.1. Катализаторы конденсации бутанала .....	45
1.3.2. Особенности альдольно-кратоновой конденсации бутанала на твердых катализаторах .....	49
1.5. ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЙ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	51
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	<b>54</b>
2.1. ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ РЕАГЕНТЫ .....	54
2.2. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ZR-BEA .....	55
2.3. ПОСТ-СИНТЕТИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ .....	56
2.4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ZR-BEA .....	57
2.5. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ .....	61
2.5.1. Каталитическая установка для изучения конверсии бутанала .....	61

2.5.2. Каталитическая установка для изучения кинетики альдольно-кетоновой конденсации .....	63
2.5.3. Хроматографический анализ продуктов .....	64
<b>3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....</b>	<b>67</b>
3.1. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ Zr-BEA .....	67
3.1.1. Кристаллизация цеолита BEA .....	67
3.1.2. Формирование кислотных центров в Zr-BEA.....	72
3.2. ПОЛУЧЕНИЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА BEC МЕТОДОМ ПОСТ-СИНТЕТИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ .....	84
3.3. РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДИК ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА Zr-BEA.....	89
3.3.1. Увеличение концентрации льюисовских кислотных центров. ....	89
3.3.2. Ускорение синтеза Zr-BEA в присутствии затравки.....	92
3.4. АЛЬДОЛЬНО-КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ БУТАНАЛЯ.....	95
3.4.1. Продукты превращения бутанала на Zr-BEA и последовательность их образования .....	95
3.4.2. Превращение бутанала на Zr-BEA по данным ИК-спектроскопии <i>in situ</i> .....	100
3.4.3. Взаимосвязь типа центров и каталитической активности.....	107
3.4.4. Реакционная способность кислотных центров разного типа .....	108
3.4.5. Влияние способа синтеза на каталитическую активность .....	119
3.4.6. Влияние условий проведения реакции .....	121
<b>4. ВЫВОДЫ .....</b>	<b>124</b>
<b>5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>126</b>

# Введение

## Актуальность работы

Цирконийсодержащие цеолиты типа ВЕА (Zr-ВЕА) привлекают внимание широкого круга исследователей благодаря своим уникальным каталитическим свойствам в процессах органического синтеза, а также в конверсии биомассы в востребованные химикаты. Высокую каталитическую активность Zr-ВЕА в низкотемпературных жидкофазных превращениях карбонильных соединений, карбоновых кислот, сахаров и производных фурана связывают с оптимальной льюисовской кислотностью, обусловленной изоморфным замещением кремния в тетраэдрических позициях каркаса цеолита на цирконий. При этом выделяют два типа центров: «закрытые» центры, связанные с четырьмя атомами Si структуры цеолита через кислородные мостики, и «открытые» центры, содержащие Zr-OH группу:



Несмотря на большое количество работ, посвященных каталитическим свойствам цеолитов Zr-ВЕА, в литературе не представлены сведения о механизме формирования активных центров этих катализаторов, а также о способах направленного регулирования их каталитических свойств. Понимание процессов, происходящих в ходе синтеза, является одной из наиболее актуальных задач в химии Zr-содержащих цеолитов, так как позволит на новом уровне подойти к решению задач разработки высокоэффективных катализаторов на основе этих материалов.

**Цель работы** заключалась в определении механизма формирования активных центров Zr-ВЕА, оптимизации методики его синтеза и создании высокоэффективного катализатора альдольно-кетоновой конденсации бутанала.

В соответствии с поставленной целью в работе предполагалось решить следующие задачи:

1. получить Zr-содержащие цеолиты методами гидротермального синтеза и пост-синтетического модифицирования;
2. исследовать механизм формирования циркониевых кислотных центров;
3. оптимизировать параметры синтеза с целью сокращения длительности синтеза и повышения концентрации кислотных центров;
4. провести кинетический анализ превращения бутаналя в присутствии цеолита Zr-BEA;
5. определить реакционную способность центров «открытого» и «закрытого» типа;
6. разработать высокоэффективный катализатор альдольно-кетоновой конденсации бутаналя на основе цеолита Zr-BEA.

### **Научная новизна**

Впервые проведено детальное исследование механизма гидротермального синтеза Zr-BEA. Установлено, что формирование Zr-центров включает две стадии: образование цирконийсиликатных частиц, окклюзированных в кристаллах кремнистого цеолита BEA и изоморфное замещение кремния на цирконий в тетраэдрических позициях каркаса цеолита. Обнаружено, что изоморфное замещение приводит вначале к формированию льюисовских кислотных центров «закрытого» типа, которые затем частично преобразуются в центры «открытого» типа. Показано, что с помощью варьирования продолжительности синтеза можно регулировать концентрацию и тип кислотных центров. На основе полученных данных о механизме предложена новая методика синтеза цеолитов Zr-BEA, позволяющая увеличить концентрацию льюисовских центров в 2 раза и снизить длительность синтеза в 5 - 7,5 раз.

Впервые методом пост-синтетического модифицирования получен Zr-содержащий цеолит BEC. Показано, что для увеличения стабильности этого материала модифицирование следует проводить в 2 стадии, включающие силилирование исходного цеолита Ge-BEC и последующее изоморфное замещение атомов германия на цирконий.

Впервые исследовано превращение бутаналя на цеолитах Zr-BEA и установлены пути образования целевого и побочных продуктов. По данным селективного отравления и ИК-спектроскопии *in situ* определена реакционная

способность центров разного типа. Показано, что концентрация более активных «открытых» центров коррелирует с общей каталитической активностью Zr-BEA. На основании полученных данных разработан новый высокоэффективный катализатор этого процесса.

### **Практическая значимость**

Предложен новый способ превращения бутаналя в 2-этилгексеналь – ценный промежуточный продукт в синтезе пластифицирующих добавок к изделиям из ПВХ. Разработан эффективный катализатор этого процесса на основе цеолита Zr-BEA, обеспечивающий селективность по 2-этилгексеналу 92-93% при конверсии бутаналя 48-52%.

Полученные в работе экспериментальные данные могут быть использованы для прогнозирования каталитических свойств цеолитов Zr-BEA в различных процессах, а предлагаемая методика синтеза может быть применена для получения катализаторов на основе Zr-BEA.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Механизм синтеза и формирования активных центров катализаторов на основе цеолита Zr-BEA.
2. Методика синтеза Zr-BEA, позволяющая увеличить концентрацию льюисовских центров в 2 раза и сократить длительность синтеза в 5 - 7,5 раз.
3. Способ получения цеолита Zr-BEC.
4. Схема превращений бутаналя на Zr-BEA, пути образования целевого и побочных продуктов.
5. Оценка реакционной способности «открытых» и «закрытых» циркониевых центров в конденсации бутаналя.
6. Новый способ селективного получения 2-этилгексенала.

**Личный вклад автора** заключается в постановке целей и задач исследования, выборе методов решения поставленных задач, в проведении синтетических, физико-химических и каталитических исследований, анализе и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации статей и докладов, апробации результатов на российских и международных конференциях.

### **Публикации и апробация результатов**

Основное содержание работы изложено в 8 публикациях: из них две статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, один патент РФ на изобретение и 5 тезисов докладов на конференциях. Материалы диссертации были представлены на международных и российских конференциях: 5-ой Международной школе-конференции по катализу для молодых ученых «Дизайн катализаторов: от молекулярного до промышленного уровня» (Москва, Россия, 2018 г.), 8-ой Всероссийской цеолитной конференции (Уфа, Россия, 2018 г.) 13-ом Европейском конгрессе по катализу Европакат 2017 (Флоренция, Италия), V Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, Россия, 2016 г.), 10-ой Международной конференции «Механизмы каталитических реакций» MCR-X (Светлогорск, Россия, 2016 г.).

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов, списка литературы и приложений. Во **введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы основные цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость результатов. В **обзоре литературы** приведены данные по получению и свойствам металлосиликатов, в частности цирконийсиликатов, обсуждено применение цирконийсодержащих цеолитов в органическом синтезе. В **экспериментальной части** охарактеризованы исходные вещества, описаны применяемые в работе методы и техника экспериментов. **Обсуждение результатов** состоит из четырех разделов, посвященных исследованию гидротермального синтеза Zr-BEA, получению Zr-BEC методом пост-синтетического модифицирования, оптимизации методики синтеза Zr-содержащих цеолитов, а также применению Zr-BEA в альдольно-кетоновой конденсации бутанала. Список цитируемой литературы включает 141 наименование. Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 80 рисунков и 10 таблиц.

# 1. Обзор литературы

## 1.1 Получение металлзамещенных цеолитов

### 1.1.1 Развитие подходов к изоморфному замещению в цеолитах

Цеолиты – кристаллические алюмосиликаты с трехмерной пористой структурой, образующей упорядоченную систему микропор определенного размера [1]. Структура цеолитов образуется при сочленении кремний-кислородных тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , с частичным изоморфным замещением  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ . Для компенсации возникающего отрицательного заряда решетки в полостях цеолита расположены внеячейочные катионы. Большое количество работ по химии цеолитов посвящено влиянию состава каркаса, в том числе степени изоморфного замещения кремния на алюминий, на кислотные и каталитические свойства [2].

Изоморфное замещение атомов кремния в тетраэдрических позициях каркаса цеолита на другие элементы известно с начала пятидесятых годов [3,4]. Данные Баррера и Фриппэ [5] указывают на замещение кремния в цеолите типа фожазита на германий или галлий при добавлении на стадии синтеза цеолита к реакционному гелю соответствующего прекурсора, например, оксида германия. Германийсодержащие фожазиты обладают низкой термостабильностью, по сравнению с кремнистыми аналогами. Кроме того, Ge-O(H)-Al мостиковые группы уступают по силе кислотным центрам алюминийсодержащих цеолитов. Для объяснения этого факта, авторы [4] указывают на высокую склонность германия образовывать при нагреве отдельную фазу оксида  $\text{GeO}_2$ , с переходом к октаэдрической координации.

Исследование замещения кремния в структуре цеолитов типа LTA, LTL и FAU на фосфор в работах Фланиген [6] привело к открытию силикоалюмофосфатных молекулярных сит. Их протонная кислотность обусловлена замещением фосфора на кремний в алюмофосфатной решетке [7]. Большое количество примеров успешного использования этих систем привело к исследованиям изоморфного замещения различных элементов в цеолитах.

Работа [8] посвящена замещению алюминия в структуре цеолита типа MFI на трехзарядные катионы:  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с целью получения Бренстедовских кислотных центров представленных на рис. 1.1.

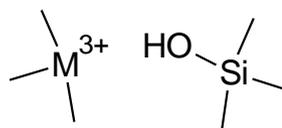


Рисунок 1.1. Структура Бренстедовского кислотного центра в  $M^{3+}$ -MFI по данным [8].

Сравнительный анализ кислотных свойств полученных образцов указывает на формирование мостиковых протонных центров, сила которых сильно зависит от типа изоморфно замещающего атома. Установлено, что, в случае замещения на галлий, сила центров сопоставима с алюминийсодержащими цеолитами, а в случае железа и бора образуются более слабые центры.

Дальнейшее развитие этой области исследований привело к активной разработке цеолитоподобных систем с изоморфным замещением на четырехзарядные катионы [9]. Толчком в этом направлении стал синтез титаносиликатного цеолита типа MFI – TS-1 [10]. Тетраэдрическая координация титана в этих материалах обуславливает уникальную активность в парциальном окислении алкенов и аренов перекисью водорода. TS-1 активно используется в промышленности при получении эпоксипропилена из пропилена и перекиси водорода. Было установлено, что формирование при синтезе TS-1 отдельной фазы оксида титана приводит к существенному понижению селективности реакции из-за разложения перекиси водорода [11]. Важно, что с открытием TS-1 произошло расширение представлений о том, какие элементы и в какой степени окисления могут занимать решеточные позиции в цеолитах. Как указывает Беллусси с соавт. [12], тетраэдрическая координация титана с кислородом решетки представлялась исследователям маловероятной, в связи с достаточно большим отношением радиусов  $Ti^{4+}$  и  $O^{2-}$ . Однако многочисленные эксперименты, в том числе с применением рентгеновской спектроскопии поглощения, подтвердили факт изоморфного замещения. В итоге, за последние 20 лет накоплено большое количество сведений о синтезе и каталитических свойствах металлзамещенных цеолитов. На рис. 1.2 представлены предложенные в литературе структуры активных центров олово-, цирконий- и ниобийсодержащих цеолитов BEA.

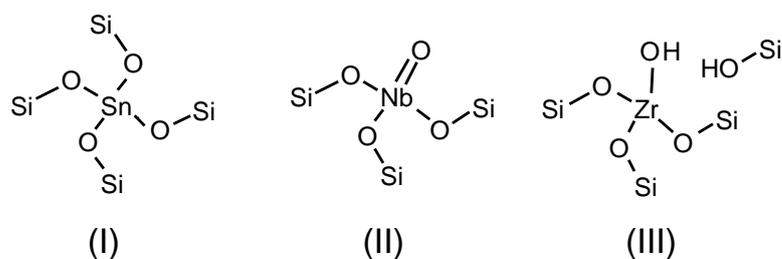


Рисунок 1.2. Предложенная структура олово-, ниобий- и цирконийсодержащих центров [13,14].

Четырехвалентные катионы (рис. 1.2), такие как олово, могут образовывать в структуре цеолита четыре (O-Si)<sub>4</sub> связи. Кроме того, при разрыве одной из M-O-Si связей образуется дефект с двумя гидроксильными группами. Пятивалентные катионы, такие как Nb<sup>5+</sup>, формируют связи Nb=O, типичные для элементов V группы [15].

Важной вехой в развитии химии изоморфного замещения в цеолитах является получение оловосодержащего цеолита типа BEA – Sn-BEA [13]. Это стало возможным с применением фторидного метода синтеза, зарекомендовавшего себя в синтезе алюминийзамещенных цеолитов. Синтезы же в щелочной среде приводили к сегрегации олова в фазу гидроксида [16]. Sn-BEA проявил высокую активность в реакциях Байера-Виллигера [17], конверсии сахаров [18] и Меервейна-Понндорфа-Верлея [19]. Гидрофобная система пор и каналов кремнистого цеолита, синтезированная в среде фторид-аниона, позволяла катализатору стабильно работать и в присутствии воды, что важно для процессов переработки биомассы. Радиус Sn<sup>4+</sup> (0,71 Å) превышает радиус как Ti<sup>4+</sup> (0,61 Å), так и Al<sup>3+</sup> (0,54 Å), что делает тетраэдрическую координацию олова в цеолите нестабильной, если исходить из грубой оценки соотношения радиусов M<sup>n+</sup> и O<sup>2-</sup>. В случае Sn-BEA и ряда других замещенных цеолитов было показано, что связи Sn-O-Si проявляют низкую гидролитическую стабильность и склонны трансформироваться в Sn-OH и Si-OH группы, благодаря чему снижается напряжение структуры, вызванное замещением кремния на бóльший катион [20].

Следующим шагом после получения цеолита Sn-BEA стал синтез цирконийсодержащего Zr-BEA — цеолита с атомами циркония в тетраэдрических позициях [21]. Эти молекулярные сита также нашли достаточно широкое

применение в реакциях кислотного катализа. В последние годы металлзамещенные цеолиты зарекомендовали себя как эффективные катализаторы реакций органического синтеза и конверсии сахаров, наравне с традиционными алюминийсодержащими цеолитами [22]. Показано, что металлзамещенные цеолиты могут быть использованы и как твердые кислоты Льюиса [23], и как катализаторы окислительно-восстановительных реакций [24].

Ввиду отсутствия систематических исследований синтеза Zr-BEA, в обзоре подробно рассмотрен гидротермальный синтез более изученного родственного материала – Sn-BEA.

### 1.1.2. Гидротермальный синтез оловосодержащих цеолитов

Синтез оловосодержащего цеолита BEA – Sn-BEA – впервые был подробно описан в патенте фирмы UOP [25], где метод фторидного синтеза был применен для внедрения в цеолит олова, по аналогии с исследованным до этого цеолитом Ti-BEA [26]. Авторы предлагают проводить прямую гидротермальную кристаллизацию оловосиликатного геля состава  $\text{SiO}_2:0,27 \text{ TЭA}_2\text{O}:0,008 \text{ SnO}_2:0,54 \text{ HF}:7,5 \text{ H}_2\text{O}$ . Схема приготовления геля представлена на рис. 1.3

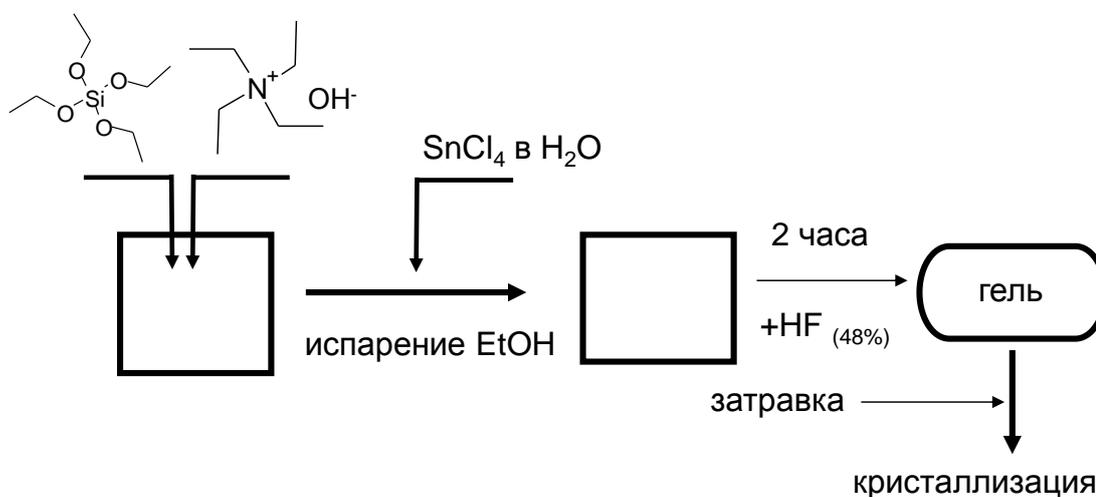


Рисунок 1.3. Схема приготовления оловосиликатного геля для синтеза Sn-BEA [25].

В соответствии с этой методикой смешивают органический темплат-структурообразователь гидроксид тетраэтиламмония и источник кремния – тетраэтоксисилан. После гидролиза тетраэтоксисилана в щелочной среде к смеси добавляют концентрированный водный раствор хлорида олова. Затем, как и в случае с аналогичными синтезами во фторидной среде [27], к смеси добавляют концентрированную  $\text{HF}$ , что приводит к нейтрализации и выпадению геля.

Предварительно цеолит Al-BEA dealюминируют в концентрированной  $\text{HNO}_3$ , а полученные таким образом кремнистые кристаллы добавляют к гелю в качестве затравки. Гидротермальную кристаллизацию проводят при  $140\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 11 суток, что превышает время кристаллизации кремнистой формы цеолита BEA при этой температуре (6-7 суток) [28]. Использование фтора в этом синтезе позволяет, во-первых, проводить кристаллизацию кремнистой формы цеолита ( $\text{Si}/\text{Al} \infty$ ), что практически не возможно осуществить в щелочной среде [29]. А во-вторых, препятствует выпадению в осадок полимерного  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ . В случае традиционного синтеза алюминийсодержащих цеолитов в щелочной среде заряд структурообразующего катиона компенсируется отрицательным зарядом, связанным с замещением алюминия на кремний в геле, как это показано на рис. 1.4а. В случае синтеза в среде фторид-иона, электронейтральность обеспечивается ионами  $\text{F}^-$  (рис. 1.4б) [30].

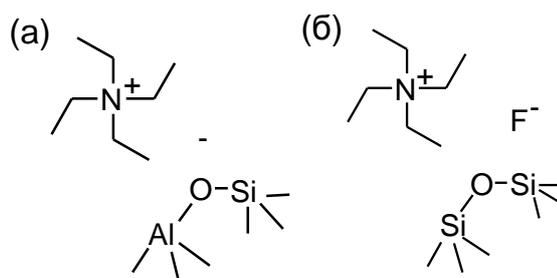


Рисунок 1.4. Взаимодействие катиона тетраэтилламмония с а) алюмосиликатным гелем в щелочной среде и б) с силикатным гелем в среде фторид-иона [30].

Пользуясь данной методикой, Корма и соавт. [19] синтезировали цеолиты Sn-BEA с мольным отношением  $\text{Si}/\text{Sn}$  120 и 240 для применения в реакции Меервейна-Понндорфа. Размеры кристаллов Sn-BEA составили около  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  в не зависимости от содержания олова. Доказательство изоморфного замещения в этих работах основано на появлении в ЯМР спектрах на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  сигнала при  $-444\text{ м.д.}$ , характерного для тетракоординированного олова. Сигнал же при  $-690\text{ м.д.}$ , относящийся к оксиду олова, в спектрах отсутствовал. В другой работе группы Кормы [31] подробно изучен механизм реакции Байера-Виллигера на образцах Sn-BEA, полученных тем же методом. Помимо характерных сигналов в  $^{119}\text{Sn}$  ЯМР спектрах, в ИК-спектрах оловосодержащих образцов ими обнаружена широкая полоса при  $960\text{ см}^{-1}$ , что также свидетельствует об образовании связей Si-

O-Sn [31]. В работе [32] указано, что получен образец с высоким содержанием олова (Si/Sn 82), однако его физико-химические свойства в работе не приводятся.

В работе Толборга и соавт. [33] впервые было проведено систематическое исследование гидротермального синтеза Sn-BEA во фторидной среде. Влияние количества олова в исходном геле на кинетику кристаллизации представлено на рис. 1.5

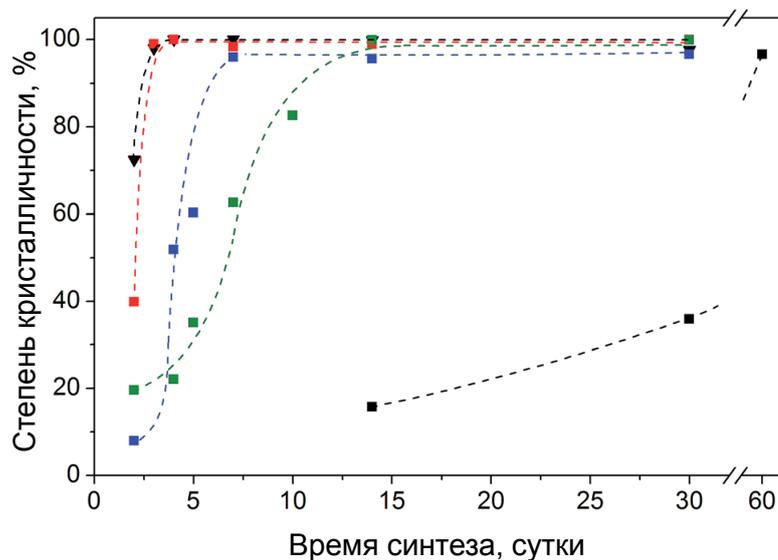


Рисунок 1.5 Зависимость степени кристалличности от времени синтеза для гелей с разным содержанием олова Si/Sn: 100 (■), 150 (■), 200 (■), 400 (■) и без добавок олова (▼) [33].

Авторы исследовали кристаллизацию оловосиликатного геля, имеющего состав, аналогичный приведенному ранее в патенте [25]. При увеличении количества олова от Si/Sn  $\infty$  до 100 наблюдается существенное замедление кристаллизации. Эти данные показывают, что предложенная в патенте [25] длительность синтеза не всегда позволяет получать Sn-BEA с высокой степенью кристалличности. Размер кристаллов, полученных Толборгом и соавт. [33], несколько больше, чем в оригинальном патенте ( $\geq 3$  мкм), что может быть связано с отсутствием затравочных кристаллов в синтезе. Помимо торможения кристаллизации обнаружено влияние олова на морфологию получающихся кристаллов (рис. 1.6).

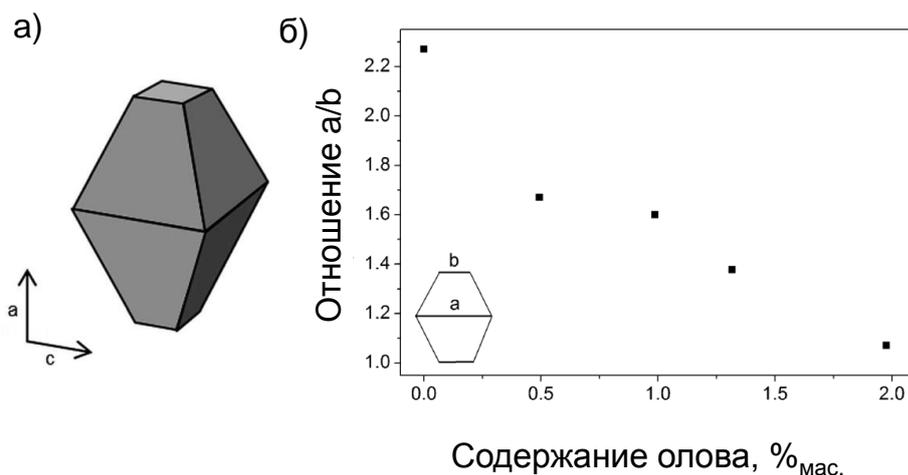


Рисунок 1.6. а) Форма кристаллов и кристаллографические оси в цеолите Sn-BEA; б) влияние количества олова в исходном геле на форму кристаллов (усеченных октаэдров) [33].

Кристаллы Sn-BEA имеют форму усеченной бипирамиды, что характерно для цеолита BEA и в случае синтеза в щелочной среде [34]. Условная «степень усеченности» бипирамиды определяется по отношению длин ( $a/b$ ), как показано на рис. 1.6б. Увеличение содержания олова приводит к образованию более плоских кристаллов с меньшим отношением  $a$  к  $b$ . Авторы [33] предполагают, что введение олова в ходе синтеза приводит к изменению скорости роста разных граней кристалла BEA, замедляется рост в направлении кристаллографической оси  $a$  (рис. 1.6а). Таким образом, олово может выступать в роли модификатора кристаллизации за счет адсорбции на определенных гранях растущего кристалла (рис. 1.6). Для подтверждения этого был проведен анализ распределения олова по срезам кристалла. Результаты указывают на обогащение оловом приповерхностных слоев с образованием зон шириной в 2-3 мкм, вне зависимости от мольного отношения Si/Sn (рис. 1.7).

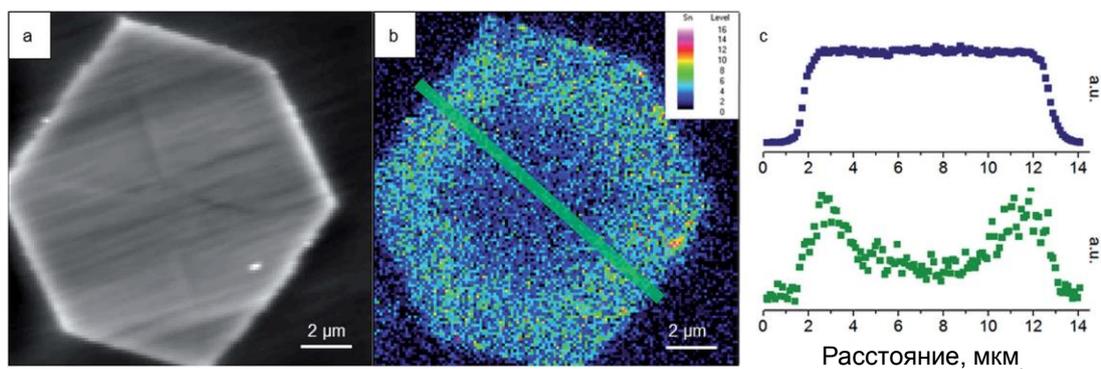


Рисунок 1.7. Распределение олова по срезу кристалла цеолита Sn-BEA (Si/Sn 200, степень кристалличности  $\geq 95\%$ ): а) микрофотография СЭМ, б) элементная карта олова по данным энергодисперсионной спектроскопии, в) результаты сканирования вдоль линии для Si (■) и Sn (■) [33].

В зонах у края кристалла концентрация олова, по данным энергодисперсионной спектроскопии, вдвое превышает концентрацию в толще кристалла. Градиентное распределение олова сохраняется и при увеличении времени синтеза с 7 до 30 суток. Интересно отметить, что и размер кристаллов при этом увеличивается с 4 до 12 мкм. Авторы [33] предполагают, что олово локализуется в приповерхностных слоях цеолитного кристалла вследствие оствальдовского созревания, т.е. переноса массы от меньшего кристалла к большему. Проявляя низкую активность в процессах растворения-конденсации, олово концентрируется на периферии кристаллов.

Интересно отметить, что результаты Серрано и соавт. [28], также указывают на процесс оствальдовского созревания в условиях фторидного синтеза кремнистой формы цеолита BEA (Si-BEA). Первичные кристаллы Si-BEA имеют размер около 7 мкм и увеличиваются до 14 мкм за 7 суток синтеза. Авторами показано, что этот вторичный рост может быть обусловлен жидкофазными процессами, аналогичными оствальдовскому созреванию. С другой стороны, анализ данных по гидротермальной кристаллизации Si-BEA и Sn-BEA показывает, что первичные кристаллы образуются непосредственно из твердой фазы геля, без участия жидкой фазы.

Основываясь на идее твердофазного механизма образования [35] первичных кристаллов Sn-BEA, авторы предложили уменьшить количество воды в исходном геле для ускорения кристаллизации. При этом концентрация реагентов в твердой

фазе геля увеличивалась, как это было показано для похожего синтеза Al-BEA [36]. Кривые зависимости степени кристалличности от времени представлены на рис. 1.8.

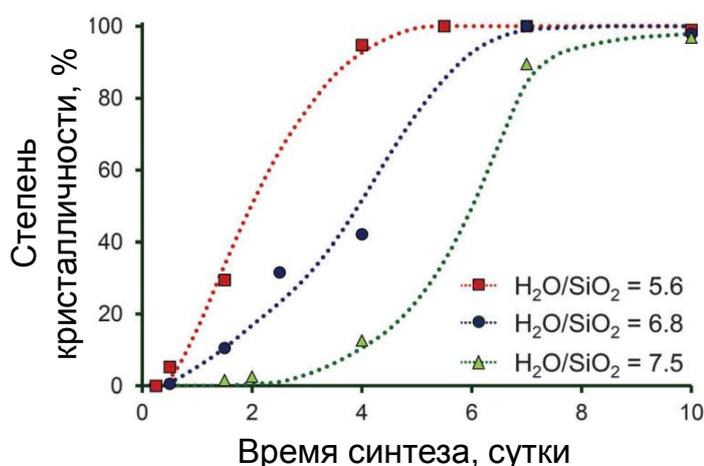


Рисунок 1.8. Влияние количества воды на кинетику кристаллизации Sn-BEA [35].

Проведение синтеза при стандартном, ранее применявшемся в ряде работ количестве воды  $H_2O/SiO_2=7,5$ , позволяет достичь степени кристалличности  $\geq 90\%$  через 7 суток синтеза. Уменьшение количества воды на 25% позволяет сократить это время до 4-5 суток. Вид кривых на рис. 1.8 указывает на то, что скорость роста кристаллов в разбавленных и концентрированных гелях отличается не существенно. При этом индукционный период уменьшается с 3 суток до 0 суток, что свидетельствует об ускорении стадии накопления критической массы зародышей. Размер первичных кристаллов Sn-BEA при этом не зависит от количества воды в геле, что указывает на то, что количество зародышей на единицу объема является постоянным в этих условиях.

Идея ускорения кристаллизации в условиях низкого содержания воды применялась и в других работах. Авторы [37] изучали кристаллизацию оловосиликатного сухого геля в условиях парофазной кристаллизации (steam-assisted crystallization, SAC). Предварительно высушенный при 60 °C гель состава 1 SiO<sub>2</sub>: 0,27 (TEA)<sub>2</sub>O: 0,002–0,012 SnO<sub>2</sub>: 0,54 NH<sub>4</sub>F: 7,5 H<sub>2</sub>O помещали на специальной сетке над водой, налитой на дно автоклава. При нагреве пары воды контактировали с гелем, и происходила конденсация. За счет предварительной сушки, а также небольших объемов сконденсированной воды, гель был достаточно концентрированным, вследствие чего синтез ускорялся. Для отношения Si/Sn=125

авторы обнаружили, что кристаллизация завершается через 0,25 суток, в то время как для Sn-BEA в обычном синтезе требуется более 10 дней, а для Si-BEA — 5 дней. Размер кристаллов ~6 мкм хорошо согласуется с более ранними данными [25,33], что указывает на сопоставимые скорости зародышеобразования в случае гидротермальной и SAC-кристаллизаций. Анализ УФ-спектров показал, что олово в образцах не образует фазы оксида, а встроено в решетку цеолита, о чем также свидетельствует высокая активность в реакции Байера-Виллигера.

### 1.1.3. Гидротермальный синтез цирконийсодержащих цеолитов

По аналогии с предложенным в патенте [25] методом, авторы [38] предложили получать Zr-BEA во фторидной среде. Для этого к смеси тетраэтоксисилана и тетраэтиламмоний гидроксида добавляли водный раствор оксихлорида циркония  $ZrOCl_2$ , вместо  $SnCl_4$ , использовавшегося для синтеза Sn-BEA. Данные о влиянии количества циркония в геле на кинетику кристаллизации представлены на рис. 1.9.

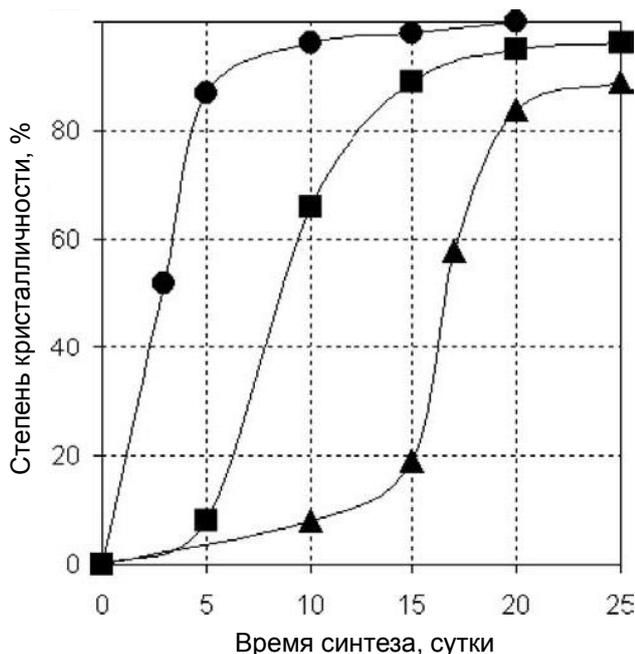


Рисунок 1.9. Зависимость степени кристалличности от времени синтеза для образцов Zr-BEA с Si/Zr: 200 (●), 100 (■), 75 (▲) при 140 °C [38].

В качестве затравки в синтез вводили 3,5%<sub>мас.</sub> деалюминированного цеолита BEA. Количество затравки было сопоставимо с использованным ранее в синтезе Sn-BEA по оригинальной методике [25] (4,0%<sub>мас.</sub>). Из рис. 1.9 видно, что увеличение содержания циркония существенно замедляет кристаллизацию. Кроме

того, на кристаллизационной кривой появляется «индукционный период», особенно заметный для  $\text{Si/Zr}=75$ . Дальнейшее увеличение содержания циркония до  $\text{Si/Zr} 50$  не позволяет получать кристаллические продукты. Возможной причиной этого является торможение не стадии роста кристаллов, а стадии накопления критической массы зародышей. Эти результаты согласуются с данными авторов об уменьшении размера кристаллов с 10 до 1 мкм при введении в синтез затравки. Сравнивая эти данные с аналогичными результатами для синтеза Sn-BEA (рис. 1.8), можно предположить, что ингибирование кристаллизации цирконием выражено слабее. Однако введение в синтез затравки (в случае Zr-BEA) может приводить к ускорению синтеза, что не позволяет сравнивать эти данные напрямую. Условная «степень усеченности» бипирамидальных кристаллов BEA в синтезе Zr-BEA оказалась меньше, чем в случае Sn-BEA. Отношение  $a/b$  для Zr-BEA с  $\text{Si/Zr}=100$  составляет около 1,5-1,6, в то время как для Sn-BEA с  $\text{Si/Sn}=100$  оно снижалось до 1,1. Таким образом, можно предположить разное влияние олова и циркония на морфологию кристаллов, что может быть связано с различным механизмом их встраивания в структуру цеолита.

\*\*\*

Анализ литературных данных показывает, что гидротермальный синтез Zr-BEA и других металлзамещенных цеолитов изучен недостаточно. Небольшие изменения в методике приготовления реакционного геля приводят к существенным изменениям в кинетике синтеза и, возможно, в механизме встраивания циркония. Неясно, каким образом происходит торможение синтеза добавками циркония и связано ли это со стадией оствальдовского созревания. Нет информации и о механизме формирования кислотных центров на разных стадиях кристаллизации образцов Zr-BEA. Исследование механизма синтеза Zr-BEA позволит систематизировать имеющиеся в литературе данные и рационально подойти к приготовлению катализаторов на основе Zr-BEA.

#### **1.1.4. Получение цирконийсодержащих цеолитов методом пост-синтетического модифицирования**

Прямой гидротермальный синтез цирконийсодержащих цеолитов имеет ряд недостатков, связанных с использованием коррозионных реагентов, большой длительностью и низкой концентрацией кислотных центров. Поэтому, авторы [39]

предлагаются методы синтеза Zr-BEA, основанные на пост-синтетической обработке. Этот метод включает деалюминирование алюминийсодержащего цеолита BEA, приводящее к созданию «силанольных гнезд» — дефектов в структуре, и обработку раствором соли циркония. После прокалики происходит встраивание циркония в тетраэдрические позиции каркаса (рис. 1.10).

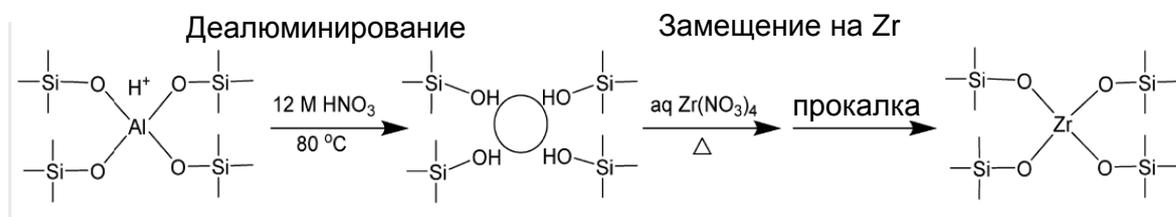


Рисунок 1.10. Двухстадийная схема пост-синтетической обработки Al-BEA для получения Zr-BEA. [39]

Данный метод позволяет получать образцы Zr-BEA с содержанием металла близким к исходному содержанию алюминия в цеолите [40,41]. Однако авторы [40-42] указывают, что пост-синтетические обработки, особенно связанные с «жестким» деалюминированием в азотной кислоте, приводят к образованию большого количества дефектов. Часть дефектов не взаимодействует с солью циркония на второй стадии и сохраняется в итоговом материале [43]. По данным Сушкевича и соавт. [43] этот эффект связан с диффузионными ограничениями для транспорта соли циркония в порах цеолита во время обработки в жидкой фазе. Это обстоятельство, в свою очередь, ограничивает количество Zr, которое может быть встроено в структуру. Таким образом, получаемые цеолиты Zr-BEA содержат большое количество Si-OH групп в структуре, что делает эти материалы гидрофильными, в отличие от Zr-BEA, полученных прямым гидротермальным синтезом. Кроме того, по данным [43] цирконий в образцах, полученных пост-синтетически, формирует, в основном, «открытые» центры с одной или двумя Zr-OH группами.

Валтчев и соавт. [41] предложили другой способ изоморфного замещения в цеолитах. В качестве исходного материала используется германийсодержащий цеолит, например, полиморф С цеолита Бета (BEC), родственный цеолиту BEA (рис. 1.11). Германосиликаты с такой структурой получают в ходе добавления к реакционным гелям оксида германия.

В структуре ВЕС содержатся двенадцатичленные кольца, представляющие собой входы в трехмерную систему каналов  $6.3 \times 7.5 \text{ \AA}$  и  $6.0 \times 6.9 \text{ \AA}$ . Эти поры являются прямыми и взаимно перпендикулярными. Такая система каналов является оптимальной для транспорта достаточно крупных молекул в ходе катализа [41]. Также в структуре присутствуют двойные четырехчленные кольца, не типичные для алюмокремниевых цеолитов. Атомы германия в структуре ВЕС занимают позиции именно в этих субъединицах, чем и обусловлен эффект образования структуры ВЕС при добавке  $\text{GeO}_2$  в гель при синтезе цеолита.

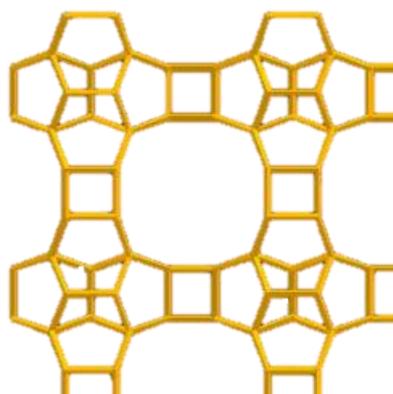


Рисунок 1.11. Проекция структуры ВЕС на плоскость [001].

В работе [41] показано, что для германосиликата ВЕС с  $\text{Si/Ge}=3,6$  при обработке в суспензии  $\text{AlCl}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$  происходит замещение германия на алюминий. Полученный Al-ВЕС имеет соотношение  $\text{Si/Ge}=6,7$  и  $\text{Al}(\text{Ge}+\text{Si})=35$ , что соответствует замещению 46% германия на алюминий в структуре. Встраивание алюминия в структуру было подтверждено ЯМР-спектрами на ядрах  $^{27}\text{Al}$ . Кроме того, появление в структуре  $\text{Al}^{3+}$  привело к созданию протонных кислотных центров.

По данным [41,42] удаление германия из структуры ВЕС при пост-синтетической обработке сопровождается аморфизацией. Это происходит за счет большой скорости вымывания германия в кислой среде и малой скорости встраивания алюминия. Также важно отметить, что действие воды или разбавленных растворов кислот приводит к вымыванию германия и образованию отдельной фазы  $\text{GeO}_2$ . Авторами [44] показано, что замещение в мягких условиях части германия на кремний придает структуре гидролитическую стабильность. Поэтому, для предотвращения разрушения структуры ВЕС авторами было предложено проводить замещение в две стадии. На второй стадии, оставшийся в

структуре германий удаляется и изоморфно замещается на алюминий или другой катион.

\*\*\*

Обзор данных о пост-синтетическом модифицировании алюминийсодержащих цеолитов атомами циркония указывает на существенные недостатки этого метода. Получаемые таким образом цеолиты содержат большое количество дефектов внутри кристаллов, причем кислотные центры локализованы преимущественно вблизи внешней поверхности [43]. Таким образом, традиционно применяемые методы пост-синтетического модифицирования не позволяют получать гидрофобные цеолиты что важно для сохранения активности в условиях жидкофазного катализа. Также в таких цеолитах активные центры не расположены внутри системы микропор, что необходимо для форм-селективности.

Использование германосиликатов для пост-синтетического модифицирования атомами циркония представляет собой интересную альтернативу. Легкость, с которой германий покидает позиции в каркасе, позволяет проводить обработки в мягких условиях. Также большая концентрация германия в структуре, что типично для германосиликатов ВЕС, позволяет добиться максимальных степеней замещения и получить материал с высокой концентрацией кислотных центров. Важной задачей, в этой связи, становится разработка и оптимизация экспериментальной процедуры, которая позволит сбалансировать скорость удаления германия из структуры и скорость встраивания циркония.

## **1.2. Кислотные центры цирконийсиликатных катализаторов и методы их исследования**

### **1.2.1. Экспериментальные методы изучения цирконийсодержащих цеолитов**

Важное место в исследовании цирконийсодержащих цеолитов, как и других льюисовских кислотных катализаторов, занимают методы исследования их активных центров. Для этого, зачастую, используют целый спектр физико-химических методов. Поэтому в обзоре будут кратко рассмотрены наиболее информативные методы исследования цирконийсодержащих цеолитов, а также обсуждены данные, которые могут быть получены с использованием этих методов.

**УФ-спектроскопия** часто используется для исследования состояния циркония в Zr-ВЕС и других материалах [45-46]. Появление в спектрах полосы

поглощения при 250 нм является признаком наличия в образцах примесей оксида циркония  $ZrO_2$  (рис. 1.12).

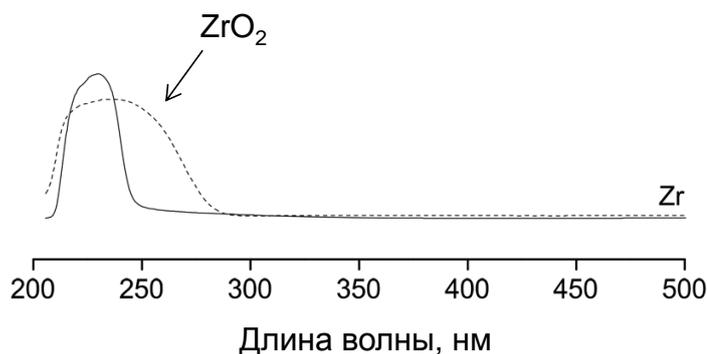


Рисунок 1.12. УФ-спектры цеолита Zr-BEA и оксида  $ZrO_2$  (пунктир) [46].

Для цеолитов Zr-BEA в спектрах присутствует полоса при 220 нм, характерная для циркония в тетраэдрической координации. Используя данные УФ-спектроскопии, Даспенс и соавт. [46] отмечают, что формирование отдельной фазы оксида циркония, при соотношении Si/Zr в синтезе Zr-BEA около 150, представляется маловероятным. Кроме того, цирконий в структуре цеолита может образовывать центры с координационным числом (КЧ) больше четырех за счет адсорбции двух молекул воды, при этом не ясно, как такая гидратация может влиять на УФ-спектры.

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)** позволяет идентифицировать атомы циркония, окруженные преимущественно Zr-O-Si мостиками [46,47] (рис. 1.13).

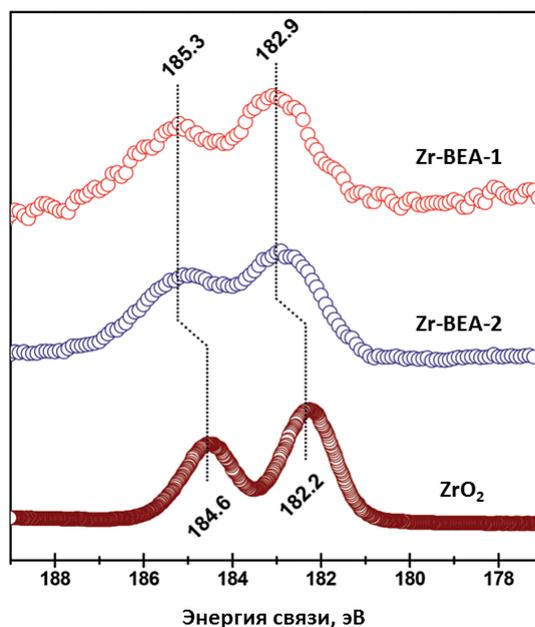


Рисунок 1.13. Спектры РФЭС Zr 3d для оксида циркония и образцов Zr-BEA [46].

Авторами [46] показано, что в образце Zr-BEA линия Zr 3d<sub>5/2</sub> в фотоэлектронном спектре сдвинута на 0,7 эВ относительно чистого оксида циркония. Такое смещение полосы в большие значения энергии связи указывает на дополнительный перенос электронной плотности от атома циркония, т.е. на формирование более сильных кислотных центров Zr<sup>4+</sup> в силикатной матрице цеолита.

**Рентгеновская дифракция** является чувствительным методом к изоморфному замещению в структуре цеолита [45-47]. По данным Донгаре и соавт. [48], объем элементарной ячейки цеолита MFI увеличивается при введении в структуру циркония (рис. 1.14а). Это связано с большим ионным радиусом Zr<sup>4+</sup> по сравнению с Si<sup>4+</sup> (0,79 против 0,40 Å).

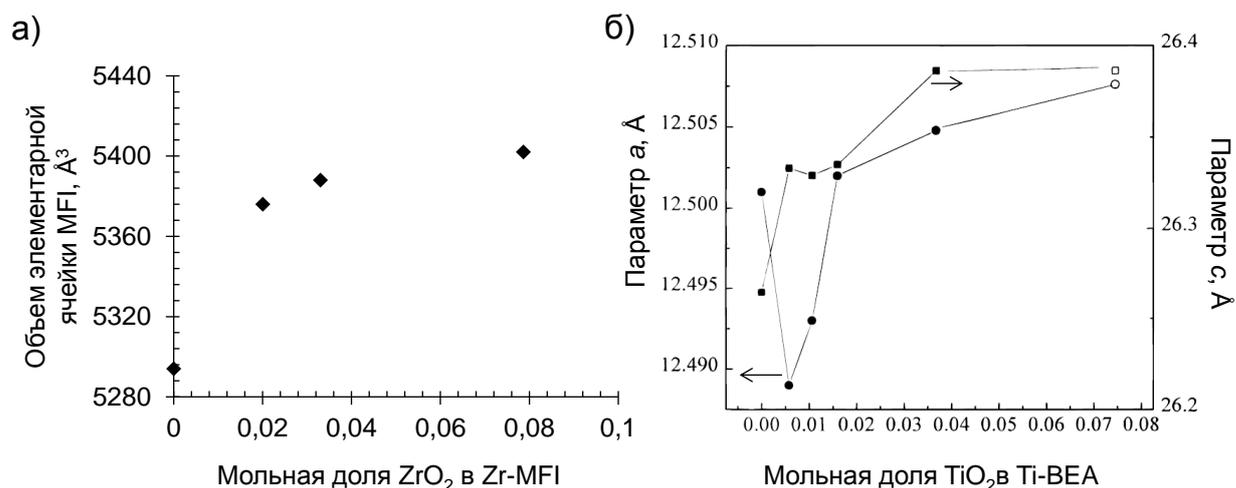


Рисунок 1.14. а) Зависимость объема элементарной ячейки от мольной доли ZrO<sub>2</sub> в образце Zr-MFI [48]; б) зависимость параметров *a* и *c* элементарной ячейки BEA в тетрагональной сингонии от мольной доли TiO<sub>2</sub> в образце [26].

Замещение большим по размеру цирконием в позициях каркаса цеолита в этом случае приводит к увеличению объема. В случае цеолита BEA (рис. 1.14б) обнаружена другая особенность [26]. За счет межслоевого разупорядочения, присущего цеолиту BEA, рефлексы на дифрактограмме значительно уширены. Замещение кремния на титан протекает, как и в случае Zr-MFI, с увеличением объема элементарной ячейки. Однако происходит это с выраженной анизотропией. Зависимость параметра *a* от мольной доли титана имеет выраженный минимум, в то время как параметр *c* увеличивается монотонно с ростом количества титана в

образце. Авторы указывают, что такие данные не поддаются однозначной интерпретации [26]. Этот пример наглядно демонстрирует ограниченную применимость рентгеновской дифракции к исследованию изоморфного замещения в цеолите ВЕА.

**Рентгеновская спектроскопия поглощения**, в частности анализ особенностей дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (**EXAFS**), часто используется при исследовании состояния металла в структуре цеолита. На рис. 1.15 представлены типичные данные EXAFS [45], полученные для образцов оксида циркония и мезопористого силиката, модифицированного цирконием (Zr-MCM-48).

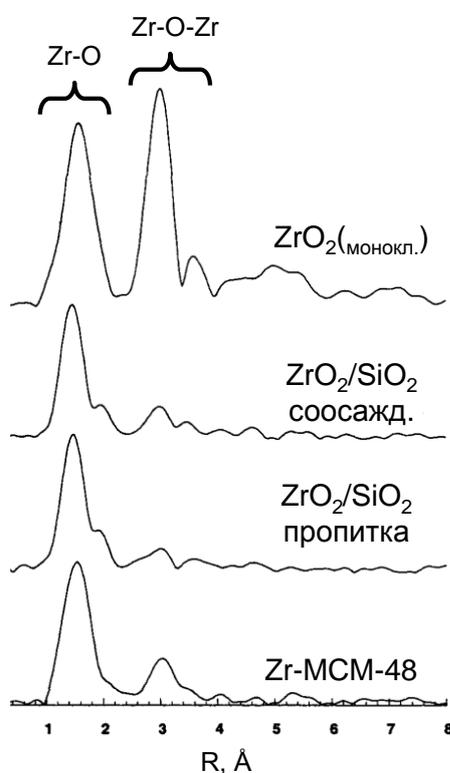


Рисунок 1.15. Фурье-трансформанты EXAFS на К-крае Zr для оксида циркония, оксида циркония, нанесенного на силикагель и образца Zr-MCM-48 [45].

Сигнал на кривой EXAFS, соответствующий связи Zr-O-Zr при 3,5 Å, является интенсивным для образца оксида циркония и сопоставим по интенсивности с пиком от первой координационной сферы Zr-O (рис. 1.15). Для образцов оксида циркония, нанесенного на силикагель, интенсивность Zr-O-Zr пика существенно ниже, что указывает на преимущественное образование Zr-O-Si связей. Кремний вносит малый вклад в рассеяние в EXAFS, в связи с чем

интенсивность сигнала от второй координационной сферы оказывается низкой. Для образца Zr-MCM-48 число связей Zr-O-Zr на атом Zr по результатам моделирования составляет 1,29, что в 3 раза меньше, чем для ZrO<sub>2</sub>. Таким образом, можно предположить, что, частично, цирконий распределен по силикату MCM-48, но возможно и образование агломератов или небольших количеств отдельной фазы оксида.

Авторы [39] использовали EXAFS при исследовании дисперсности циркония, нанесенного на dealюминированный цеолит BEA. При пропитке цеолита оксихлоридом циркония ZrOCl<sub>2</sub> интенсивность сигнала Zr-O-Zr оказалась больше, чем при пропитке нитратом циркония. То есть, использование нитрата циркония приводит к большему количеству связей Zr-O-Si, и, как следствие, к увеличенной дисперсности.

Для исследования кислотных свойств цирконийзамещенных цеолитов чаще всего применяется **ИК-спектроскопия молекул-зондов**. Наиболее часто используемыми зондами являются пиридин, циклогексанон, СО и ацетонитрил-d<sub>3</sub>. Адсорбция **циклогексанона** для оценки льюисовской кислотности была предложена Корма и соавт. [19] для металлзамещенных цеолитов. Полоса 1713 см<sup>-1</sup> появляется в спектрах кремнистого цеолита Si-BEA при адсорбции циклогексанона при 25 °С, что связано с колебанием  $\nu_{as}(C=O)$  в слабо адсорбированном циклогексаноне. В случае адсорбции на Sn-BEA эта же полоса поглощения наблюдалась уже при 1665 см<sup>-1</sup>, что связано с сильным взаимодействием карбонильной группы и кислотного центра Sn<sup>4+</sup>. Для Ti-BEA обнаружен более слабый сдвиг полосы в меньшие волновые числа, до 1681 см<sup>-1</sup>. Это хорошо коррелирует со слабыми льюисовскими кислотными свойствами Ti-центров в Ti-BEA, по сравнению со Sn-BEA. При адсорбции циклогексанона на образец Zr-BEA (Si/Zr=131) [49] появляются полосы 1660 см<sup>-1</sup> и 1680 см<sup>-1</sup>. Это может указывать на существование нескольких типов центров, различающихся по силе. Подтверждением этому являются эксперименты по откачке сорбированного циклогексанона при нагреве образца. Полоса 1680 см<sup>-1</sup> исчезает из спектров после откачки при 100 °С, в то время как полоса 1660 см<sup>-1</sup>, соответствующая более сильным центрам по интерпретации Корма [19], сохраняется и после откачки при 150 °С.

Сводка данных по адсорбции циклогексанона представлена в табл.1.1. Видно, что большинство металлов в структуре цеолита адсорбируют циклогексанон прочнее, чем кремнистый цеолит Si-BEA, который взаимодействует с циклогексаноном за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил [50].

**Таблица 1.1.** Кислотные свойства металлсодержащих цеолитов BEA по данным ИКС адсорбированного циклогексанона.

Образец	Частота $\nu_{as}(C=O)$ , $cm^{-1}$	Сдвиг отн. газовой фазы, $cm^{-1}$	источник
Si-BEA	1713	21	[19]
Ti-BEA	1681	53	[19]
Sn-BEA	1665	69	[19]
Zr-BEA	1680, 1660	54, 74	[49]
V-BEA	1688	46	[19]
Nb-BEA	1680, 1660	54, 74	[49]
Ta-BEA	1670	64	[49]

С другой стороны, согласно данным Гантера и соавт. [51], сила льюисовских кислотных центров в цеолитах напрямую коррелирует с электроотрицательностью по шкале Малликена. При таком подходе, различия между  $Nb^{5+}$  и  $Zr^{4+}$  должны проявляться в спектрах, так как их электроотрицательности сильно отличаются (400 и 351 кДж/моль, соответственно). Однако, адсорбция циклогексанона на Zr-BEA и Nb-BEA приводит к одинаковым положениям полос  $\nu_{as}(C=O)$  в ИК-спектрах. Это обстоятельство связано с различной структурой активных центров в металлзамещенных цеолитах.

**Пиридин** наиболее часто используют в качестве молекулы-зонда для определения природы кислотных центров цеолитов. Подробный анализ адсорбции пиридина на образцах Zr-BEA был сделан Сушкевичем и соавт. [52] (рис. 1.16).

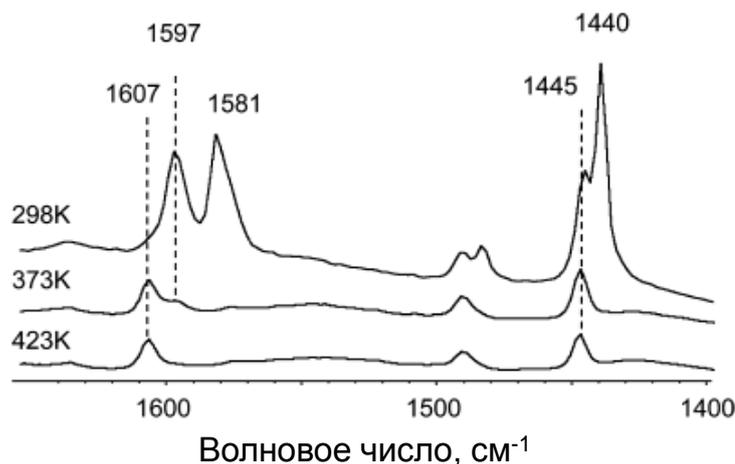


Рисунок 1.16. ИК-спектры пиридина, адсорбированного на образце Zr-BEA с Si/Zr=134 при разных температурах предварительной откачки [52].

После адсорбции при комнатной температуре и последующей откачки в спектре появляются полосы при 1445 и 1607  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие пиридину, адсорбированному на льюисовских кислотных центрах. Положение полос является типичным для пиридина, адсорбированного на оксиде и силикате циркония [53] и соответствует комплексу  $\text{Py} \dots \text{Zr}^{4+}$ . Интенсивность этих полос несильно меняется после откачки при 150  $^{\circ}\text{C}$ , что указывает на достаточно сильное взаимодействие. Полосы же слабосорбированного пиридина при 1440, 1581 и 1597  $\text{см}^{-1}$  исчезают из спектров после нагрева (рис. 1.16). Расчеты по закону Бера с коэффициентом поглощения 1,11  $\text{мкмоль/см}$  позволяют установить концентрацию льюисовских кислотных центров  $\sim 100$   $\text{мкмоль/г}$ . Эта величина хорошо соответствует объемному содержанию циркония в образце, полученному с помощью химического анализа.

Важно также отметить, что полосы при 1550-1540 и 1638  $\text{см}^{-1}$ , [54] относящиеся к протонированному пиридину, в спектрах отсутствуют. Видимо, существующие в образце Zr-OH группы не являются достаточно кислотными для протонирования пиридина. К таким же выводам пришли авторы [51] при анализе ЯМР-спектров на ядрах  $^{15}\text{N}$  в пиридине, адсорбированном на Zr-BEA. Серьезным недостатком ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина является перекрывание полос координированного к  $\text{Zr}^{4+}$  и слабосорбированного пиридина при 1445  $\text{см}^{-1}$ , как это видно из рис. 1.14, поэтому для анализа проще использовать более чувствительную полосу при 1607  $\text{см}^{-1}$ .

Помимо ИК-спектров адсорбированного пиридина, для исследования состояния циркония в Zr-BEA часто применяют ИК-спектроскопию CO, адсорбированного при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  [52,55] (рис. 1.17).

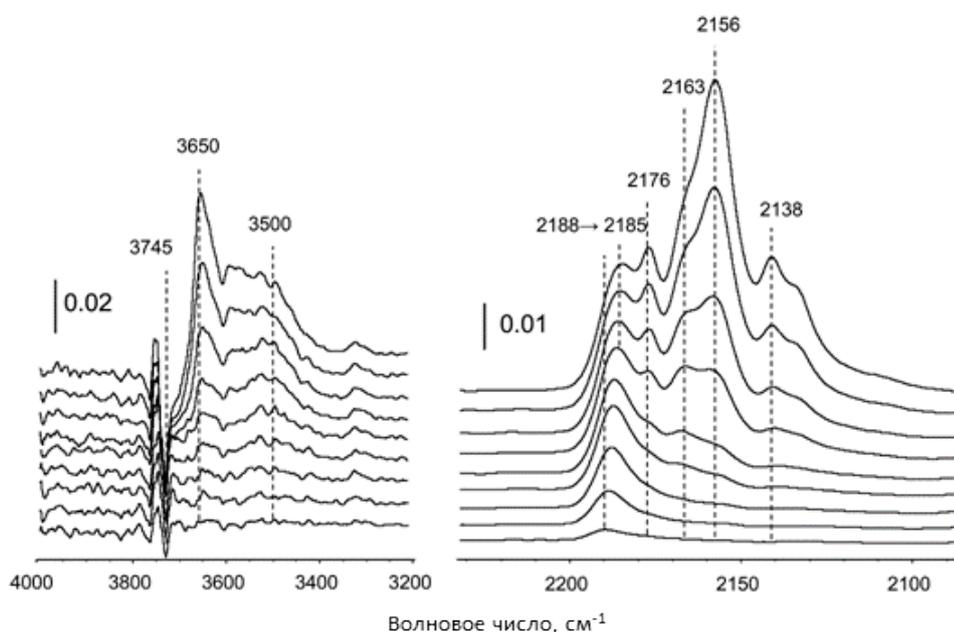


Рисунок 1.17. ИК-спектры в области колебаний OH- и CO-групп при адсорбции CO на образец Zr-BEA при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  [52].

Согласно интерпретации авторов [52,55], полоса при  $2188\text{ см}^{-1}$ , которая при увеличении степени заполнения смещается к  $2185\text{ см}^{-1}$ , соответствует связыванию CO с «открытым» льюисовским кислотным центром  $\text{Zr}^{4+}$ . Полоса  $2163\text{ см}^{-1}$  относится к адсорбции CO на слабокислотных  $\text{Si-O(H)}\rightarrow\text{Zr}$  группах. Полоса  $2176\text{ см}^{-1}$  приписывается «закрытым» циркониевым центрам, рядом с которыми отсутствуют дефектные OH-группы. Остальные полосы в спектре связаны с Si-OH группами цеолита ( $2156\text{ см}^{-1}$ ) и физисорбированным CO ( $2138\text{ см}^{-1}$ ). При адсорбции CO в области валентных колебаний OH-группы появляется отрицательная полоса при  $3745\text{ см}^{-1}$  и широкая полоса при  $3650\text{ см}^{-1}$  за счет взаимодействия Si-OH групп с CO. Аддукт CO с OH-группами, кислотность которых несколько выше, чем у Si-OH, даёт в спектрах широкую полосу при  $3500\text{ см}^{-1}$  от колебания  $\nu(\text{OH})$ . Таким образом, данные показывают, что ИК-спектроскопия адсорбированного CO является единственным методом, позволяющим измерять не только общее число льюисовских кислотных центров, но и разделять «открытые» и «закрытые» центры в структуре.

Ацетонитрил- $d_3$  часто используют для исследования состояния металлов в тетраэдрических позициях цеолитов. В случае Sn-BEA авторы [56] указывают на то, что валентное колебание нитрильной группы ( $C\equiv N$ ) в  $CD_3CN$  меняет частоту при адсорбции на «открытых» и «закрытых» центрах  $Sn^{4+}$ . Данные [57] указывают на то, что адсорбция на слабокислотных Sn-OH группах или Si-(H)O-Sn мостиковых группах также может приводить к появлению новой полосы в спектре адсорбированного ацетонитрила- $d_3$ . В случае Zr-BEA  $CD_3CN$  проявляет несколько меньшую чувствительность и селективность как зонд [54]. В работе [58] показано, что при адсорбции  $CD_3CN$  на образцы Zr-BEA в спектрах появляется полоса при  $2303\text{ см}^{-1}$ , которая коррелирует с количеством введенного в образец  $ZrO_2$  (рис. 1.18).

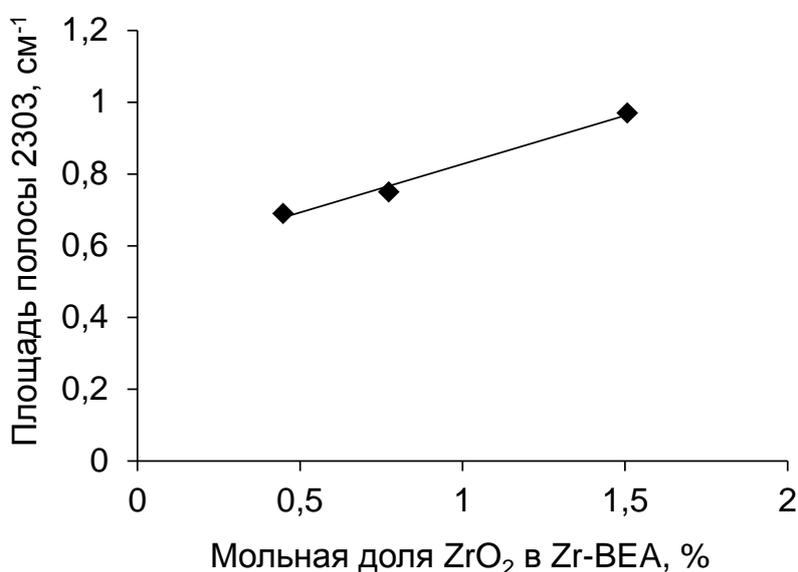


Рисунок 1.18. Зависимость площади полосы при  $2303\text{ см}^{-1}$  в спектрах адсорбированного  $CD_3CN$  от мольной доли оксида циркония в образцах Zr-BEA. [58]

Смещение полосы колебания нитрильной группы в большие волновые числа при адсорбции (относительно частоты  $\nu(C\equiv N)$  в газообразном  $CD_3CN$  при  $2268\text{ см}^{-1}$ ) связано со взаимодействием с льюисовским кислотным центром  $Zr^{4+}$ . Непонятным является то обстоятельство, что площадь полосы  $2303\text{ см}^{-1}$  при экстраполяции количества циркония к нулю имеет конечное значение (рис. 1.18). Кроме того, в отличие от CO, адсорбция ацетонитрила не приводит к появлению отдельных полос для «открытого» и «закрытого» центров.

В работе [52] показано, что адсорбция ацетонитрила не происходит на «закрытых» циркониевых центрах ввиду их низкой кислотности. Адсорбция CO после CD<sub>3</sub>CN показала, что площадь полосы 2176 см<sup>-1</sup>, относящаяся к CO, адсорбированному на «закрытом» центре, практически не меняется в интенсивности. Видимо, оценки количества льюисовских кислотных центров в Zr-BEA по адсорбированному ацетонитрилу приводили к учету только «открытых» центров.

**Метод термопрограммируемой десорбции (ТПД)** активно применяется для характеристики кислотных центров алюминийсодержащих цеолитов [59]. Чаще всего в качестве молекулы-зонда для ТПД-эксперимента используют аммиак. Однако показано, что в Sn-BEA и Zr-BEA связывание аммиака происходит гораздо слабее, чем в традиционных цеолитах. Как следствие, пики на кривой ТПД от слабосорбированного и координированного аммиака сливаются [60]. Авторы [61] предлагают использовать трет-бутанол, ацетонитрил и диэтиловый эфир для ТПД на Sn-BEA. По их данным, пик десорбции диэтилового эфира при 127 °C связан с разложением стехиометрического комплекса (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O...Sn<sup>4+</sup>. Кроме того, показано, что заполнение образца диэтиловым эфиром составило 120 мкмоль/г, что близко к содержанию олова в структуре. Это дополнительно подтверждает образование комплекса со стехиометрией 1:1. Косвенно на это указывает и отсутствие какой-либо адсорбции диэтилового эфира на кремнистом цеолите Si-BEA.

Авторы [62] исследовали термодесорбцию диэтилового эфира с образца Zr-BEA с Si/Zr=170 (рис. 1.19).

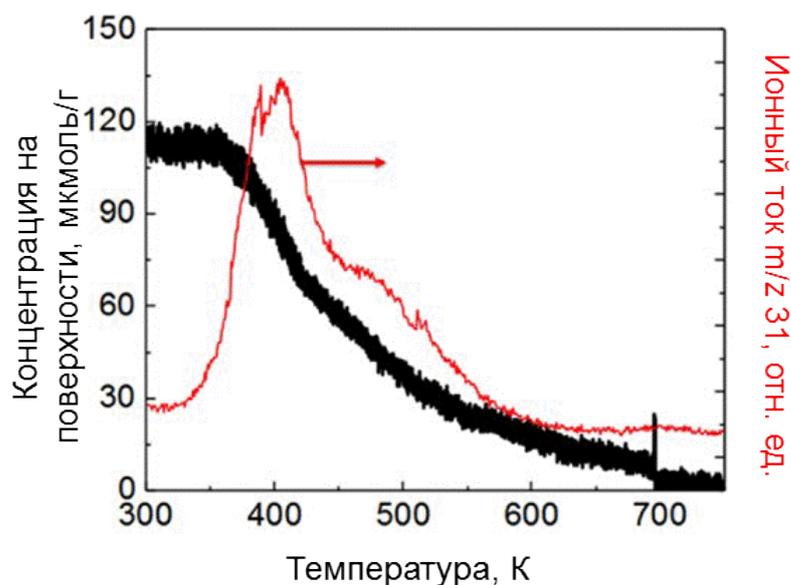


Рисунок 1.19. Результаты ТПД диэтилового эфира на образце Zr-BEA [62].

Результаты подтверждают, что адсорбция диэтилового эфира происходит также с образованием комплекса 1:1, как следует из количества десорбировавшегося эфира. Зависимость скорости десорбции эфира от температуры имеет два максимума, при 127 и 230 °С. Видимо, это связано с некоторой неоднородностью в состоянии циркония в образцах или присутствием центров разной силы.

Таким образом, к настоящему времени в литературе представлено большое количество методов исследования структуры и кислотности циркониевых центров в цеолитных матрицах. Комбинация нескольких наиболее чувствительных и информативных методов, таких как EXAFS-спектроскопия, ИК-спектроскопия и ТПД молекул-зондов, позволяет детально охарактеризовать состояние циркония в образцах Zr-BEA.

### 1.2.2. Кислотные центры в системе $ZrO_2-SiO_2$

В виду того, что цирконийзамещенные цеолиты активно применяются в гетерогенном катализе сравнительно недавно, представляется целесообразным подробно остановиться на рассмотрении смежных систем. Структура кислотных центров оксидов циркония в чистом виде и в смеси с силикагелем достаточно подробно изучены [63,64].

Кислотность оксида циркония обусловлена наличием на поверхности катионов  $Zr^{4+}$ , проявляющих люисовские кислотные свойства [65]. Такие центры с выраженной координационной ненасыщенностью на углах и ребрах

микрокристаллов  $ZrO_2$  обладают повышенной льюисовской кислотностью, а центры на гранях являются менее кислотными [63]. Кислород мостикового центра Zr-O-Zr является слабым основанием и образует карбонаты с  $CO_2$ , который выступает в роли слабокислотного зонда [65]. Гидроксильные группы на поверхности оксида циркония являются очень слабыми Бренстедовскими кислотами, их  $pK_a \sim 8$  [66]. Кроме того, пиридин, аммиак и ряд других оснований не протонируются при адсорбции на Zr-OH группах [67]. При нагреве в вакууме за счет дегидроксилирования часть Zr-OH групп превращается в льюисовские кислотные центры средней силы [63].

В случае смешанных систем на основе оксида кремния и циркония важным фактором является способ смешения прекурсоров циркония и кремния на стадии формирования геля (рис. 1.20) [68].

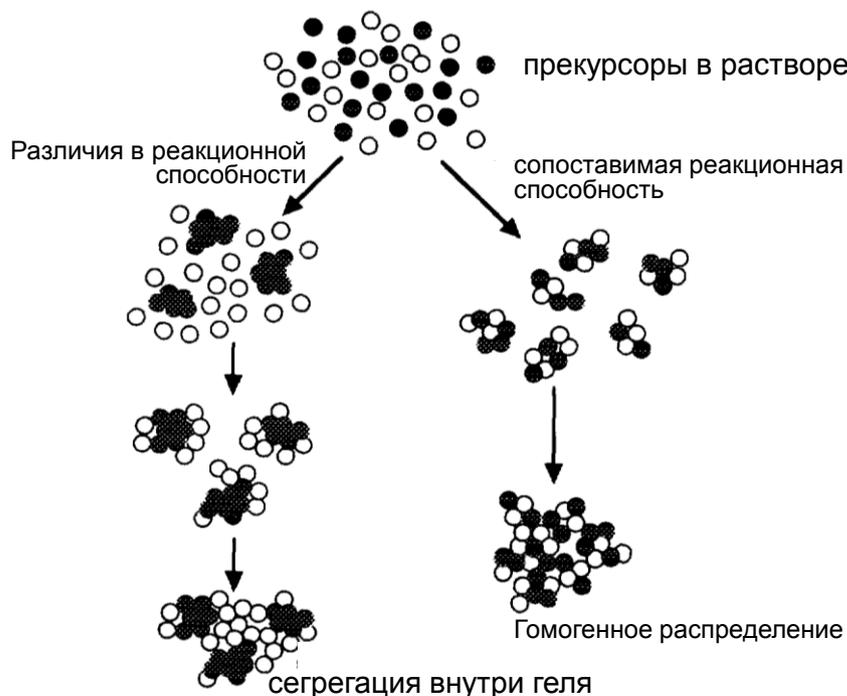


Рисунок 1.20 Схема образования цирконийсиликатных гелей с разной текстурой и распределением кремния и циркония. [68]

Авторы [68] подробно изучали продукты соосаждения тетраэтоксисилана и ацетилацетона циркония. Было показано, что добавление к тетраэтоксисилану азотной кислоты приводит к частичному гидролизу Si-OEt групп с образованием Si-OH групп. Эта стадия увеличивает реакционную способность источника кремния. При добавлении к прегидролизованному тетраэтоксисилану источника

циркония образуется большое количество контактов Zr-O-Si, и в итоговом геле цирконий распределяется равномерно. В случае, когда предварительного гидролиза тетраэтоксисилана не проводили, цирконий при прокатке геля формировал фазу оксида отдельно от SiO<sub>2</sub>. Сегрегация циркония приводила к уменьшению площади поверхности по БЭТ, что связано с низкой пористостью оксида циркония.

В образцах с равномерным распределением циркония наблюдается формирование большого количества льюисовских кислотных центров [69]. Показано, что для чистого оксида циркония сила льюисовских кислотных центров несколько меньше, чем для цирконийсиликатных смешанных оксидов [70]. Это подтверждается данными РФЭС [71] и дифференциальной калориметрией адсорбированного NH<sub>3</sub>. [69,70]. При этом количество льюисовских кислотных центров линейно зависит от общего содержания циркония в образцах серии Zr<sub>x</sub>·Si<sub>y</sub>O<sub>2</sub>. [69]

Брендстедовские кислотные центры средней силы также присутствуют в цирконийсиликатных катализаторах. Предположительно, поляризация цирконием соседней с ним Si-OH группы в силикате приводит к появлению у последней выраженных кислотных свойств, как это представлено на рис. 1.21.

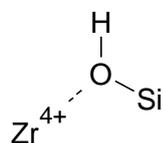


Рисунок 1.21 Структура Бренстедовского кислотного центра в смешанном оксиде



Ранее предполагалось, что цирконий замещает, как показано на рис. 1.22, позицию кремния в структуре SiO<sub>2</sub>, из-за чего возникает нескомпенсированный заряд. Схожая точка зрения высказывается и в недавней работе Ванга и соавт. [67]

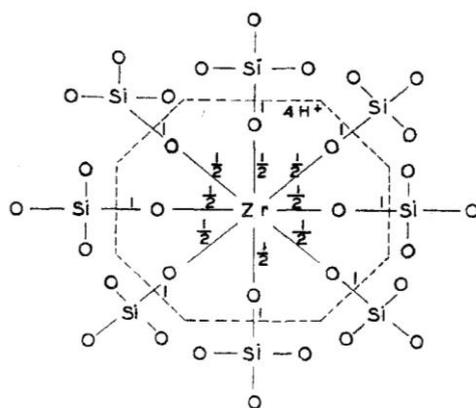


Рисунок 1.22. Гипотетическая структура кислотного центра, возникающего при изоморфном замещении кремния на цирконий в  $\text{SiO}_2$ . [72]

Данная концепция предполагает образование 4-х новых протонных центров на один атом циркония. Такое соотношение экспериментально не подтверждается [48]. Тем не менее, данные EXAFS [48] указывают, что КЧ циркония в цирконийсиликатных ксерогелях равняется 7-8, в соответствии с моделью на рис. 1.22. Можно предположить, что появление брэнстедовских кислотных центров связано, по крайней мере, с частью атомов циркония в такой координации.

### 1.2.3. Структура льюисовских кислотных центров цирконийсодержащих цеолитов

Большое количество сведений в литературе посвящено теоретическому моделированию структуры активных центров цирконийзамещенных цеолитов. Авторы [73] использовали метод функционала плотности (DFT) для изучения состояния олова и циркония в структуре цеолита BEA. Модель представляла собой фрагмент кристаллической структуры цеолита BEA. Атом металла помещался в кристаллографическую позицию (Т-позицию) Т9. Выбор этой позиции для атома циркония обусловлен тем, что результаты расчета для Zr в разных Т-позициях отличались несущественно [73]. Проведен расчет поверхности потенциальной энергии для реакции МПВО (Меервейна-Понндорфа-Верлея-Оппенауэра) между циклогексаноном и 2-бутанолом. Отмечается, что структура НСМО атома циркония является дескриптором каталитического действия Zr-BEA (рис. 1.23).

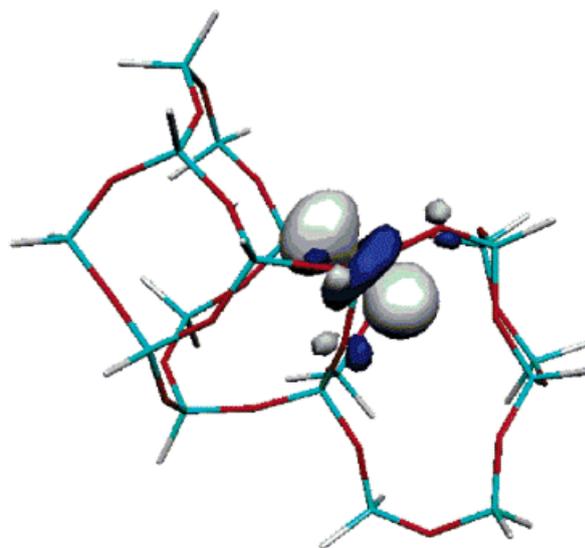


Рисунок 1.23. НСМО в Zr-BEA по данным [73].

НСМО локализована в основном на  $d_z^2$ -орбитали атома циркония. При адсорбции льюисовского основания – карбонильной группы циклогесанона, происходит донирование электронной плотности на эту НСМО. При этом соседние атомы кислорода (в тетраэдре  $ZrO_4$ ) не участвуют в адсорбции.

По мнению авторов, участие кислорода решетки цеолита в каталитическом цикле может понижать барьеры ряда реакций. Например, при адсорбции 2-бутанола на циркониевом центре происходит образование алкокси-интермедиата, за счет переноса протона с С-ОН группы спирта на кислород Zr-O-Si, с образованием мостикового протона  $Zr\leftarrow O(H)-Si$ . Авторы предполагают, что низкая основность кислорода в Zr-O-Si приводит к пониженной активности, т.к. стадия переноса протона замедляется.

Кроме того, представляется важным идентификация Т-позиций циркония в структуре цеолита BEA [39]. Это, по мнению авторов, позволит объяснить различия в активности образцов Zr-BEA, полученных разными методами. В структуре цеолита BEA есть 9 кристаллографических позиций атомов кремния (рис. 1.24). Цирконий может занимать как некую предпочтительную позицию, так и распределяться статистически.

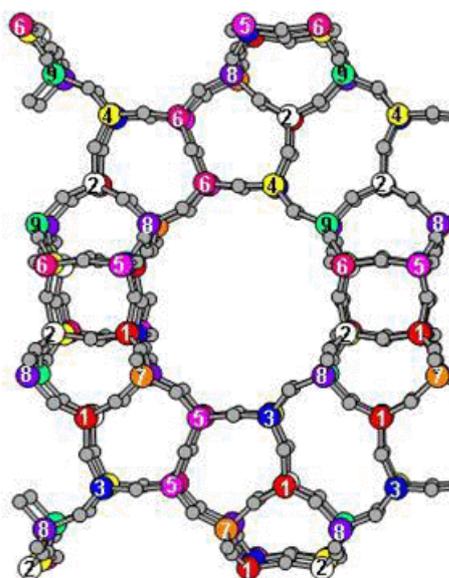


Рисунок 1.24. Структура цеолита BEA с пронумерованными T-позициями. Атомы кислорода обозначены серым [74].

Работа [74] посвящена исследованию Zr-BEA методом DFT в периодических граничных условиях. По данным авторов [74,75], цирконий в позиции T2 каркаса в сочленении пяти- и шести- членных колец цеолита обеспечивает минимальную общую энергию. При размещении циркония в позиции T5 энергия увеличивалась на 5 ккал/моль. Это отличается от ранее приведенных результатов для Zr-BEA и Sn-BEA [73,74]. Обнаружено, что искажение углов тетраэдров O-Si-O по соседству с атомом металла является основным источником повышения общей энергии всей структуры. Замещение кремния на цирконий сразу в двух позициях в одном 6-ти членном кольце и образование так называемых парных центров, энергетически невыгодно, по сравнению с одиночным замещением.

Помимо квантовохимических расчетов, состояние циркония в цеолитах изучено экспериментально методом EXAFS [76]. В образце Zr-MEL с Si/Zr=102, цирконий имеет КЧ=3,81±0,25, причем сигнала от связей Zr-O-Zr обнаружено не было. При этом моделирование второй координационной сферы показало, что связям Zr-O-Si при 3,35 Å соответствует КЧ=1,2. Для объяснения этого авторы предположили, что цирконий окружен большим количеством Zr-OH групп, или же формирует с соседним кремнийкислородным тетраэдром общее ребро, как показано на рис. 1.25.

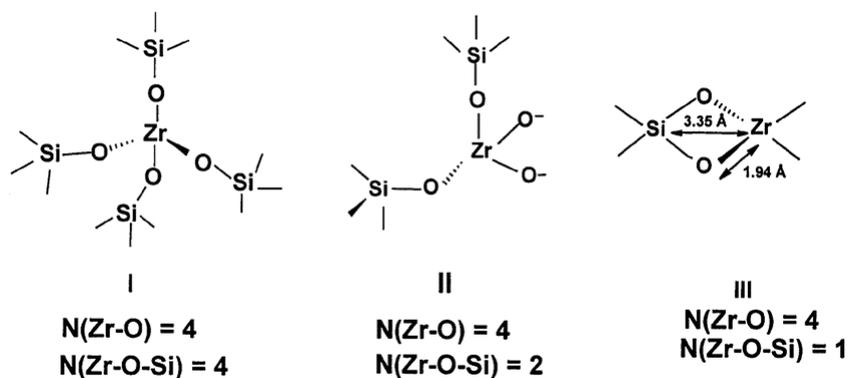


Рисунок 1.25. Предложенные по данным EXAFS модели окружения циркония в цеолите MEL по данным [76].

В отличие от традиционно принятой модели I, где цирконий имеет четыре Zr-O-Si мостика, в цеолите MEL реализуется модель III, которая, по мнению авторов, удовлетворительно описывает данные EXAFS.

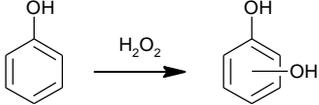
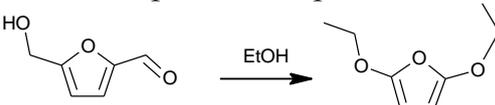
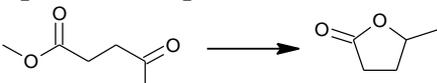
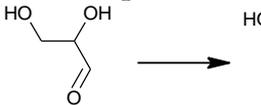
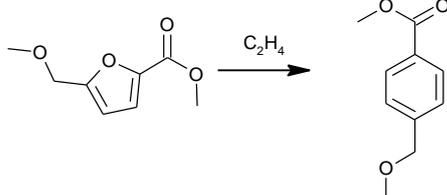
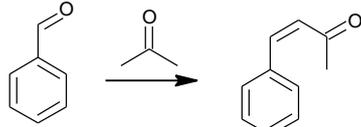
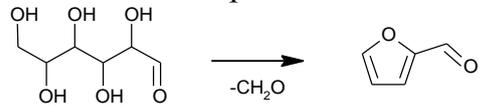
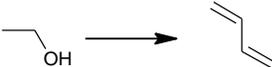
\*\*\*

Литературные данные указывают на то, что природа и сила кислотных центров в цирконийсодержащих катализаторах изучены достаточно подробно. Надежно установлено, что модифицирование силикагелей цирконием приводит к появлению как льюисовских, так и бренстедовских кислотных центров. В случае цирконийсодержащих цеолитов, такие исследования систематически не проводились. Различные по структуре кислотные центры в Zr-BEA могут проявлять разную каталитическую активность. Разработанные физико-химические методы оценки состояния циркония позволяют достаточно надежно исследовать этот вопрос и провести корреляцию между типом центров и активностью.

### **1.3. Цирконийсодержащие цеолиты как катализаторы реакций органического синтеза**

Цирконийзамещенные цеолиты, в особенности Zr-BEA, активно применяются в качестве катализаторов в превращениях углеводов [18], карбонильных соединений [23] и спиртов [77]. Подавляющее число публикаций относится к жидкофазным процессам в закрытых системах автоклавного типа в избытке растворителя. Краткая сводка данных по применению Zr-BEA и других родственных материалов представлена в таблице 1.2.

**Таблица 1.2.** Применение цирконий-содержащих цеолитов в катализе.

Реакция	Условия	Конверсия, %	Сел., %*	Лит. источник
<p>Гидроксилирование</p> 	H <sub>2</sub> O, 80 °С, 10 ч	20	98,5	78
<p>Перенос водорода</p> 	EtOH, 120 °С, 24 ч	81	64	79
<p>Перенос водорода и циклизация</p> 	2-BuOH, 120 °С, 5 ч	97	98	80
<p>1,2-гидридный сдвиг</p> 	H <sub>2</sub> O, 90 °С, 2 ч	-	48	44
<p>Реакция Дильса-Альдера с дегидратацией</p> 	диоксан, 190 °С, 6 ч	26	81	81
<p>Альдольная конденсация</p> 	толуол, 90 °С, 5 ч	94	98	82
<p>Ретроальдольная конденсация и дегидратация</p> 	170 °С, γ-валеролактон, 0,7 ч	90	60	83
<p>Конверсия этанола в бутадиен</p> 	320 °С, газ. фаза, массовая скорость подачи 0,32 ч <sup>-1</sup>	32	67	58

\* - селективность (молярная доля в смеси продуктов), %

Первые упоминания о цирконийсодержащих цеолитах относятся к синтезу 1,2- и 1,4-дигидроксибензолов из фенола и перекиси водорода [78]. При средних уровнях конверсии фенола (табл. 1.4) селективность по продуктам составляла

98,5% при эффективности расхода перекиси 30%. Более поздние исследования [24] аналогичного процесса эпоксирирования алкенов показали, что взаимодействие циркониевых центров в структуре цеолита с пероксидом водорода происходит по следующей схеме (рис. 1.26):

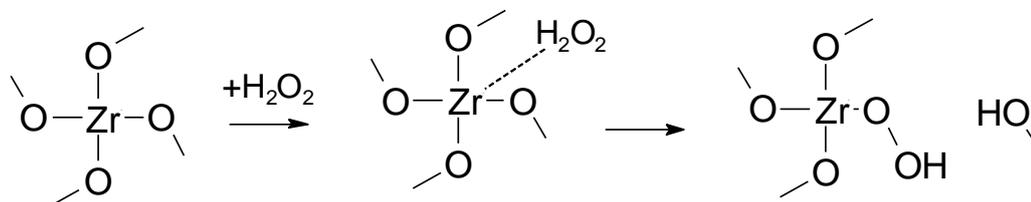


Рисунок 1.26. Взаимодействие  $\text{H}_2\text{O}_2$  с Zr-BEA с образованием гидроперокси-интермедиата.[24]

Адсорбция пероксида водорода на циркониевом центре приводит к образованию гидропероксидного интермедиата, идентифицированного методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения при 250 нм. Данный интермедиат элиминирует воду с образованием «активного кислорода», который, в свою очередь, взаимодействует с бензольным кольцом. Подобные гидропероксидные частицы могут образовываться на Zr-BEA в случае реакции Байера-Виллигера с циклогексаноном и пероксидом водорода [84]. Отмечается, что важную роль в реакциях пероксидного окисления играет именно льюисовская кислотность циркониевого центра. По данным квантовохимических расчетов при адсорбции  $\text{H}_2\text{O}_2$  электронная плотность с атома кислорода донируется на  $d_z^2$ -орбиталь атома циркония и происходит образование гидропероксида. Без этой стадии «активации» дальнейшее присоединение гидропероксида к субстрату не происходит [84]. Это связано с необходимостью поляризации O-O связи в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Интересно отметить, что в работе [24] было найдено экспериментальное подтверждение этих выводов. Авторы [24] измеряли теплоты адсорбции ацетонитрила- $\text{d}_3$  на образцах металлзамещенных цеолитов BEA, в том числе Zr-BEA (рис. 1.27).

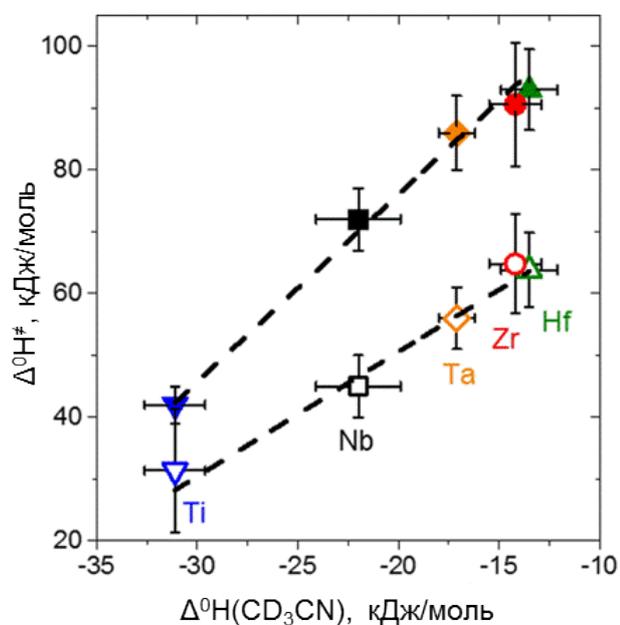


Рисунок 1.27 Корреляции энтальпии активации реакции разложения пероксида водорода (полые символы) и эпоксицирования гексена-1 (закрашенные символы) и теплоты адсорбции ацетонитрила-d<sub>3</sub> [24].

При увеличении теплоты адсорбции ацетонитрила на льюисовском кислотном центре росли и энтальпии активации как разложения пероксида водорода, так и реакции эпоксицирования олефинов. Объясняется это по аналогии с работой [84]. Более сильные льюисовские центры лучше смещают электронную плотность с -ООН и -О-О- групп, что приводит к большей реакционной способности в процессе присоединения к С=С связи субстрата.

Большое количество применений Zr-ВЕА в катализе связано с активностью этих катализаторов в реакциях переноса водорода [85]. Восстановление карбонильного соединения за счет синхронного окисления спирта, т.е. реакция МПВО, хорошо катализируется металлзамещенными цеолитами (табл. 1.2) и оксидами [85]. Эта реакция является составной частью каскадных превращений биосырья. Реакция МПВО имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным восстановлением молекулярным водородом за счет высокой селективности, технологичности, доступности реагентов и устойчивости катализаторов к отравлению [85].

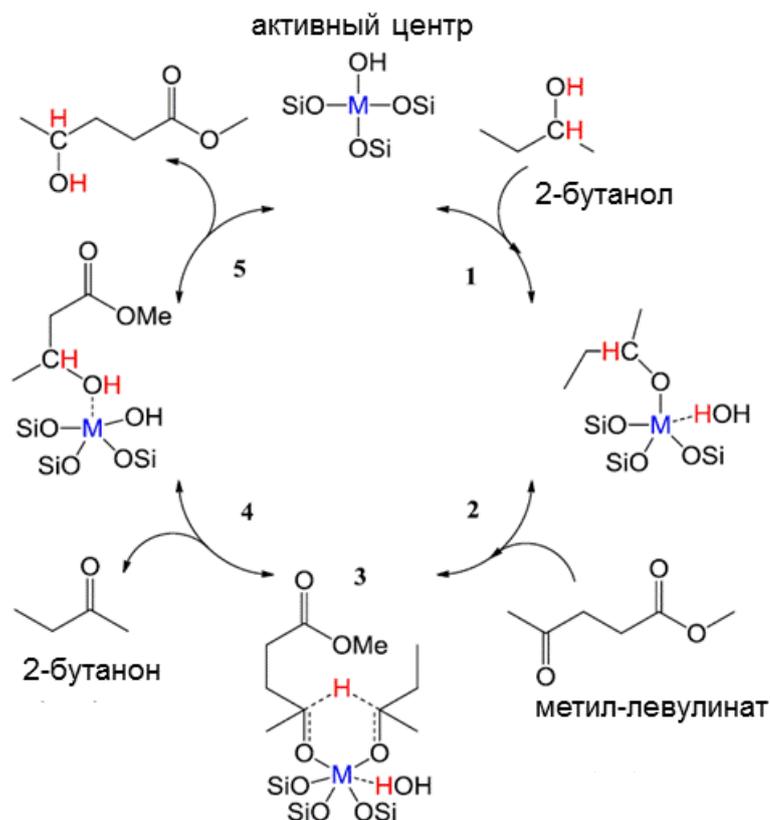


Рисунок 1.28. Предложенный механизм реакции МПВО на металлзамещенных цеолитах на примере 2-бутанола и метил-левулината [86,73].

Механизм реакции МПВО подробно изучался экспериментально и теоретически в нескольких работах [73,86]. На первой стадии происходит взаимодействие льюисовского кислотного центра (рис. 1.28) с молекулой спирта – донора водорода. После дегидратации образуется поверхностный алкокси-интермедиат. На второй стадии происходит адсорбция карбонильного соединения за счет поляризации C=O группы на льюисовском кислотном центре. Затем, через шестичленное переходное состояние происходит перенос гидрогена от  $\alpha$ -C атома алкокси-интермедиата к карбонильной группе. Наличие шестичленного переходного состояния типично для процесса МПВО и для гомогенного катализатора  $AlCl_3$  [87]. После переноса водорода оба реагента десорбируются с активного центра.

Установлена [81] высокая активность Zr-BEA в циклоприсоединении этилена к производным фурана с акцепторными группами по реакции Дильса-Альдера. Предположительно роль льюисовских кислотных центров заключается в

координации производного фурана по атому кислорода, что понижает энергию как переходного состояния, так и продукта циклоприсоединения.

Важной реакцией, в которой Zr-ВЕА проявляет высокую активность, является альдольно-кетоновая конденсация [82]. Данный процесс важен для образования C=C связей, деоксигенации полупродуктов конверсии биосырья и в целом для органического синтеза. Авторы [82] отмечают, что применение традиционных алюминийсодержащих цеолитов и оксидных катализаторов в условиях альдольно-кетоновой конденсации в мягких условиях приводит к их быстрой деактивации за счет прочной адсорбции продуктов реакции и образования продуктов уплотнения.

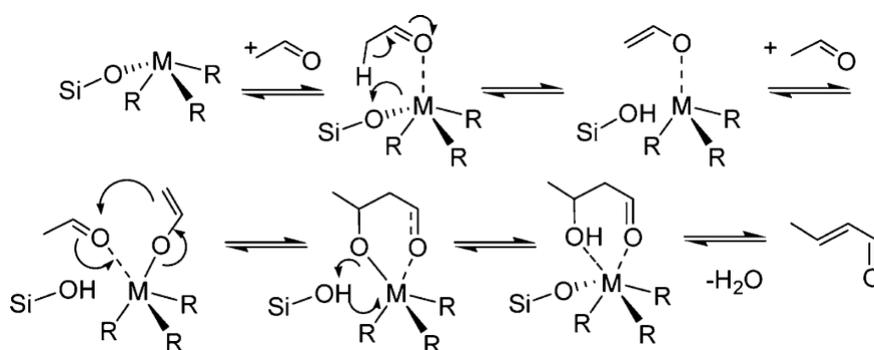


Рисунок 1.29. Механизм альдольно-кетоновой конденсации, предложенный Льюис и соавт. [82]

На рис. 1.29 представлен механизм альдольно-кетоновой конденсации на примере ацетальдегида [89]. На первой стадии происходит отщепление протона при  $\alpha$ -C-атоме альдегида. При этом электронная плотность с C=O группы частично переходит к льюисовскому кислотному центру, и образуется поверхностный енол. Мостик Si-O-Zr при этом расщепляется с образованием Si-OH группы. Нуклеофильный центр при  $\alpha$ -C атоме атакует C=O группу второй молекулы альдегида, адсорбированной на циркониевом центре. Активный центр регенируется при десорбции образовавшегося  $\beta$ -гидрокси-альдегида. При высоких температурах альдоль элиминирует воду с образованием более термодинамически стабильного  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного альдегида. Авторы [88] отмечают, что поляризация C=O группы в адсорбированном альдегиде существенно ослабляет C-H связь при  $\alpha$ -углероде. В качестве подтверждения этого приводятся данные по изотопному обмену в ацетоне  $(CD_3)_2C=O$ . Уже при 90 °C в

течение 8 часов меченый ацетон теряет половину дейтерия за счет перераспределения водорода при енолизации через участие Si-OH(D) группы при льюисовском кислотном центре. Цеолит Si-BEA не проявляет активность в H-D обмене. Таким образом показано, что в Zr-BEA и похожих катализаторах достаточно легко образуется поверхностный енол из ацетона или ацетальдегида.

Микропористые катализаторы, как указывается в работе [82], имеют важное преимущество, связанное с их форм-селективностью. В альдольно-кетоновой конденсации ацетона и бензальдегида не образуется побочного продукта дибензальацетона (рис. 1.30).

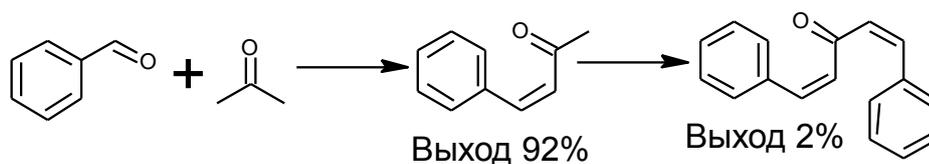


Рисунок 1.30. Схема образования целевого и побочного продуктов при альдольной конденсации ацетона и бензальдегида [82].

Это позволяет достичь высоких выходов по первичным продуктам конденсации для целого ряда замещенных производных бензальдегида и фурфурола. Выход тримеров оставался на уровне 2%, при селективности по димеру  $\geq 90\%$ .

В работе [88] предложен другой механизм конденсации, не предполагающий образования поверхностного енола (рис. 1.31).

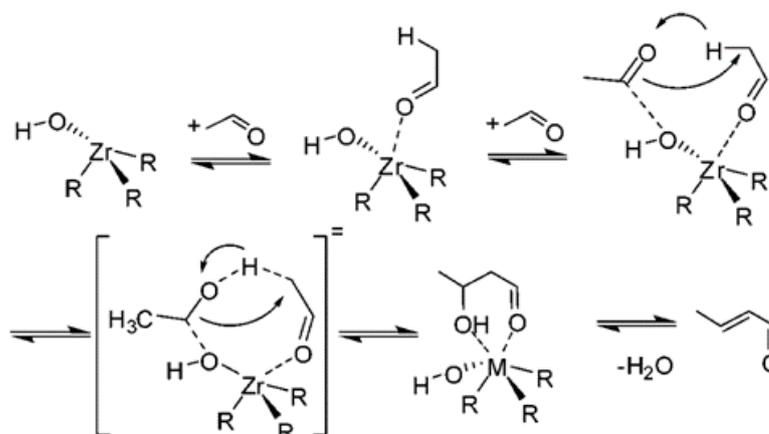


Рисунок 1.31. Альтернативный механизм конденсации без промежуточного образования енола [88].

На первой стадии, как и в случае традиционного механизма, происходит адсорбция карбонильного соединения на льюисовский кислотный центр через поляризацию C=O группы. Затем, вторая молекула субстрата адсорбируется на атоме кислорода в паре Zr-O. При этом кислый протон при CH<sub>3</sub>-группе переносится не на Si-OH группы (как в «классическом» механизме), а на C=O группу второго альдегида напрямую, а также синхронно происходит и образование C-C связи. По мнению авторов, вероятность такого механизма обусловлена слабостью основностью решеточного кислорода в Zr-O-Si мостике, что не позволяет легко перенести на него протон от α-атома углерода.

\*\*\*

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что Zr-BEA является перспективным катализатором процессов переработки углеводов и органического синтеза. Исследований, посвященных влиянию структуры льюисовских кислотных центров на каталитические свойства, немного. Большая часть работ посвящена особенностям конкретных процессов, а не состоянию катализатора. Лишь некоторые из имеющихся примеров демонстрируют корреляцию между силой и концентрацией кислотных центров в Zr-BEA с каталитической активностью в реакциях окисления пероксидом водорода. Поэтому дальнейший прогресс в этой области связан с установлением взаимосвязи между структурой кислотного центра и его каталитической активностью, что позволит осуществить направленный синтез катализатора с заданными свойствами.

#### **1.4. Альдольно-кетоновая конденсация н-бутаналь**

В промышленности бутаналь получают гидроформилированием пропилена в присутствии кобальтсодержащего катализатора [89]. Полученный бутаналь затем конденсируют в 2-этилгексеналь в жидкой фазе при температуре 80-150 °C и давлении 1-5 бар. Водный раствор щелочи NaOH (2-4%) при этом используют в качестве катализатора. Полученную органическую фракцию, содержащую 2-этилгексеналь, отделяют от катализатора и гидрируют молекулярным водородом C=O и C=C связи на медно-никелевом катализаторе с образованием целевого продукта – 2-этилгексанола. Спирт 2-этилгексанол является важнейшей пластифицирующей добавкой к изделиям из ПВХ. Объемы мирового производства 2-этилгексанола составляют 2,13 млн. тонн в год [90]. Существенными

недостатками промышленного процесса являются использование коррозионного гомогенного катализатора (водного раствора щелочи) и недостаточная селективность альдольно-кетоновой конденсации, связанная с образованием бутирата натрия и продуктов глубокой конденсации (тримеров и других олигомеров). В литературе описаны способы устранения этих недостатков, основанных на использовании гетерогенных катализаторов. Однако большинство из них имеют относительно низкую стабильность, активность и селективность, что пока не позволяет заменить промышленный аналог.

### 1.3.1. Катализаторы конденсации бутанала

В качестве катализаторов конденсации бутанала традиционно используют основные системы: оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, низкомолекулярные цеолиты и другие. В таблице 1.3 представлены наиболее важные и эффективные катализаторы.

**Таблица 1.3.** Результаты тестирования катализаторов альдольно-кетоновой конденсации бутанала

Катализатор	Условия реакции			Показатели процесса		Источник
				Конв., %	Сел., % <sup>***</sup>	
	T, °C	WHSV <sup>*</sup>	p(бутанала) <sup>**</sup>			
Гетерополикислоты H <sub>x</sub> Na <sub>4-x</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	300	0.011	1,1	-	86,2	91
5% Ag/TiO <sub>2</sub>	220	1,6	29,7	75	70	92
MgO/SiO <sub>2</sub>	400	4,8	7,76	40	58	93
0,1% Pd/TiO <sub>2</sub>	290	0,032	13,6	74	89	94
0,5% Pd/KX	150	3,24	50,7	30	95	95
CsNaX	150	2	-	40	98	96

\* - WHSV (массовая скорость подачи сырья) указана в  $\tau_{\text{бутанала}} \tau_{\text{кат}}^{-1}$ ;

\*\* - парциальное давление бутанала,  $10^2$  бар;

\*\*\* - массовая доля 2-этилгексенала в смеси продуктов, %.

Данные Танабе [97], полученные в реакторе закрытого типа, указывают на следующий порядок изменения активности в ряду нанесенных оксидных катализаторов: CaO  $\approx$  SrO  $\geq$  MgO > La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZrO<sub>2</sub>. Авторы предполагают, что основность поверхностного кислорода O<sup>2-</sup> играет определяющую роль в активности таких катализаторов. Соответственно, чем выше основность кислорода,

тем больше активность. Косвенно это подтверждается данными селективного отравления (рис. 1.32).

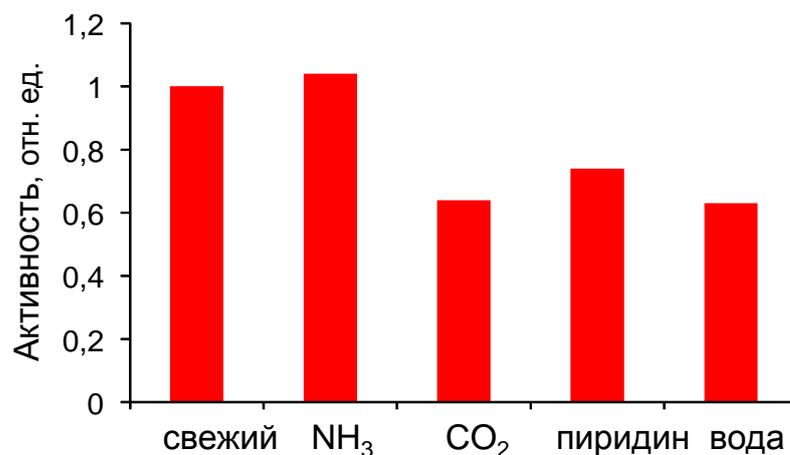


Рисунок. 1.32. Влияние добавок на активность MgO в альдольной конденсации бутанала при 100 °С [97].

Из рис. 1.32 видно, что добавка типичного яда для кислотных центров – аммиака — не приводит к падению активности. Добавки CO<sub>2</sub>, отравляющие основные центры, приводят к наибольшим потерям в активности. Влияние пиридина и воды на скорость реакции объясняется их конкурентной адсорбцией на O<sup>2-</sup> и –ОН группах поверхности.

Основные системы исследовали и в условиях проточного реактора при повышенной температуре (рис. 1.33). Катализаторы представляли собой нанесенные на силикагель оксиды магния и стронция. Видно, что с ростом температуры конверсия бутанала увеличивается, в то время как селективность по 2-этилгексеналу уменьшается.

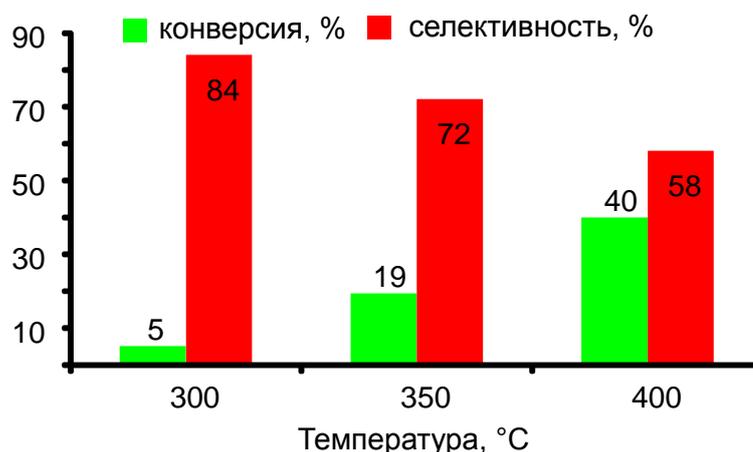


Рисунок 1.33 Влияние температуры реакции на показатели процесса альдольно-кетоновой конденсации бутанала на  $\text{MgO/SiO}_2$  при массовой скорости подачи  $4,8 \text{ г/Г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-1}$ . [93].

Это связано с более глубоким протеканием реакции и ростом выхода  $\text{C}_{12}$ -тримера конденсации. Повышение температуры также позволяет сильно повысить стабильность работы катализаторов. Показано, что основным фактором, определяющим стабильность катализаторов, является образование поверхностных карбоксилатов, блокирующих основные центры. Добавка бутановой кислоты в сырье (1% по массе) приводит к падению конверсии бутанала с 41 до 26% при 400 °С и к уменьшению стабильности работы катализатора во времени в 30 раз.

В работе [96] изучено влияние поверхностных карбоксилатов в превращении бутанала на цеолитах X и Y с щелочными металлами (Na, K, Cs) в катионообменных позициях. Сильное падение активности этих катализаторов во времени (рис. 1.34) связано, как и в случае  $\text{MgO/SiO}_2$ , с блокировкой активных центров.

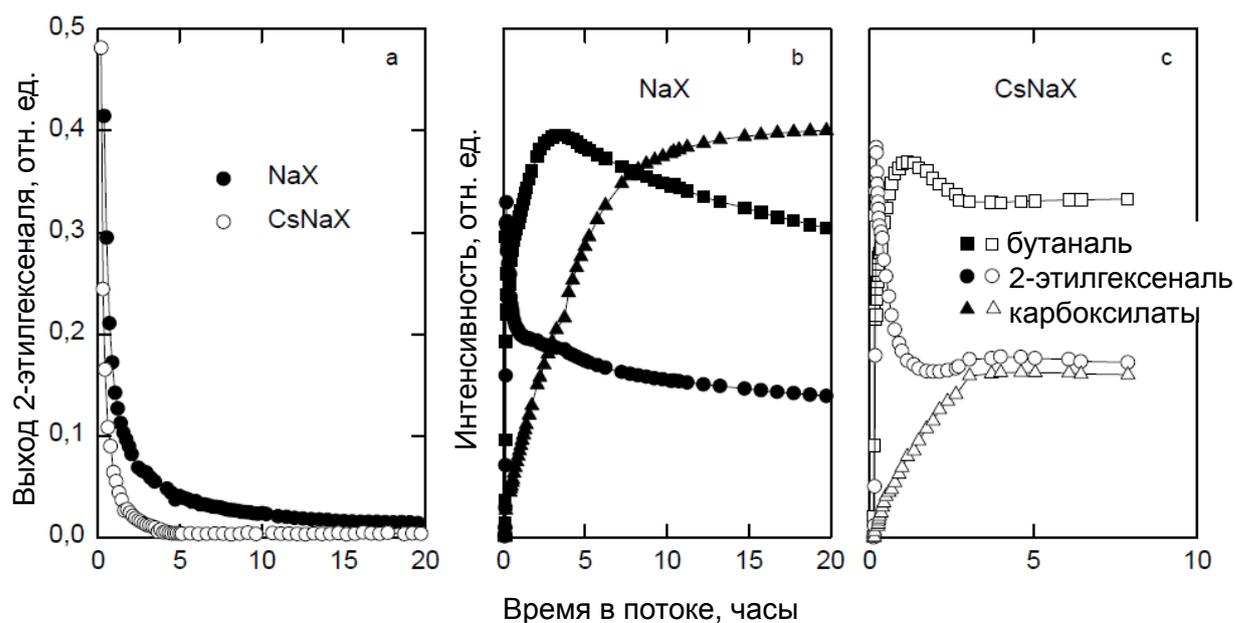


Рисунок 1.34. Зависимость выхода 2-этилгексенала (а) и интенсивности полос 2-этилгексенала и поверхностных карбоксилатов по данным ИК-спектроскопии *in situ* (b и c) от времени в потоке. [96]

При температуре реакции 150 °С начальный выход 2-этилгексенала составляет ~40%, что соответствует 40% конверсии при 98% селективности. За первые 5 часов в потоке реагента выход падает в 40 раз в случае основного катализатора CsNaX. При этом в ИК-спектрах появляются полосы, соответствующие 2-этилгексеналу, который, вероятно, медленно десорбируется с поверхности, а также полосы поверхностных карбоксилатов. Предположительная структура этих поверхностных соединений (рис. 1.35) в случае хемосорбции бутанала представлена в работе [98].

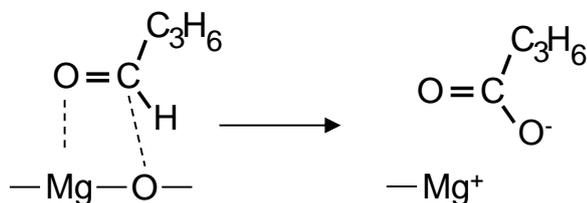


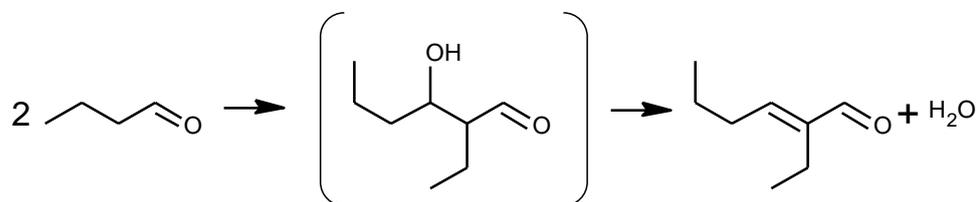
Рисунок 1.35. Образование карбоксилатов из бутанала на поверхности MgO.[98]

Как в случае низкомодульных цеолитов X и Y, так и для нанесенных оксидов, прогрев в потоке инертного газа при повышенной температуре позволяет удалить с поверхности продукты уплотнения и частично восстановить активность катализатора [96].

Ряд работ посвящен конверсии бутанала на гетерогенных катализаторах с выраженными кислотными свойствами. Данные Ханна и соавт. [99] указывают на высокую активность  $Ti^{4+}$  центров в нанесенном на мезопористый силикат SBA-15 диоксиде титана. При адсорбции бутанала на таком центре протон от  $-C(H)-CHO$  группы переносится на соседнюю  $Ti-OH$  группу, что сопровождается десорбцией воды. Затем, через шестичленное переходное состояние происходит образование  $C-C$  связи. Эксперименты с меченым бутаналом  $C_3H_6-CD_2-CHO$  показали, что кинетический изотопный эффект соответствует стадии отрыва протона от молекулы бутанала. Указывается, что сильные кислотные и основные катализаторы быстро теряют активность за счет интенсивных вторичных процессов. Поэтому применение относительно мягких льюисовских кислот представляется авторам более перспективным.

### 1.3.2. Особенности альдольно-кетоновой конденсации бутанала на твердых катализаторах

В присутствии большинства твердых катализаторов основным процессом при конверсии бутанала является его альдольно-кетоновая конденсация с образованием 2-этилгексенала:



На основных катализаторах, происходит реакция Тищенко — диспропорционирование бутанала с образованием сложного эфира бутилбутирата (рис. 1.36).

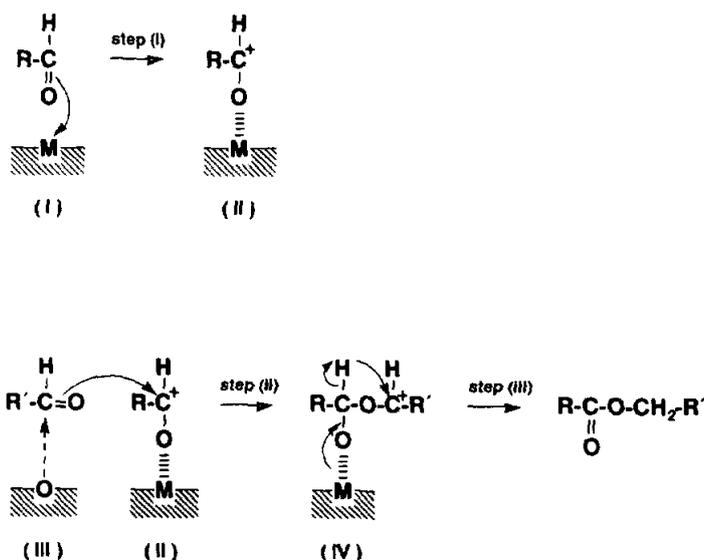


Рисунок 1.36. Предлагаемый механизм реакции Тищенко на поверхности оксидов щелочноземельных металлов [100].

В работе [96] предполагается, что адсорбированный на  $\text{O}^{2-}$  альдегид может атаковать атом углерода карбонильной группы соседнего альдегида, поляризованного на льюисовском кислотном центре. Таким образом, по бимолекулярному механизму образуется сразу сложный эфир. Хаттори [101] предполагает, что сосуществование  $\text{M}^{n+}$  слабокислотного и основного центров необходимо для реакции Тищенко, в то время как для альдольно-кратоновой конденсации достаточно наличия только одного типа центров. Поэтому блокировка кислотных центров, например щелочными металлами, может эффективно подавить реакцию Тищенко.

На катализаторах с протонными кислотными центрами, например на гетерополикислотах, нанесенных на инертный носитель, превращения бутанала приводят к другому набору продуктов. 2-этилгексеналь вступает в реакции изомеризации и дегидроциклизации с образованием карбонильных соединений и ароматических углеводородов (рис. 1.37).

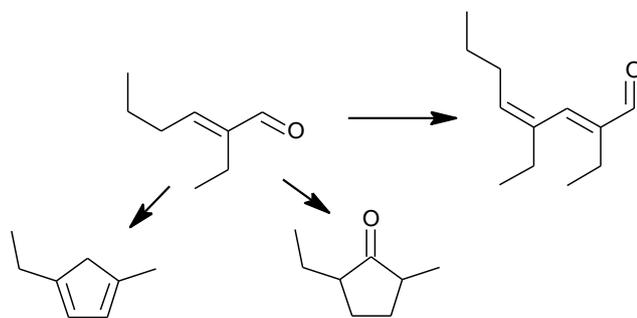


Рисунок 1.37. Схема образования побочных продуктов конденсации бутанала на гетерополикислотных катализаторах [91].

Кроме того, дальнейшая конденсация 2-этилгексенала приводит к альдегиду C<sub>12</sub>, который активно вступает в дегидроциклизацию на кислотных центрах до производных нафталина, являющихся источниками кокса, отравляющими катализатор.

\*\*\*

Таким образом, реакция альдольно-кетоновой конденсации бутанала является важным промышленным процессом получения 2-этилгексенала, ценного промежуточного продукта в синтезе добавок к изделиям из ПВХ. С другой стороны, эта реакция может быть использована как модельная для оценки активности кислотных центров в Zr-BEA.

## 1.5. Выбор направлений и методов исследования

Анализ литературных данных показывает, что цирконийсодержащие цеолиты являются перспективными катализаторами целого ряда процессов органического синтеза. Каталитические свойства данных материалов обусловлены наличием в структуре льюисовских кислотных центров, образованных атомами циркония в позиции каркаса. Основным методом получения цирконийсодержащих цеолитов является гидротермальный синтез. Однако этот метод имеет ряд существенных недостатков, связанных с большой длительностью синтеза и низкой концентрацией кислотных центров в структуре. Для устранения этих недостатков и оптимизации методики синтеза необходимо детальное исследование механизма гидротермального синтеза. Эта задача может быть решена путем изучения промежуточных продуктов синтеза с помощью комплекса физико-химических методов, включающих просвечивающую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией, рентгеновскую спектроскопию поглощения,

рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, ИК-спектроскопию молекул-зондов, низкотемпературную сорбцию азота и другие методы. Эти методы позволят определить структуру, текстуру и морфологию промежуточных продуктов, а также проследить за изменением состояния, координации и локализации атомов циркония в ходе синтеза. Полученные данные дадут информацию о механизме кристаллизации цеолита, а также о механизме формирования активных центров разного типа, что, в свою очередь, позволит предложить рациональные пути усовершенствования метода синтеза.

Наряду с оптимизацией метода гидротермального синтеза, перспективным представляется поиск новых подходов к получению Zr-содержащих цеолитов, в частности, методов пост-синтетического модифицирования. С помощью этого подхода можно ввести значительно более высокие количества циркония в состав цеолита. В этой связи, в качестве исходного цеолита для изоморфного замещения, целесообразным представляется использовать Ge-содержащий цеолит ВЕС, родственный цеолиту ВЕА. Этот цеолит содержит большое количество германия в позициях каркаса, который легко может быть замещен на другие элементы, т.к. связи Ge-O-Si являются крайне нестабильными и легко разрываются под действием воды и других нуклеофильных агентов.

Для исследования каталитических свойств Zr-содержащих цеолитов была выбрана реакция альдольно-кетоновой конденсации бутанала. С одной стороны, эта реакция представляет интерес с фундаментальной точки зрения, т.к. она может быть использована в качестве модельной реакции для установления механизма каталитического действия Zr-содержащих центров разного типа и определения их реакционной способности. С другой стороны, эта реакция имеет большой практический интерес, т.к. продукт конденсации - 2-этилгексеналь является ценным промежуточным продуктом в синтезе пластифицирующих добавок к изделиям из ПВХ. Предложенные в литературе гетерогенные катализаторы этой реакции отличаются высокой скоростью дезактивации за счет отложения на поверхности прочно адсорбированных карбоксилатов и олигомеров конденсации. Предполагается, что цеолитные катализаторы будут лишены этих недостатков, благодаря своим молекулярно-ситовым свойствам. Детальный кинетический анализ альдольно-кетоновой конденсации на Zr-ВЕА, исследование механизма этого

процесса, а также определение реакционной способности Zr-содержащих центров разного типа с использованием спектральных методов *in situ* и методов селективного отравления позволит однозначно установить тип кислотных центров с наибольшей активностью, оптимизировать методику синтеза и предложить высокоэффективный катализатор этого процесса.

Таким образом, на основании анализа литературных данных были сформулированы следующие направления исследования, указанные во введении:

1. получить Zr-содержащие цеолиты методами гидротермального синтеза и пост-синтетического модифицирования;
2. исследовать механизм формирования циркониевых кислотных центров;
3. оптимизировать параметры синтеза с целью сокращения длительности синтеза и повышения концентрации кислотных центров;
4. провести кинетический анализ превращения бутаналя в присутствии цеолита Zr-BEA;
5. определить реакционную способность центров «открытого» и «закрытого» типа;
6. разработать высокоэффективный катализатор альдольно-кетоновой конденсации бутаналя на основе цеолита Zr-BEA.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Используемые реагенты

В работе использованы следующие реагенты (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Используемые в работе реагенты.

Реагент	Производитель	Чистота, %
Тетраэтилортосиликат	Alfa Aesar	98%
Тетраэтиламмоний гидроксид, 35%-ый водный раствор	Alfa Aesar	97
Оксихлорид циркония восьмиводный	Лаверна	99,5
Плавиковая кислота, конц. 48%	Fluka	≥98
Соляная кислота HCl, конц. 35%	Лаверна	х.ч.
Оксид германия, GeO <sub>2</sub>	Geapplic	99,5
2,6-дитретбутил-пиридин	Sigma-Aldrich	98,5
Моноксид углерода, CO	Linde Gas Rus	≥99,9999
Азот N <sub>2</sub> , газообразный	Air Liquide	≥99,999
Метан CH <sub>4</sub> , газообразный	Voessen	≥99,995
Пиридин	Химреактив	99,5
Бутаналь	Alfa Aesar	98
1,4-диоксан	Alfa Aesar	99+
Диметилсульфоксид, ДМСО	Alfa Aesar	99+
Силикагель, аэросил 300	Evonik	99,8
Азот N <sub>2</sub> , жидкий	Нитрогаз	ос.ч.
2-этилгексеналь	Aldrich <sup>CPR</sup>	≥90%

В синтезах использовали дистиллированную воду. Перед применением бутаналь перегоняли при атмосферном давлении и хранили не более 24-х часов в колбе со шлифом под аргоном. Пиридин кипятили и перегоняли над КОН для осушки, хранили в герметичной таре с аргоном при 5 °С. CO перед адсорбцией пропускали через ловушку с жидким азотом для конденсации примесей воды. Тетраэтилортосиликат перед использованием перегоняли при атмосферном давлении. Газообразный азот пропускали через колонки с адсорбентами (активированный уголь и цеолит 5А).

## 2.2. Гидротермальный синтез Zr-BEA

Синтез цирконийсодержащих цеолитов Zr-BEA проводили в гидротермальных условиях при 140 °С. На рисунке 2.1а представлена общая схема синтеза.

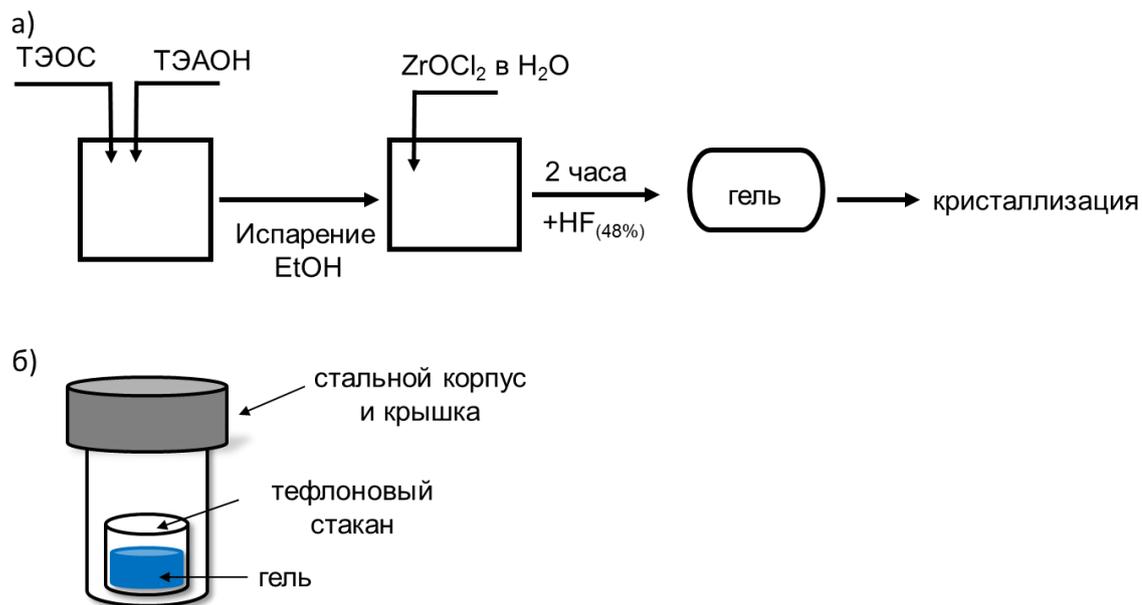


Рисунок 2.1. а) Схема приготовления геля для гидротермального синтеза Zr-BEA; б) схема автоклава для гидротермального синтеза.

Состав геля, аналогичный [25], поддерживали постоянным: 1SiO<sub>2</sub>: 0,54TEAOH: 0,54HF: 0,005ZrO<sub>2</sub>: 5,6H<sub>2</sub>O, (Si/Zr 200). В работе использовали три методики приготовления геля. Традиционная методика включала смешение тетраэтилортосиликата (ТЭОС) и тетраэтиламмоний гидроксида (ТЭАОН), перемешивание до полного испарения этанола, образующегося при гидролизе ТЭОС, добавление водного раствора ZrOCl<sub>2</sub> (концентрация 1г/мл). После этого смесь перемешивали 3-4 часа для понижения количества воды до требуемого отношения H<sub>2</sub>O/Si=5,6 за счет самопроизвольного испарения. Затем к смеси добавляли плавиковую кислоту по каплям, в результате чего выпадал гель, который переносили в тефлоновый стакан автоклава (рис. 2.1б). Автоклав закрывали и помещали в предварительно нагретую до 140 °С печь с принудительной конвекцией. Длительность кристаллизации варьировали от 6 часов до 25 суток. Осадок после синтеза выделяли фильтрованием, промывали избытком дистиллированной воды (500 мл на 1г) и сушили 10 часов при 100 °С. Образцы прокаливали в потоке осушенного воздуха при 550 °С в течение 6 часов. Синтезы,

проведенные по данной методике, обозначались как **Zr-ВЕА-1-t**, где t – время синтеза в сутках.

Вторая методика отличалась тем, что раствор  $ZrOCl_2$  добавляли сразу после смешения ТЭОС и ТЭАОН, чтобы избежать предварительного гидролиза ТЭОС. Такие образцы обозначались как **Zr-ВЕА-2-t**.

Третий вариант методики предполагал, что на последней стадии к гелю добавляли кристаллическую затравку в виде прокаленного цеолита Si-ВЕА, синтезированного предварительно. Количество затравки составляло 5%<sub>мас.</sub> в пересчете на оксид кремния. Образцы, полученные с затравкой, обозначали как **Zr-ВЕА-3-t**.

### 2.3. Пост-синтетическое модифицирование

Для получения цеолита Zr-ВЕС была разработана новая методика пост-синтетического модифицирования германийсиликата со структурой ВЕС (Ge-ВЕС) [102]. Исходный цеолит **Ge-ВЕС** получали по методике [103] из геля состава  $0,67SiO_2 : 0,33GeO_2 : 0,5TЭАОН : 0,5HF : 8H_2O$ . Первоначально, к 19,91 г ТЭОС добавляли 30,14 г водного раствора ТЭАОН с концентрацией 35%<sub>мас.</sub>. Смесь тщательно перемешивали 15-20 мин, затем, добавляли 5 г порошка  $GeO_2$ . После полного растворения  $GeO_2$  к смеси добавили 3 г 38% HF. Полученный гель перемешивали механически в течение 2 часов, после чего переносили в автоклав. Кристаллизацию проводили в течение 96 часов при 140 °С, затем осадок отделяли фильтрованием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100 °С 12 часов.

Образец германосиликата ВЕС обрабатывали для замещения части германия на кремний. Для этого 1 г образца исходного германосиликата ВЕС добавляли к раствору ТЭОС в изопропанол (0,21 г на 100 мл). После чего при перемешивании к раствору добавляли 100 мг концентрированной HCl. Затем смесь переносили в автоклав и подвергали гидротермальной обработке при 170 °С 24 часа. Полученный осадок отделяли фильтрованием и промывали водой, после чего высушивали при 100 °С сутки. Образец обозначали как **Si-ВЕС**.

Для получения Zr-содержащего цеолита ВЕС 0,5 г образца Si-ВЕС добавляли к 100 мл ДМСО. Затем по каплям к смеси добавляли 100 мг 35%-ой соляной кислоты, смесь перемешивали 30 мин, после чего добавляли 12 г  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,

нагревали полученную суспензию до 80 °С и выдерживали с обратным холодильником 12 часов. Полученный осадок отфильтровывали, промывали избытком воды и сушили при 100 °С 12 часов. Цирконийсодержащий германосиликат обозначали как **Zr-ВЕС**.

#### **2.4. Методы исследования образцов Zr-ВЕА**

Содержание циркония, германия и кремния в образцах определяли методом *рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС)*. Для этого 100 мг образца прессовали в таблетку диаметром 2 см с 1 г борной кислоты. Измерения проводили на спектрометре Thermo Scientific ARL PERFORM'X WDXRF с родиевой трубкой с мощностью 2,5 кВ. Калибровку проводили по нескольким смесям оксихлорида циркония и силикагеля в диапазоне Si/Zr 500-50.

Фазовый состав и степень кристалличности определяли методом *рентгенофазового анализа (РФА)*. Измерения проводили в геометрии Брегга-Брентано на приборе Bruker D2Phaser с медным анодом (использовалась линия  $K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) с током 10 А и напряжением 30 кВ. Сканирование проводили с шагом  $0,05^\circ 2\theta$  в диапазоне углов  $2\theta$  4-50° с временем накопления в точке 3 с. Для измерения степени кристалличности, интенсивность рефлекса (310) структуры ВЕА на дифрактограмме образца делили на интенсивность такого же рефлекса на дифрактограмме эталона, степень кристалличности которого принималась за 100%. В качестве эталона использовали кремнистый цеолит Si-ВЕА, синтезированный по известной методике [28].

Размер и морфологию кристаллов исследовали методом *сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)*. Предварительно на поверхность образцов напыляли слой золота. Измерения проводили на микроскопе Hitachi TM3030 с ускоряющим напряжением 5 кВ. Для расчета среднего размера кристаллов использовали изображения 200-250 кристаллов. Элементные карты получены на встроенном энергодисперсионном спектрометре Oxford-EDX Ultim®-max.

Количество органического темплата в образцах, а также процесс его разложения и горения изучали методом *термогравиметрии* и дифференциального термического анализа (ТГ-ДТА) на дериватографе SDT Q-600 (TA Instruments). Для анализа 10-20 мг образца помещали в тигель блока весов, после чего

проводили нагрев в потоке сухого воздуха (60 мл/мин) до 800 °С со скоростью 10 °/мин.

Пористую структуру характеризовали *методом низкотемпературной адсорбции азота* на приборе ASAP-2010 фирмы Micromeritics. Предварительно все образцы подвергали термовакuumной обработке при 300 °С до остаточного давления  $2 \cdot 10^{-6}$  бар. Изотермы сорбции N<sub>2</sub> при -196 °С регистрировали в виде зависимостей объема сорбированного азота при н.у. (см<sup>3</sup>/г) от относительного давления  $p/p_0$ , где  $p_0$  – давление насыщенных паров азота при -196 °С. Общий объем пор определяли по адсорбции азота при  $p/p_0=0,95$ . Объем микропор определяли методом t-графика (t-plot) де Бура-Липпенса [104].

Для исследования распределения циркония по срезу кристалла использовали метод *просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)* в сочетании с элементным анализом методом *энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС)*. Прокаленные образцы смешивали с углеродным клеем и помещали в двулучевой электронный микроскоп FEI Scios, оснащенный манипулятором и *фокусированным ионным пучком (ФИП)*. Отдельные кристаллы цеолита разрезали ионным пучком, формировали фольгу толщиной 200-400 нм. Т.к. большинство кристаллов Zr-BEA представляли собой октаэдры, их разрезали по основанию октаэдра. Вырезанную фольгу переносили в полевой микроскоп FEI Osiris (ускоряющее напряжение 60 кВ) с ЭДС-приставкой SuperX Bruker. Затем регистрировали светлопольное (BF-STEM, разрешение 1,6 Å) и темнопольное (**HAADF-STEM**, темнопольная микроскопия в неупруго рассеянных электронах в сканирующем режиме, разрешение 1,8 Å) изображение среза. После этого получали элементную карту циркония, проводили ЭДС-сканирование вдоль диагональных осей среза, и количественно оценивали элементный состав в выбранных небольших сегментах среза.

Спектры *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)* регистрировали на приборе Axis Ultra DLD (Kratos Analysis). Для генерации фотоэлектронов использовали линию Al K<sub>α</sub>, энергия пропускания при регистрации спектров Zr 3d<sup>3</sup> составила 40 эВ. Шкалу энергий связи калибровали по полосе Si 2p 103,6 эВ. Анализ сигналов в полученном спектре проводили с помощью программы Casa XPS.

*ИК-спектры* регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Thermo Nicolet iS-10 с МСТ-детектором, охлаждаемым жидким азотом. Разрешение при съемке спектров составляло  $4 \text{ см}^{-1}$ , диапазон  $4000\text{-}650 \text{ см}^{-1}$  при открытой диафрагме. Образец перед съемкой прессовали при 100 атм в диск диаметром 20 мм и массой 10-20 мг.

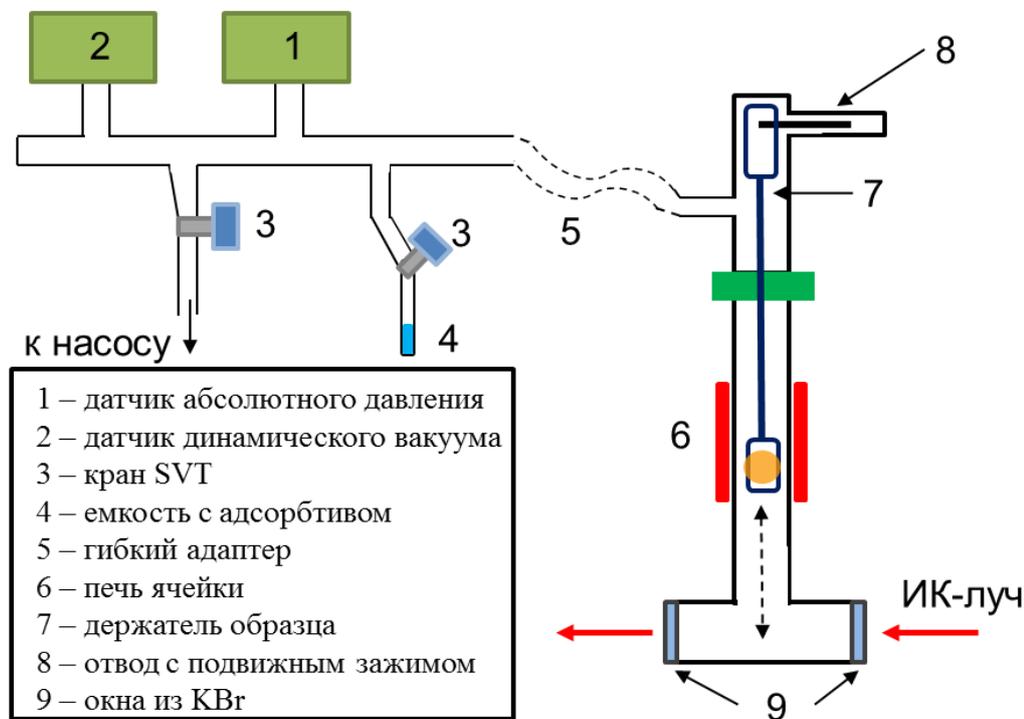


Рисунок 2.2. Схема установки для измерения ИК-спектров адсорбированных молекул зондов.

Полученную таблетку образца переносили в вакуумную систему (рис. 2.2), оснащенную печью для нагрева образца, датчиком абсолютного давления (mks-Baratron), датчиком динамического вакуума (Alcatel Adixen), отроостками для коммутации емкостей с газами и парами молекул-зондов. Образец нагревали до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $4 \text{ }^\circ\text{/мин}$ , выдерживали при этой температуре 3 часа до остаточного вакуума  $4,9 \cdot 10^{-8}$  бар. После этого образец охлаждали до  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  и регистрировали исходный спектр. Затем через систему кранов на образец напускали небольшими порциями газ до насыщения поверхностных центров или до определенного давления. Количество поданного газа измеряли по датчику давления и калиброванному объему, установленному на вакуумной линии. Из спектра образца с адсорбированным зондом вычитали исходный спектр чистого

образца. Спектры нормировали на массу таблетки, измеренную после эксперимента.

ИК-спектры адсорбированного пиридина регистрировали после последовательной адсорбции пиридина при 150 °С (равновесное давление  $2,7 \cdot 10^{-3}$  бар) и десорбции при 100 °С в течение 10 минут до остаточного вакуума  $9,8-4,9 \cdot 10^{-6}$  бар. Для адсорбции СО использовали специальную ячейку, оснащенную криостатом с жидким азотом. Обработку спектров проводили в программе Omnic 7.3. Спектры представляли как зависимость оптической плотности от волнового числа в  $\text{см}^{-1}$ .

Для исследований *методом ИК-спектроскопии in situ* использовали специальную проточную ячейку (рис. 2.3), сконструированную по модели Карге [105].

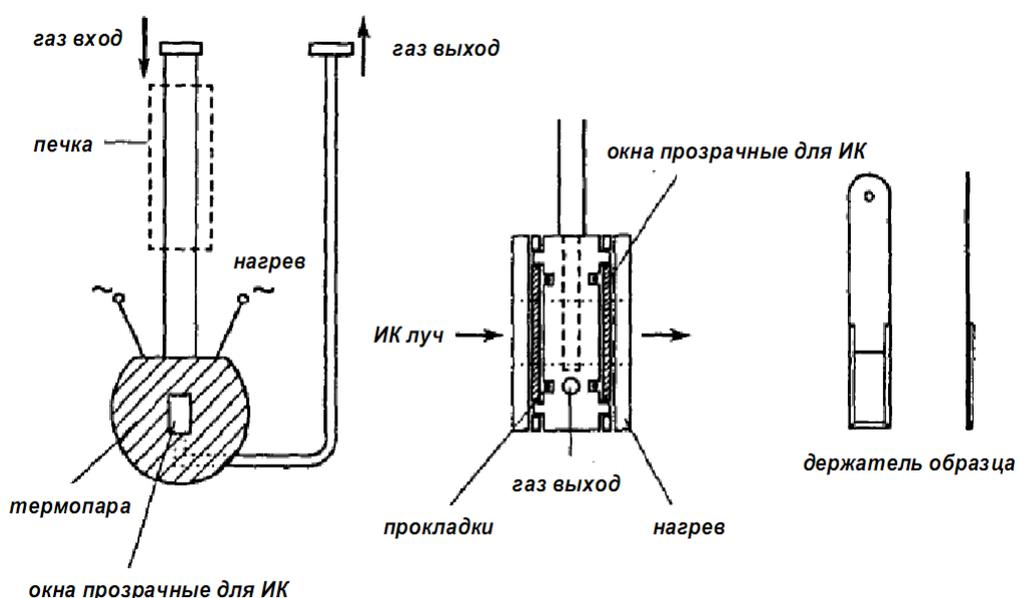


Рисунок 2.3. Схема ячейки для измерения ИК-спектров в режиме *in situ*.

Ячейку подсоединяли к системе подачи газов и реагентов. Гелий использовали в качестве газа носителя. Образец предобрабатывали при 300 °С в течение 1 часа в потоке гелия 100 мл/мин, после чего температуру понижали. Через барбатер на образец в проточном режиме подавали бутаналь и 2,6-дитретбутил-пиридин, спектры регистрировали с интервалом 3 секунды.

Спектры *ядерного магнитного резонанса* при вращении под магическим углом (**ЯМР ВМУ**) получали на спектрометре Bruker AVANCE-II-400 с магнитным полем 9,4 Тл. Ротор (9 мм) из оксида циркония заполняли образцом (~100 мг) и переносили в спектрометр. Стандартная скорость вращения составляла 8 кГц. Для

съемки спектров на ядрах  $^{29}\text{Si}$ , использовали импульсы  $\pi/2$  длиной 3  $\mu\text{s}$  и задержкой 60 с. Спектры на ядрах  $^{29}\text{Si}$  с кросс-поляризацией (КП) регистрировали с импульсной последовательностью, обеспечивающей перенос поляризации с  $^1\text{H}$  на  $^{29}\text{Si}$ , т.е. импульс ( $^1\text{H}$ )  $\pi/2$  с длиной 2,1  $\mu\text{s}$ , временем контакта  $2 \cdot 10^{-3}$  с, задержкой 30 с. Для спектров на ядрах  $^{19}\text{F}$  использовали  $\pi/2$  импульс. Химический сдвиг определяли относительно тетраметилсилана ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) и гексафторбензола  $\text{C}_6\text{F}_6$ .

Исследования методом **рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS и XANES)** проводили на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения. Для монохроматизации использовали кристалл Si (220) с разрешением по энергии  $\Delta E/E \sim 2 \cdot 10^{-4}$ . Гидратированные образцы прессовали в таблетку и регистрировали спектры флюоресценции. Для детектирования поглощения применяли ионизационные камеры, заполненные ксеноном, и оснащенные пикоамперметрами. Для моделирования EXAFS использовали программный пакет Iffeffit, пользуясь принятыми способами обработки данных. Для исследования влияния дегидратации, образцы набивали в кварцевые капилляры диаметром 1 мм и длиной 13 мм. Капилляры присоединяли к вакуумной линии, нагревали до 400 °С в течение 6 часов до остаточного вакуума  $1,28 \cdot 10^{-8}$  бар. Затем капилляр отпаивали и переносили на станцию для измерений на пропускание. В качестве образцов сравнения использовали оксид циркония  $\text{ZrO}_2$  в моноклинной модификации и силикат циркония состава  $\text{ZrSi}_{8,3}\text{O}_{18,7}$  (минерал голишевит с известной структурой [106]).

## 2.5. Каталитические испытания

### 2.5.1. Каталитическая установка для изучения конверсии бутаналь

Конверсию бутаналь в 2-этилгексеналь и другие продукты изучали в проточной каталитической установке при температуре 60-300 °С, при атмосферном давлении и массовой скорости подачи бутаналь  $0,15-6,5 \text{ Г}_{\text{бутаналь}}/\text{Г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ . В качестве газа-носителя использовали азот, разбавление бутаналь поддерживали в диапазоне 2-5 (мольное отношение  $\text{N}_2/\text{бутаналь}$ ). Схема установка представлена на рис. 2.4.

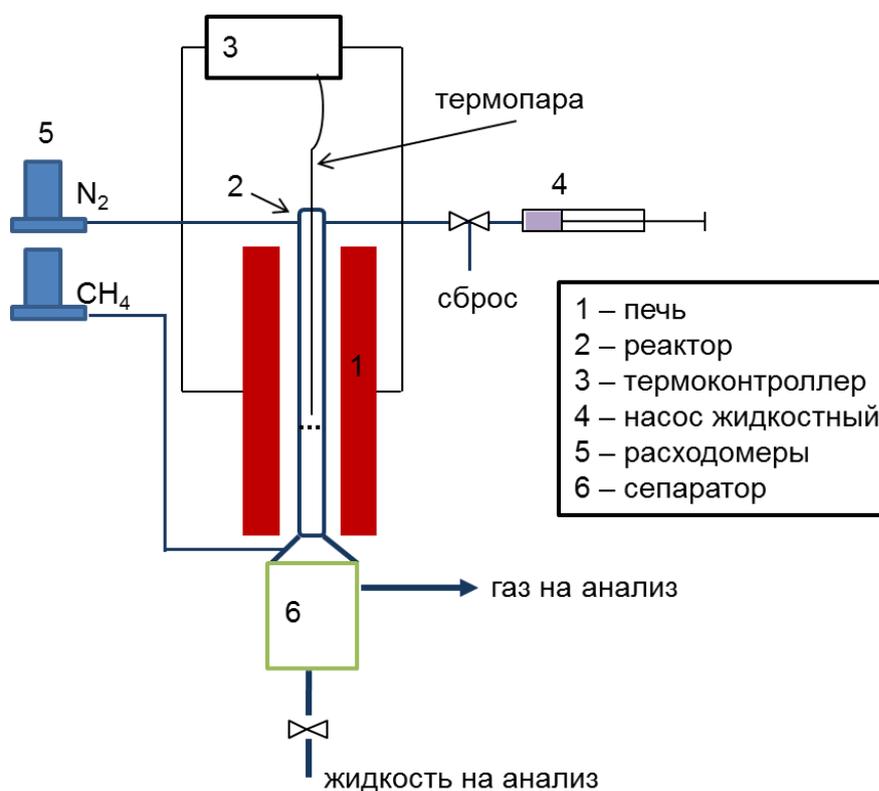


Рисунок 2.4. Схема проточной каталитической установки для исследования конверсии бутанала.

В реактор из нержавеющей стали помещали 0,1-2 г свежепрокаленного катализатора фракции 0,5-1,0 мм. Реактор закрепляли в печи, подключённой к контроллеру температуры (тип Термодат-16К3). В реактор через оборудованный карман устанавливали хромель-алюмелевую термопару, предназначенную для измерения температуры в слое катализатора. Газ-носитель и метан подавали в систему с помощью массовых расходомеров (Brooks 0154), жидкий свежеперегранный бутаналь подавали шприцевым насосом-толкателем (Razel Scientific). Перед началом реакции катализатор предобрабатывали в потоке азота (20 мл/мин) при 300 °С в течение часа. Потом температуру понижали до необходимого значения. Затем в реактор подавали бутаналь и через определенные промежутки времени на выходе из реактора отбирали пробы на анализ.

После конденсации части продуктов в сепараторе, остальной выходной поток поступал по обогреваемому до 120 °С капилляру в демпферный объем, где смешивался с внутренним стандартом – метаном. Затем поток газов со стандартом отбирали на хроматографический анализ через шестипортовый дозатор (ДАГ-1, СКБ Хроматэк). Жидкие продукты и непрореагировавший бутаналь

конденсировали в сепараторе и отбирали через специальный кран. Жидкую пробу смешивали с внутренним стандартом (1,4-диоксаном) и анализировали на газовом хроматографе.

### 2.5.2. Каталитическая установка для изучения кинетики альдольно-кетоновой конденсации

Исследование кинетики альдольно-кетоновой конденсации и отравления катализатора изучали на установке с дифференциальным реактором (рис. 2.5).

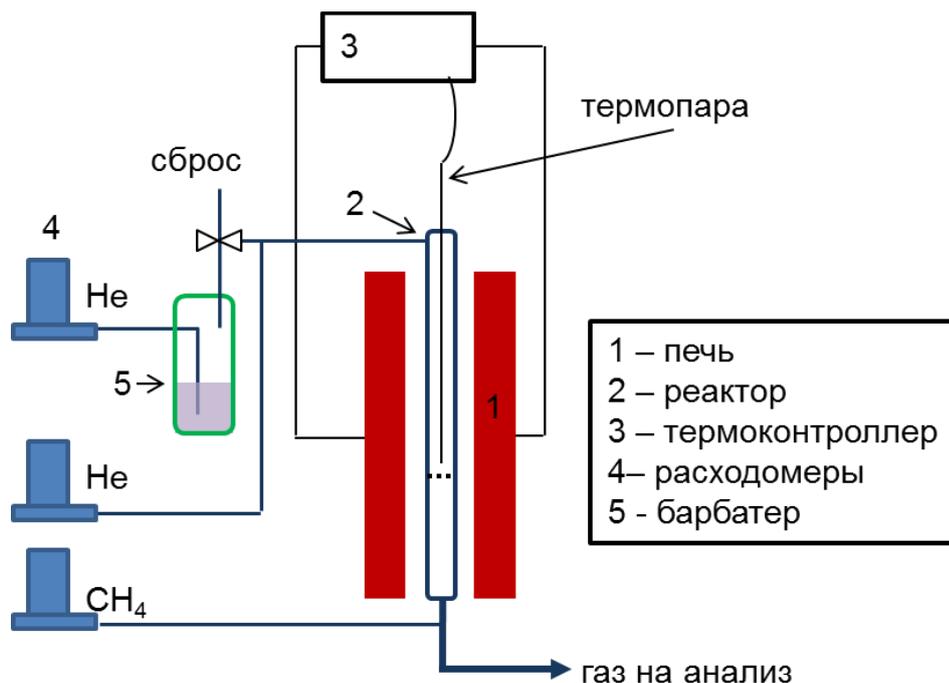


Рисунок 2.5. Схема проточной установки с дифференциальным реактором для исследования кинетики альдольной конденсации.

В качестве реактора использовали кварцевую трубку с внутренним диаметром 3 мм. К стенке реактора крепили карман для термопары, измеряющей температуру в слое катализатора. В реактор на слой кварцевой ваты помещали навеску катализатора 6-20 мг (фракция 0,25-0,5 мм), уплотненного сверху вторым слоем кварцевой ваты. Катализатор предобрабатывали в потоке гелия 3 часа при 400 °С, после чего температуру понижали до требуемого значения. Парциальное давление бутаналя во входном потоке создавали пропуская гелия через барбатер, заполненный жидким свежеперегранным бутаналем. Температуру барбатера поддерживали в диапазоне 0-20 °С. Все капилляры после барбатера и после реактора поддерживали при температуре 100-120 °С для предотвращения конденсации. В потоке сырья катализатор выдерживали 1 час для достижения

стационарного состояния, после чего проводили отбор проб на анализ. Поток продуктов смешивали со стандартом – метаном и анализировали on-line на газовом хроматографе с шестипортовым краном-дозатором. Для проведения дополнительных экспериментов установку модифицировали. Для подачи паров 2,6-дитретбутил-пиридина устанавливали дополнительный барбатёр, продуваемый гелием. Время контакта определяли по формуле:

$$\tau = \frac{V_{\text{кат}}}{V_{\text{газ}}},$$

где  $V_{\text{кат}}$  – объем слоя катализатора, мл;  $V_{\text{газ}}$  – скорость потока газа через слой, мл/с.

Для исследования влияния процессов переноса тепла и диффузии на кинетику реакции проводили эксперименты по методу Мэдона-Будара [107]. Образцы Zr-BEA смешивали с силикагелем ( $\text{SiO}_2$ , Аэросил 300), тщательно перетирали в агатовой ступке. Полученную смесь прессовали и фракционировали в гранулы 0,25-0,50 мм. Для смесей с разным массовым содержанием активного компонента (Zr-BEA) измеряли скорость конденсации бутаналя. Полученная линейная зависимость скорости от массовой доли Zr-BEA однозначно указывала на кинетический режим протекания реакции и отсутствие эффектов тепло- и массопереноса.

### 2.5.3. Хроматографический анализ продуктов

Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на газовом хроматографе Кристалл-2000М, оснащённом пламенно-ионизационным детектором. Для анализа применяли капиллярные колонки типа SE-30 (аналог HP-1 фирмы Agilent J&W) со сшитым полидиметилсилоксаном в качестве неподвижной фазы. Длина колонок составляла 30 м, внутренний диаметр 0,2 мм, толщина слоя 0,3 мкм. Использовали следующий режим работы термостата: выдержка 5 мин при 30 °С, нагрев 10 °/мин до 180 °С, выдержка 15 мин при 180 °С. Поток через колонки составлял 1,1 мл/мин, в качестве газа-носителя использовали азот. Деление потока на канале анализа газов выставляли 1:40, деление на канале анализа жидких продуктов регулировали вручную на уровне 1:40. Для отнесения пиков на хроматограмме использовали хроматомасс-спектрометр Thermo Trace DSQ-II с тем же режимом работы термостата и колонкой SE-30. Масс-спектры регистрировали в диапазоне 5-500 а.е.м., анализировали по картотеке масс-спектров NIST. Измерения количества  $\text{CO}_2$  проводили на насадочной колонке 5 м с

Рогарак Q на хроматографе Кристалл 2000 М с детектором по теплопроводности. Обработку хроматограмм проводили в программе «Хроматэк Аналитик 2.6».

Для определения конверсии бутаналя (установка на рис.2.4) использовали следующие уравнения. Поток  $i$ -ого продукта,  $F_i$ :

$$F_i = \frac{m_s}{\omega_s M_i} \frac{k_i S_i}{\sum_j k_j S_j},$$

где  $m_s$  – масса стандарта, добавленного к пробе,  $\omega_s$  – массовая доля стандарта в пробе, равная  $\omega_s = \frac{k_s S_s}{\sum_j k_j S_j}$ ,  $M_i$  – молекулярная масса  $i$ -ого вещества,  $k_i$  – калибровочный коэффициент детектора для  $i$ -ого вещества,  $S_i$  – площадь пика  $i$ -ого вещества на хроматограмме. Для газовой пробы стандартом являлся метан, для пробы жидких продуктов – 1,4-диоксан. Калибровку детектора и определение  $k_i$  проводили с помощью смесей чистых веществ или использовали справочные данные.

Конверсию бутаналя определяли по формуле:

$$X, \% = 100 \cdot \frac{F_{\text{бутаналя}}^{\text{вход}} - F_{\text{бутаналя}}^{\text{выход}}}{F_{\text{бутаналя}}^{\text{вход}}},$$

где  $X$  – конверсия бутаналя, %,  $F_{\text{бутаналя}}$  – поток бутаналя на входе или выходе из реактора.

Селективность по  $i$ -ому продукту рассчитывали по формуле:

$$S_i, \% = 100 \cdot \frac{n_i F_i}{\sum_j n_j F_j},$$

где  $S_i$  – селективность по  $i$ -ому продукту,  $n_i$  – количество молекул бутаналя, необходимое для образования  $i$ -ого продукта (например  $n=2$  для 4-гептанона).

Материальный баланс сводили по формуле:

$$МБ = \frac{F_{\text{бутаналя}}^{\text{вход}} - (F_{\text{бутаналя}}^{\text{выход}} + \sum_{\text{газ, } j} n_j F_j + \sum_{\text{жидк., } j} n_j F_j)}{F_{\text{бутаналя}}^{\text{вход}}},$$

где суммировались как продукты из газового потока, так и жидкие продукты. Рассчитанная величина МБ в условиях эксперимента находилась в диапазоне от -0,05 до 0,05.

Для изучения кинетики альдольной конденсации (установка на рис. 2.5) использовали следующие уравнения. Потоки продуктов и бутаналя определяли по уравнению с внутренним стандартом:

$$F_i = \frac{k_i S_i \cdot F_{\text{CH}_4}}{k_{\text{CH}_4} S_{\text{CH}_4}},$$

где  $F_i$  – поток  $i$ -ого продукта или реагента, моль/ч,  $S_i$  – площадь пика  $i$ -ого продукта или реагента на хроматограмме,  $k_i$  и  $k_{\text{CH}_4}$  – калибровочные коэффициенты для  $i$ -ого продукта или реагента и метана.  $F_{\text{CH}_4}$  – поток метана, моль/ч,  $S_{\text{CH}_4}$  – площадь пика метана на хроматограмме. При низкой конверсии ( $\leq 3\%$ ) единственным обнаруженным продуктом являлся 2-этилгексеналь.

Конверсию бутаналя рассчитывали по формуле:

$$X, \% = 100 \cdot \frac{F_{\text{бутаналь}}^{\text{вход}} - F_{\text{бутаналь}}^{\text{выход}}}{F_{\text{бутаналь}}^{\text{вход}}},$$

где  $F_{\text{бутаналь}}$  – поток бутаналя на входе и выходе из реактора, моль/ч. Скорость реакции измеряли, пользуясь уравнениями для дифференциального реактора. Для химической реакции в потоке в стационарном состоянии [108] скорость рассчитывается по уравнению:

$$r = \frac{dx}{\rho dl} \cdot F_0,$$

где  $r$  – скорость реакции,  $\rho$  – площадь сечения трубки,  $dl$  – элемент слоя катализатора,  $F_0$  – входной поток реагентов. В общем виде для интегрирования этого уравнения требуется знать зависимость  $r = f(l)$ . В дифференциальном режиме, в условиях низкой конверсии, скорость по слою катализатора не меняется, и можно предположить, что  $l = dl$ ,  $X = dx$  и рассчитать скорость напрямую:

$$r = \frac{X}{\rho l} F_{\text{бутаналь}}^{\text{вход}},$$

где  $r$  – скорость реакции, мкмоль/(г<sub>кат</sub>·ч),  $X$  – конверсия бутаналя,  $\rho l$  – объем слоя катализатора, мл,  $F_{\text{бутаналь}}$  – поток бутаналя на входе в реактор, мкмоль/ч. По известной насыпной плотности катализатора  $\rho l$  пересчитывали в массу катализатора.

Скорость реакции конденсации считали также по продукту, т.е. по скорости образования 2-этилгексенала по уравнению:

$$r = 2 \cdot F_{2\text{-ен}}^{\text{выход}} \cdot m_{\text{кат}}^{-1},$$

где  $r$  – скорость реакции,  $m_{\text{кат}}$  – масса катализатора, г,  $F_{2\text{-ен}}$  – поток 2-этилгексенала на выходе из реактора, моль/ч. Рассчитанная таким образом скорость не отличалась (ошибка 5%) от рассчитанной по уравнению для дифференциального реактора.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Гидротермальный синтез Zr-BEA

Для исследования механизма синтеза Zr-BEA исходные гели подвергали гидротермальной обработке в течение разного времени, их физико-химические свойства анализировали для установления механизма кристаллизации цеолита BEA и формирования его активных центров. Основные результаты исследования механизма синтеза представлены в публикации [109].

##### 3.1.1. Кристаллизация цеолита BEA

На дифрактограммах образцов серии Zr-BEA-1 видно (рис. 3.1), что кристаллизация цеолита BEA начинается уже через несколько часов после начала гидротермальной обработки, о чем свидетельствуют рефлексы при  $22,5$  и  $7,8^\circ 2\theta$ , характерные для цеолита BEA [9].

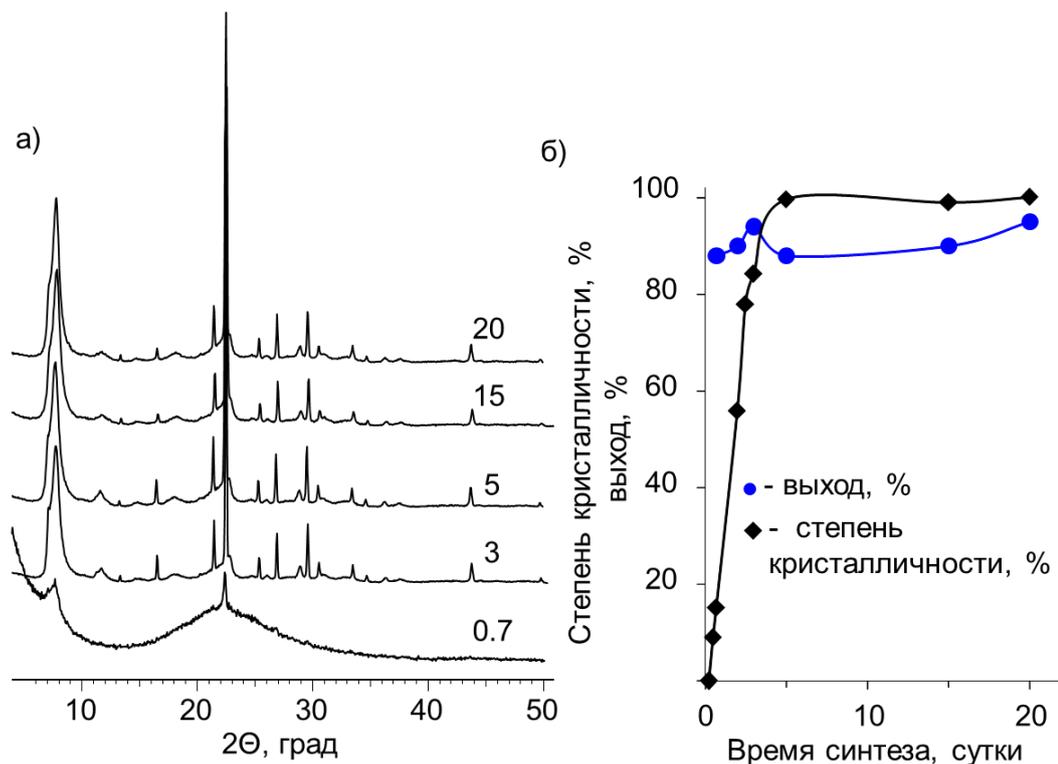


Рисунок 3.1. а) Дифрактограммы образцов серии Zr-BEA-1 с разным временем синтеза; б) зависимость степени кристалличности и выхода твердого остатка от длительности синтеза.

На начальных стадиях в образцах также присутствует аморфная фаза с характерным гало при  $20-30^\circ 2\theta$ . С увеличением времени синтеза интенсивность рефлексов фазы цеолита BEA увеличивается, а аморфная фаза исчезает из

дифрактограмм. Степень кристалличности образцов (рис. 3.1б) линейно растет с увеличением времени синтеза и достигает 100% после 5 суток. Выход твердого осадка (рис. 3.1б) не зависит от времени синтеза и составит 90-95%. Видимо, аморфная фаза превращается в кристаллическую, минуя стадию растворения. Скорость кристаллизации несколько отличается от результатов, представленных для Zr-BEA ранее [38]. Авторы указывают, что время синтеза высококристаллических образцов Zr-BEA составляло 10 суток. Видимо, такие различия в скорости могут быть связаны с разным содержанием воды в исходном геле. Как указано в работе [35], понижения содержания воды с  $H_2O/Si=7,5$  до 5,6 приводит к существенному ускорению синтеза Sn-BEA во фторидной среде. Аналогичный эффект может иметь место и в синтезе Zr-BEA.

Образцы исследовали комплексом физико-химических методов, основные результаты представлены в табл. 3.1.

**Таблица 3.1.** Свойства образцов Zr-BEA-1 с разным временем синтеза.

Время синтеза	Степень крист., %	Si/Zr	$\omega(TEA^+)$ , % <sub>мас.</sub> *	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г **	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г **	Размер кристаллов, мкм ***
0,7	15	220	8,3	0,45	0,08	3,9
2	56	230	18,2	0,25	0,15	7,8
2,5	78	195	18,7	0,25	0,18	-
3	84	180	19,5	0,25	0,20	7,3
5	100	210	18,6	0,26	0,20	7,5
10	100	-	18,4	0,26	0,20	-
15	100	176	17,9	0,27	0,20	-
20	100	180	18,0	0,26	0,20	7,5

\* - по данным термогравиметрии; \*\* - по данным низкотемпературной сорбции азота, \*\*\* - по данным СЭМ.

Изотермы низкотемпературной сорбции азота представлены на рис. 3.2. Видно, что для образцов с малыми временем синтеза (Zr-BEA-1-0,7) объем микропор составляет 0,07 см<sup>3</sup>/г, то есть всего 35% от конечного значения в 0,20 см<sup>3</sup>/г. Изотерма сорбции азота для образца Zr-BEA-1-0,7 соответствует типу IV по классификации IUPAC [110] и имеет вытянутый вдоль оси ординат гистерезис в

области  $p/p_0 \geq 0,85$ . Форма изотермы соответствует материалу, состоящему из малых непористых частиц с большим количеством щелевых пор, обусловленных пустотами между этими частицами.

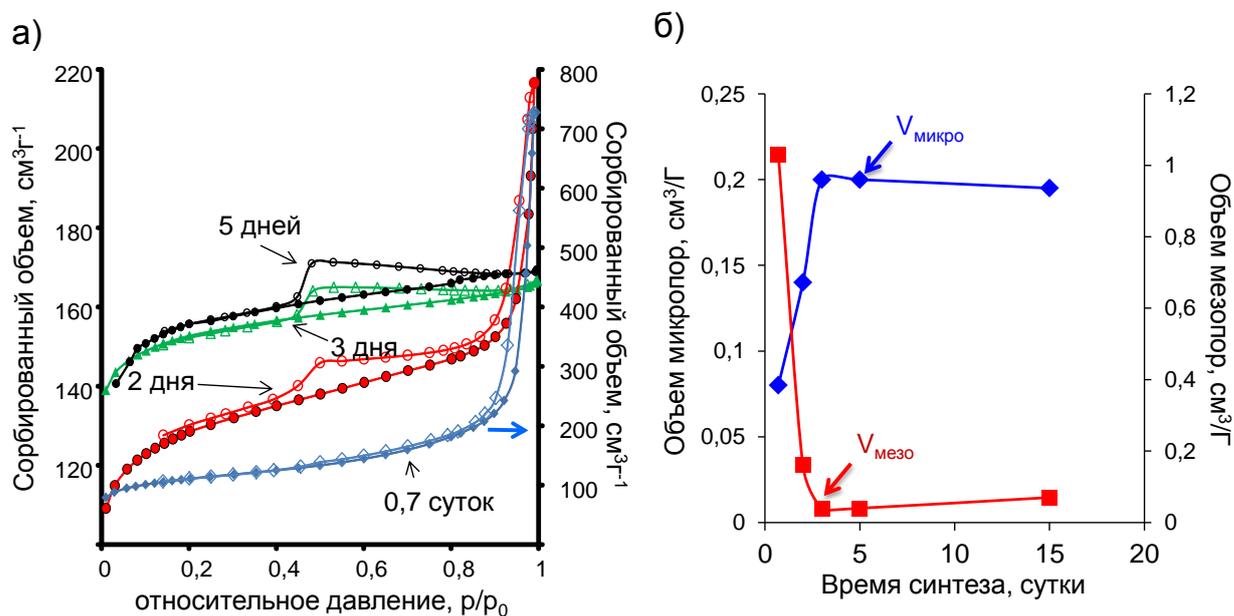


Рисунок 3.2. а) Изотермы сорбции  $\text{N}_2$  при  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  на образцах Zr-VEA-1 с разным временем синтеза; б) Зависимость рассчитанных объемов мезо- и микропор от времени синтеза.

С увеличением времени синтеза объем микропор Zr-VEA увеличивается симбатно с ростом степени кристалличности. Объем мезопор снижается, что свидетельствует об уменьшении содержания аморфной фазы (рис. 3.2б). Ленгмюровская ступенчатая форма изотерм (тип I по IUPAC [110]) указывает на формирование пористой структуры цеолита. Небольшой гистерезис в области  $p/p_0=0,6$  может быть связан с наличием незначительных количеств внутрикристаллических полостей или иных дефектов роста. Итоговое значение объема микропор хорошо согласуется с литературными данными для Zr-VEA [38].

По данным СЭМ (рис. 3.3) в образце Zr-VEA-0,7 сферические кристаллы окружены аморфной фазой, которая имеет губчатообразную текстуру. В образце Zr-VEA-1-2 аморфная фаза практически отсутствует, на микрофотографиях появляются октаэдрические кристаллы цеолита ВЕА. При увеличении времени синтеза кристаллы увеличиваются в размере с 3,9 до ~7 мкм (табл. 3.1).

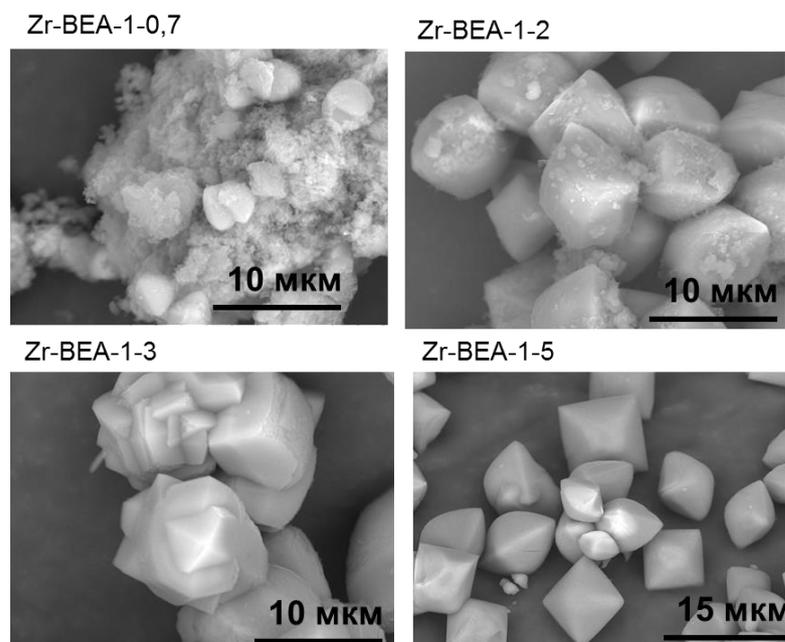


Рисунок 3.3. Микрофотографии образцов Zr-BEA-1 с разным временем синтеза, указанным в верхнем левом углу изображения.

Это хорошо согласуется с результатами сорбции азота и литературными данными о синтезе Si-BEA [28]. Аморфная фаза в синтезе Si-BEA представляет собой агрегаты частиц размером 10-30 нм с большим количеством межчастичных пустот. При взаимодействии с  $TЭА^+$  в частицах происходит перестройка и появляются протоцеолитные фрагменты, которые превращаются в растущие кристаллы. Присоединение частиц к такому кристаллу приводит к увеличению его размера. Из снимков видно, что образцы с большим временем синтеза (3 и 5 суток) представляют собой отдельные кристаллы цеолита с достаточно ровными гранями без видимых дефектов. Форма кристаллов несколько меняется в зависимости от времени синтеза, что, вероятно, указывает на возможность вторичного растворения или оствальдовского созревания.

Органический катион  $TЭА^+$  обнаружен в образцах Zr-BEA уже на ранних стадиях синтеза (табл. 3.1). Его количество не меняется при увеличении длительности синтеза и составляет 17-18%<sub>мас.</sub>, что является типичным для цеолитов BEA, полученных фторидным синтезом [30,28]. Для более детального исследования силикатной и фторидной части геля использовали метод ЯМР ВМУ-спектроскопии (рис. 3.4).

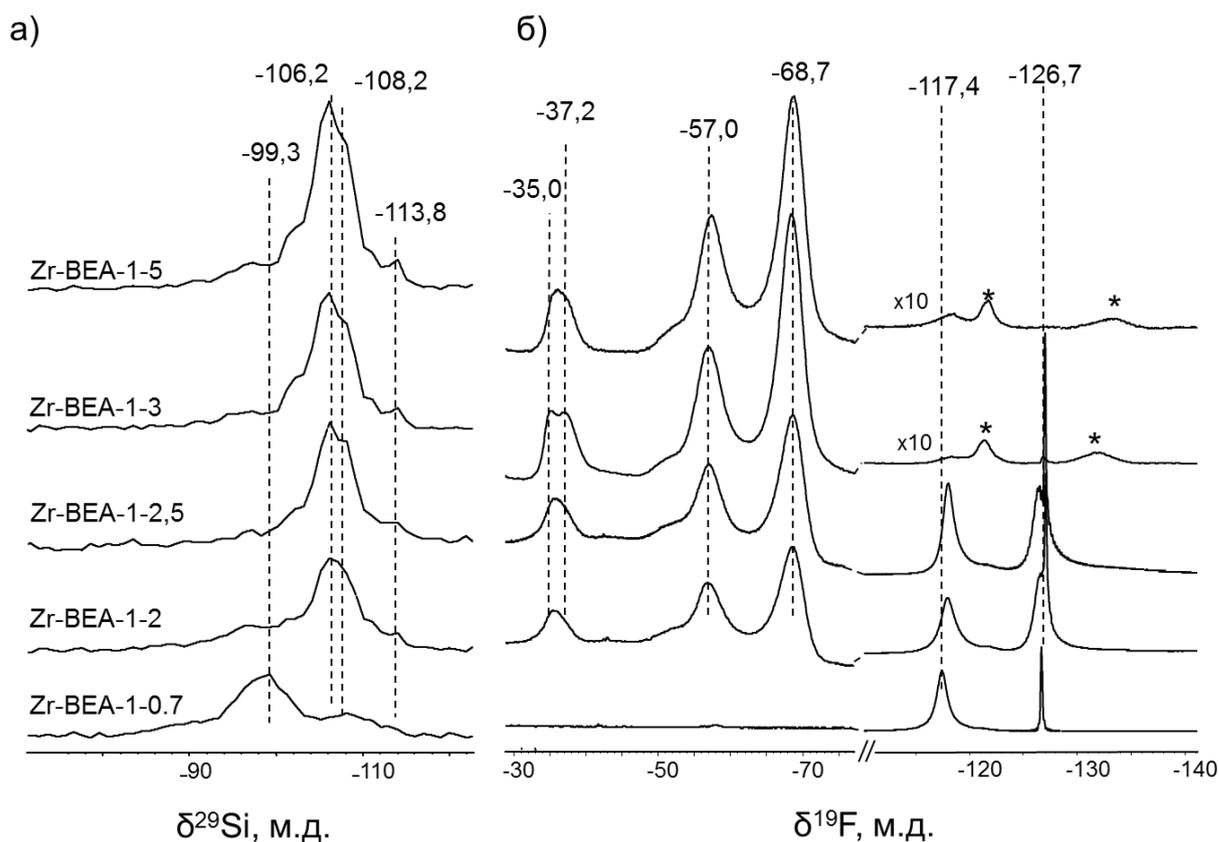


Рисунок 3.4. а) Спектры ЯМР ВМУ с  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  кросс-поляризацией на ядрах  $^{29}\text{Si}$  и б) спектры ЯМР ВМУ на ядрах  $^{19}\text{F}$ . (\*) соответствует боковым полосам от вращения.

На спектрах  $^{29}\text{Si}$  ЯМР видно, что для образца Zr-BEA-0,7 наиболее интенсивным является сигнал при -99,3 м.д., соответствующий атому кремния в позициях  $\text{Q}_3$  ( $\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3$ ). Сигнал с химсдвигом ~ -105 м.д. от кремния в позиции  $\text{Q}_4$  ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ), при этом, имеет достаточно низкую интенсивность. Низкая интенсивность всех линий в спектре образца Zr-BEA-0,7 объясняется тем, что спектры регистрировали с кросс-поляризацией от соседних ядер  $^1\text{H}$ . Основная часть атомов кремния в образце не имеет поблизости атомов водорода, так как находится в аморфной фазе геля. Силанольные группы при этом расположены на внешней поверхности и в дефектах структуры геля. Увеличение времени синтеза приводит к появлению сигналов с химсдвигом -106,2, -108,2 и -113,8 м.д., связанных с атомами кремния в структуре цеолита BEA [111]. Интенсивность этих сигналов растет с увеличением степени кристалличности. Кроме того, интенсивность сигнала при -99,3 м.д. падает, что связано с расходом аморфной фазы и практически полным отсутствием в цеолите дефектных Si-OH групп. Похожие данные получены при анализе ЯМР-спектров на ядрах  $^{19}\text{F}$

(рис.3.4б). С увеличением степени кристалличности растёт и интенсивность сигналов с химсдвигом -35,0, -37,2, -57,0 и -68,7 м.д., связанных с атомами фтора в комплексах  $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$  и атомами фтора, инкапсулированными во вторичные структурные единицы типа  $[4^35^4]$  или  $[4^6]$  цеолита [30]. Сигналы с химсдвигом -117,4 и -126,7 м.д. относятся ко фторид-аниону и гексафторсиликат-аниону  $\text{SiF}_6^{2-}$ , соответственно. Концентрация  $\text{F}^-$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$  при увеличении времени синтеза  $\geq 2,5$  суток уменьшается. При этом в спектрах появляются сигналы от атомов фтора в структуре цеолита.

\*\*\*

Совокупность данных, полученных в ходе синтеза цеолита ВЕА, указывает на твердофазный механизм кристаллизации, предложенный ранее для кремнистого цеолита Si-ВЕА [28] и ряда цеолитов других структурных типов [30]. На ранних стадиях синтеза взаимодействие темплата  $\text{TЭА}^+$  и силикатной массы геля является достаточно слабым. Заряд темплата компенсируется фторид- или гексафторсиликат-ионами. Гидротермальная обработка приводит к взаимодействию  $\text{TЭА}^+$  и силикатного окружения и образованию ионных пар  $\text{TЭА}^+ \dots \text{O}^- \text{--Si}$ . Фрагменты геля, содержащие  $\text{TЭА}^+$ , имеют поэтому небольшой объем микропор. За счет индуцированных темплатом перегруппировок, разрывов-образований связей Si-O-Si, происходит формирование зародышей фазы цеолита, которые растут за счет присоединения к ним малых частиц аморфной фазы. Таким образом, превращение геля происходит по механизму «твердое тело — твердое тело» без значимого участия жидкой фазы. Однако изменения морфологии кристаллов при длительной выдержке может быть связано с процессами вторичного растворения, соответствующего оствальдовскому созреванию, как это предложено Толборгом и соавт. для Sn-ВЕА [33].

### 3.1.2. Формирование кислотных центров в Zr-ВЕА

**Координация циркония по данным XANES и EXAFS.** Для исследования координации циркония на разных стадиях синтеза использовали метод XAFS-спектроскопии на К-крае Zr. На рис. 3.5 представлены спектры XANES для образцов Zr-ВЕА с разным временем синтеза и спектры образцов сравнения.

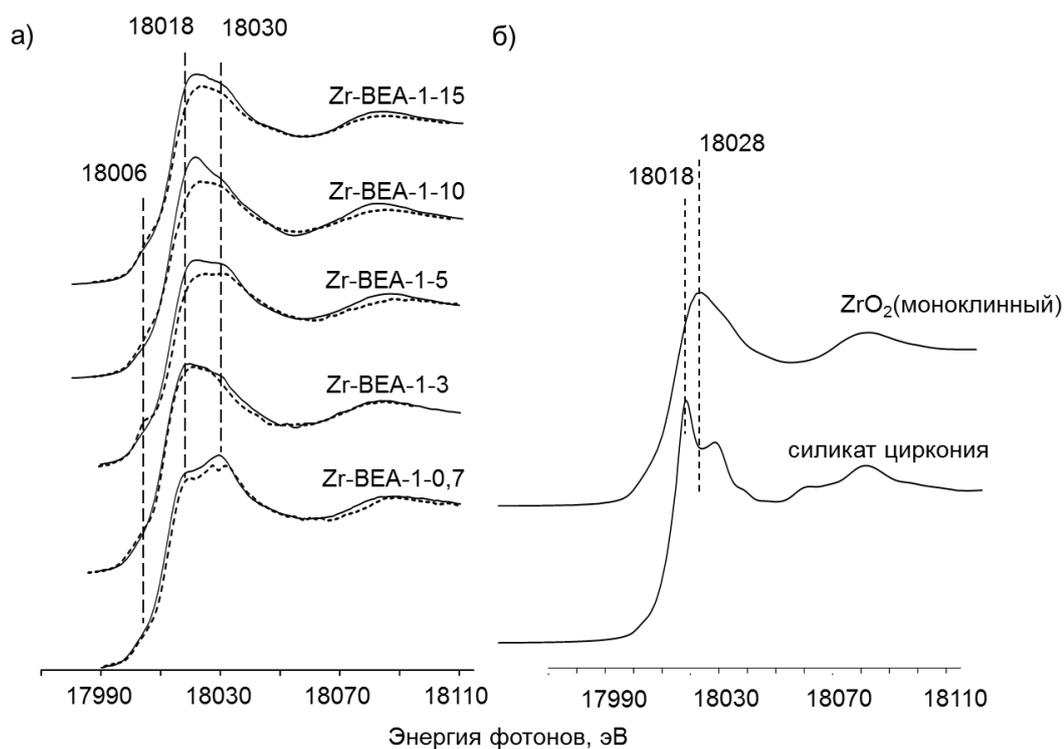


Рисунок 3.5. Спектры XANES на К-крае Zr для: а) образцов Zr-BEA-1 и б) образцов сравнения. Пунктиром показаны спектры образцов после термовакуумной обработки.

Неинтенсивный препик на кривой XANES при 18006 эВ, сдвинутый на 6-7 эВ от края поглощения, связан с  $1s-4d$  переходом [112], возможным только в случае тетраэдрической симметрии в окружении циркония. Однако отнесение этого сигнала не является однозначным в случае искажения тетраэдрической симметрии [112,113]. Максимумы при 18018 и 18030 эВ также присутствуют в спектрах XANES для оксидов и силикатов циркония [114]. Большая интенсивность пика 18030 эВ, по сравнению с 18018 эВ говорит об октаэдрической координации атомов циркония. В случае КЧ 7 или 8, интенсивность этих компонентов сопоставима, и они практически сливаются, что хорошо видно на спектре моноклинного  $ZrO_2$  (КЧ 7, рис. 3.5б).

Спектры для Zr-BEA не соответствуют ни одной координации однозначно. Скорее всего, в образцах присутствует достаточно большой набор разных состояний циркония, о чем косвенно свидетельствует большая полуширина пиков. На ранних этапах синтеза цирконий имеет октаэдрическую координацию, которая может затем меняться. Преобладание компонента 18018 эВ для образцов с временем синтеза 3-15 суток может указывать на формирование мостиков  $Zr-O-Si$ ,

т.е. на наличие кремния во второй координационной сфере по аналогии с силикатом циркония (рис. 3.5б).

Адсорбция воды на льюисовских кислотных центрах, образованных ионами  $Zr^{4+}$ , может существенно менять симметрию локального окружения и КЧ. Поэтому были получены спектры XANES для образцов, дегидратированных в вакууме. Дегидратация образцов в вакууме не привела к существенным изменениям в спектрах XANES для образцов с временем синтеза 0,7-3 суток (рис. 3.5б). Координация и набор лигандов циркония в этих образцах не меняется, что типично для оксидов и силикатов циркония с малой внешней поверхностью [112,113].

Для образцов Zr-BEA-5 10 и 15 зарегистрировано небольшое уменьшение интенсивности сигнала при 18018 эВ и рост префика при 18006 эВ, что связано с искажением симметрии и удалением части лигандов при дегидратации. Эти данные указывают на изменения в состоянии циркония в ходе синтеза.

На рис. 3.6 представлены Фурье-трансформанты EXAFS. Наиболее интенсивным для всех образцов серии является пик при  $\sim 1,6 \text{ \AA}$ , соответствующий расстоянию Zr-O в первой координационной сфере. Видно, что этот сигнал значительно уширен и асимметричен. Координационная сфера циркония представляет собой суперпозицию нескольких сфер за счет сосуществования сразу нескольких состояний циркония.

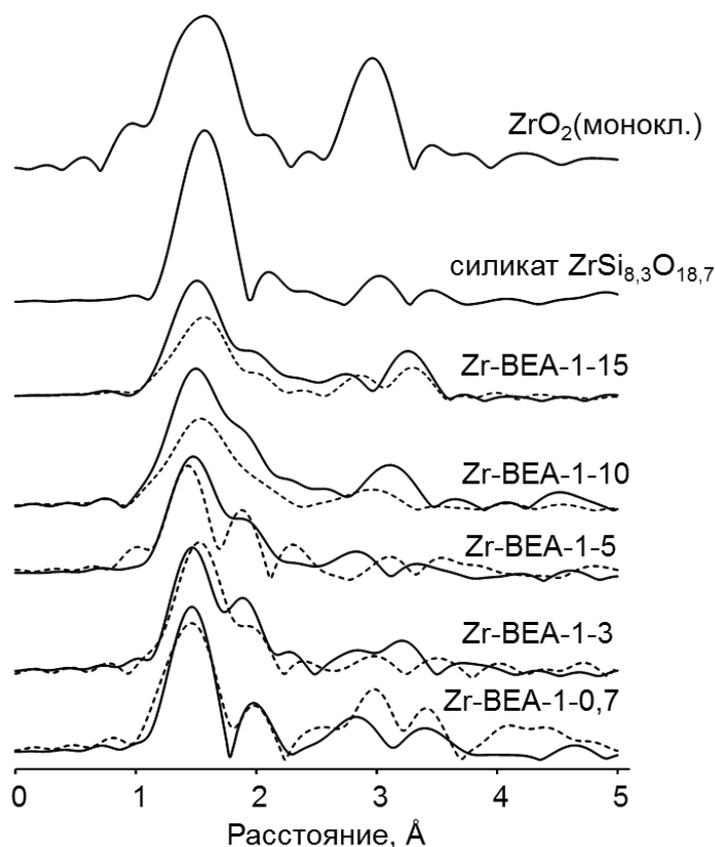


Рисунок 3.6. Фурье-трансформанты EXAFS на К-крае Zr для образцов серии Zr-  
BEA-1 с разным временем синтеза и образцов сравнения.

Пики при расстояниях ( $R$ )  $\geq 2,5$  Å, скорее всего, соответствует рассеянию во второй сфере через Zr-O-Zr. Для оксида циркония пик в этой области имеет наибольшую интенсивность. Для силиката циркония в этой области практически нет сигналов, что связано с низкой отражающей способностью атома кремния в Zr-O-Si. Сравнивая фурье-трансформанты EXAFS для образцов Zr-BEA с данными для оксида и силиката циркония, можно утверждать, что в образцах Zr-BEA соседями циркония являются атомы кремния из-за низкой интенсивности пиков в области расстояний  $\geq 2,5$  Å. Только для образца Zr-BEA-0,7 в EXAFS присутствует существенный вклад связей Zr-O-Zr. Результаты моделирования первой координационной сферы циркония представлены в табл. 3.2.

**Таблица 3.2.** Результаты моделирования данных EXAFS для образцов Zr-BEA-1 с разным временем синтеза.

Образец	Расстояние (Zr-O), Å*	КЧ**	Фактор Дебая-Валлера, Å <sup>2</sup> ***	R <sub>f</sub> , %****
Zr-BEA-0,7	2,03	4,0	0,0023	2,5
	2,25	2,0	0,0023	
<i>откачен</i>	2,03	4,0	0,0450	2,7
	2,26	2,0	0,0026	
Zr-BEA-3	2,09	4,0	0,0057	7,0
	2,30	2,0	0,0005	
<i>откачен</i>	2,11	4,0	0,0049	4,0
	2,31	2,0	0,0049	
Zr-BEA-5	2,05	4,0	0,0035	2,7
	2,22	2,0	0,0006	
<i>откачен</i>	1,98	4,0	0,0040	0,7
	2,20	2,0	0,0005	
Zr-BEA-10	2,08	4,0	0,0032	4,0
	2,24	2,0	0,0001	
<i>откачен</i>	2,07	2,0	0,0016	2,9
	2,23	2,0	0,0032	
Zr-BEA-15	2,07	4,0	0,0038	2,4
	2,24	2,0	0,0020	
<i>откачен</i>	2,08	2,0	0,0015	2,9
	2,24	2,0	0,0053	

\* - радиус координационной сферы, \*\* - число атомов в j-й координационной сфере, \*\*\* - фактор Дебая-Валлера ( $\sigma_j^2$ ), характеризующий среднеквадратичную амплитуду отклонения расстояния до атомов j-й сферы из-за структурного беспорядка и тепловых колебаний, \*\*\*\* - относительная ошибка аппроксимации.

Из данных табл. 3.2 видно, что фиксация КЧ позволяет в большинстве случаев получить удовлетворительные значения факторов Дебая-Валлера и общей ошибки аппроксимации при стандартном количестве варьируемых параметров. Для всех гидратированных образцов в координационной сфере есть пики с меньшими расстояниями Zr-O 2,0-2,1 Å и с бóльшим — 2,2-2,3 Å. Суммарная координация может быть представлена как искаженный октаэдр или бипирамида (4+2). При дегидратации образцов со временем синтеза 0,7-5 суток существенных изменений в результатах моделирования EXAFS не появляется (рис. 3.6 и табл. 3.2). Для образца Zr-BEA-1-5 наблюдаемые изменения в EXAFS при откачке могут быть

связаны с возможным реструктурированием цирконийсодержащей фазы под воздействием термовакуумной обработки.

Дегидратация образцов с большим временем синтеза приводит к существенному уменьшению КЧ с переходом от модели (4+2) к сумме двух сфер с КЧ 2 (2+2). По-видимому, вода, связанная с атомом Zr, десорбируется при откачке в вакууме. Такое описание может соответствовать как наличию двух тетраэдрических координаций с большими и меньшими расстояниями (Zr-O), так и искажению в рамках одной координации за счет разных длин связей. В случае Zr-BEA такие нетипично низкие для атомов циркония КЧ указывают на изоморфное замещение в структуре цеолита. На это указывают и изменения в координационной сфере при дегидратации по данным XANES и EXAFS.

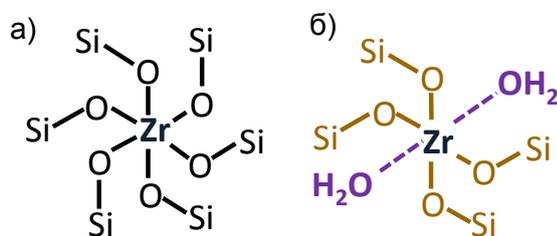


Рисунок 3.7. Схема координационной сферы циркония на ранних (а) и поздних (б) стадиях синтеза Zr-BEA по данным EXAFS.

Схематичное обобщение структуры координационной сферы циркония по данным EXAFS представлено на рис. 3.7. На ранних стадиях синтеза цирконий имеет КЧ ~ 6, окружен (O-Si) группами и не формирует отдельной фазы оксида или гидроксида циркония. Увеличение времени синтеза приводит к уменьшению КЧ по связям -O-Si до 4 (2+2) и появлению в координационной сфере двух молекул воды, которые удаляются при откачке.

Расстояние Si-O в цеолите составляет 1,6-1,7 Å [74], что на 0,3-0,4 Å меньше, чем типичные длины связей Zr-O. Для «релаксации» напряжения, вызванного разницей длин T-O, в структуре цеолита может происходить разрыв Zr-O-Si связей и образование Zr-OH...HO-Si [115,20]. Образование центров, содержащих Zr-OH группу проявляется в EXAFS как увеличение расстояния Zr-O от 2,0 до 2,2 Å, что характерно для Zr-OH групп [53,63].

**Локализация циркония.** Для исследования локализации циркония по кристаллу цеолита на разных стадиях синтеза кристаллы Zr-BEA разрезали ионным пучком по основанию октаэдра и анализировали методом ПЭМ с ЭДС (рис. 3.8).

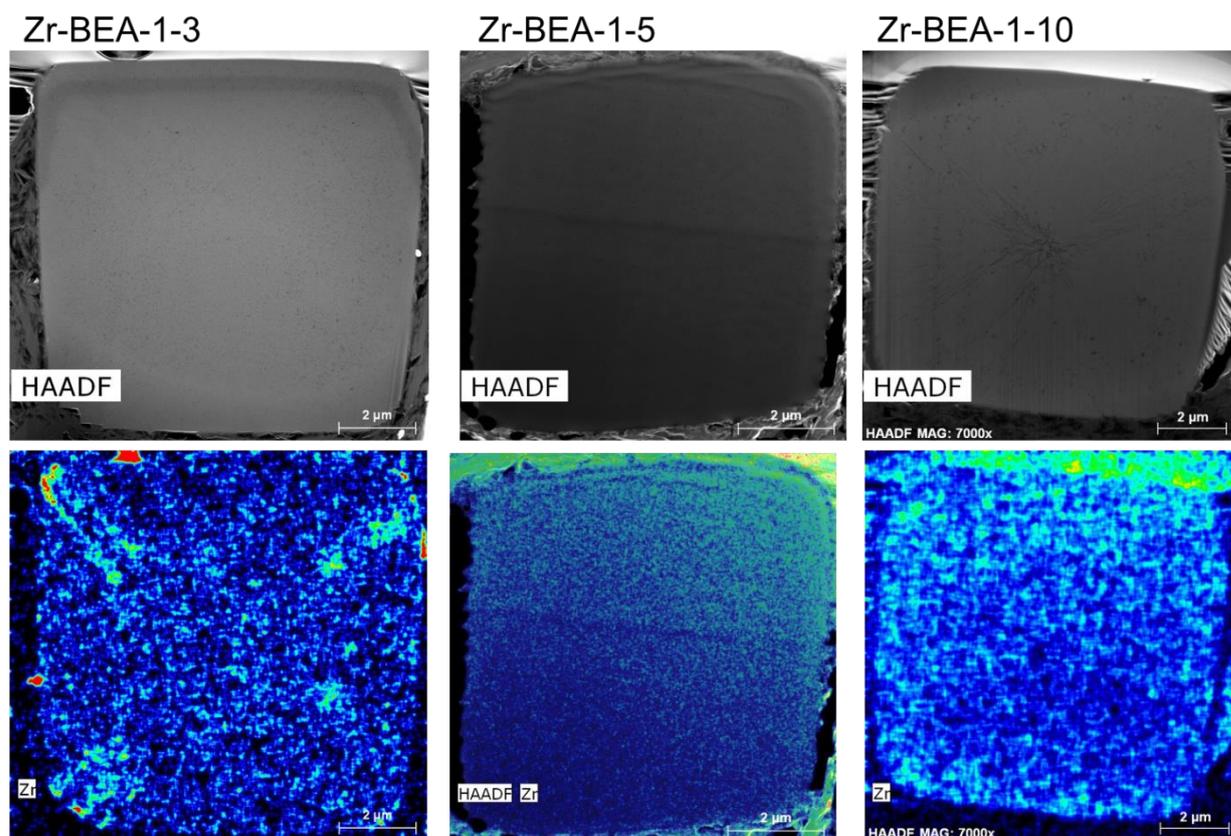


Рисунок 3.8. Изображения HAADF-STEM срезов кристаллов Zr-BEA-1 с разным временем синтеза и соответствующие карты распределения циркония в образцах.

Яркость изображений не соответствует реальной интенсивности.

Элементная карта циркония для образца Zr-BEA-1-3 указывает на неомогенное распределение по срезу кристалла. Обнаружены крупные цирконийсодержащие агрегаты размером 100-400 нм, расположенные по периметру среза, что соответствует внешней поверхности кристаллов. Часть обогащенных цирконием зон локализована по диагональным осям среза. Цирконий находится в этих зонах среза в виде отдельных окклюдированных частиц. В соответствии с литературным данным [33], по диагональным осям происходит накопление большого числа дефектов при росте кристаллов. В случае синтеза Sn-BEA никакой связи между диагональными осями и распределением этого элемента найдено не было [33]. В случае Zr-BEA, диагональные области сообщаются с внешней поверхностью, где расположена основная часть цирконийсодержащих

частиц. Дефекты в этих местах могут быть вовлечены в транспорт циркония от внешней поверхности вглубь кристалла.

Для образцов Zr-BEA-1-10 и Zr-BEA-1-15 распределение циркония является более равномерным, на что указывают элементные карты распределения циркония (рис. 3.8) и результаты сканирования вдоль линии сечения кристалла (рис.3.9а).

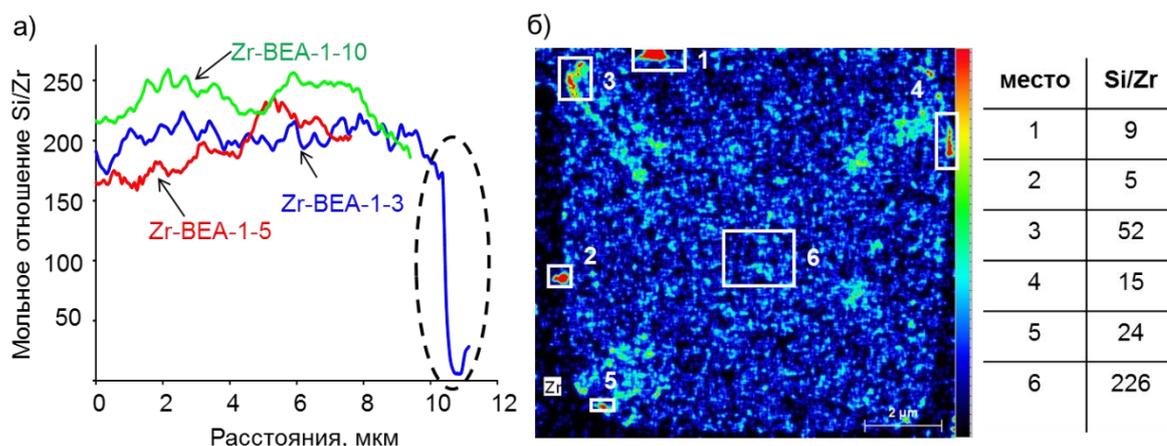


Рисунок 3.9. Данные ПЭМ-ЭДС а) сканирования вдоль линии сечения кристалла для образцов Zr-BEA и б) расчета Si/Zr в точках для образца Zr-BEA-1-3.

Отношение Si/Zr вдоль линий сечения кристалла в этих образцах находится в пределах  $200 \pm 20$ , что соответствует результатам химического анализа. Тем не менее, небольшие градиенты содержания циркония могут сохраняться в отдельных кристаллах, как видно на кривой для образца Zr-BEA-1-10 (рис. 3.9а).

Для образца Zr-BEA-1-3 количественно показано, что частицы на внешней поверхности сильно обогащены цирконием (рис. 3.9б). Отношение Si/Zr в этих частицах составляет от 5 до 24. Важно отметить, что срез имеет большую толщину (100-400 нм) для быстрого накопления сигнала ЭДС. Если частица с отношением Si/Zr=5 будет находиться на условной «силикатной подложке», измеренное Si/Zr окажется сильно завышено за счет учета кремния «нижележащей» части среза. В частицах на внешней поверхности, где нет «подложки», измеренное отношение Si/Zr является наиболее достоверным.

Анализ кристаллов методом ПЭМ-ЭДС является локальным методом исследования, и кристаллы могут отличаться друг от друга. Метод РФЭС позволяет оценивать распределения элементов на поверхности сразу для большого набора кристаллов. На рис. 3.10 представлены спектры РФЭС Zr 3d для образцов Zr-BEA.

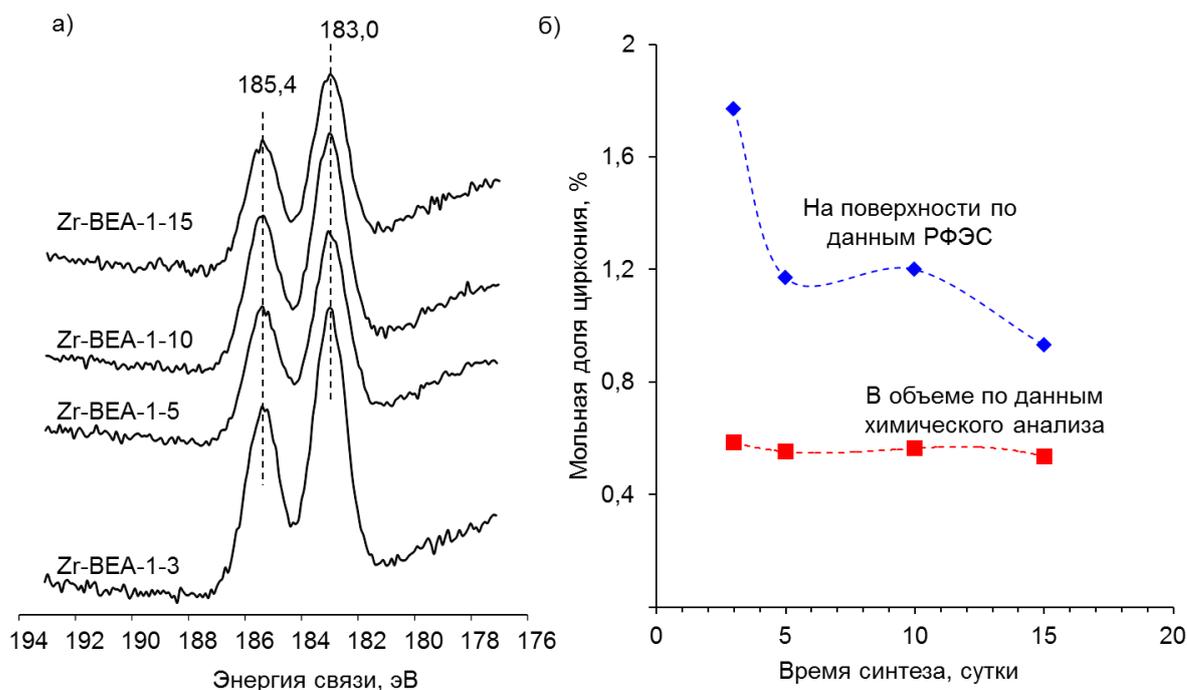


Рисунок 3.10. а) Фотоэлектронные спектры образцов Zr-BEA-1; б) мольная доля циркония в смеси с кремнием по данным РФЭС и химического анализа (на поверхности и в объеме, соответственно).

Максимум полосы Zr  $3d_{1/2}$  находится при 183,0-182,9 эВ для всех образцов серии. Эта величина отличается от энергии связи, характерной для оксида циркония (182,2 эВ) [41], и хорошо согласуется с данными, полученными ранее для цеолитов Zr-BEA [45,58]. Увеличение энергии связи относительно оксида циркония связано с расположением циркония в силикатном окружении [58]. Количественный анализ состава поверхности на глубине выхода фотоэлектрона (11,4 нм для излучения Al  $K_{\alpha}$  [116]) представлен на рис. 3.10б. Для всех образцов обнаружено обогащение приповерхностного слоя цирконием. Например, для образца Zr-BEA-1-3, избыток циркония на поверхности является трёхкратным. С увеличением времени синтеза концентрация циркония на поверхности постепенно падает и приближается к его концентрации в объеме. Это хорошо согласуется с данными ПЭМ-ЭДС для этих образцов.

В совокупности данные EXAFS, РФЭС и ПЭМ-ЭДС позволяют предположить, что на ранних стадиях синтеза частицы, содержащие цирконий, представляют собой не оксид или гидроксид циркония, а силикат с преобладанием мостиков Zr-O-Si. Эти частицы на последующих стадиях синтеза растворяются и

редиспергируют, что приводит к более равномерному распределению циркония по кристаллу.

**Формирование кислотных центров.** Для исследования формирования льюисовских кислотных центров в образцах использовали метод ИК-спектроскопии адсорбированного при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\text{CO}$ . Спектры образцов с разным временем синтеза представлены на рис. 3.11.

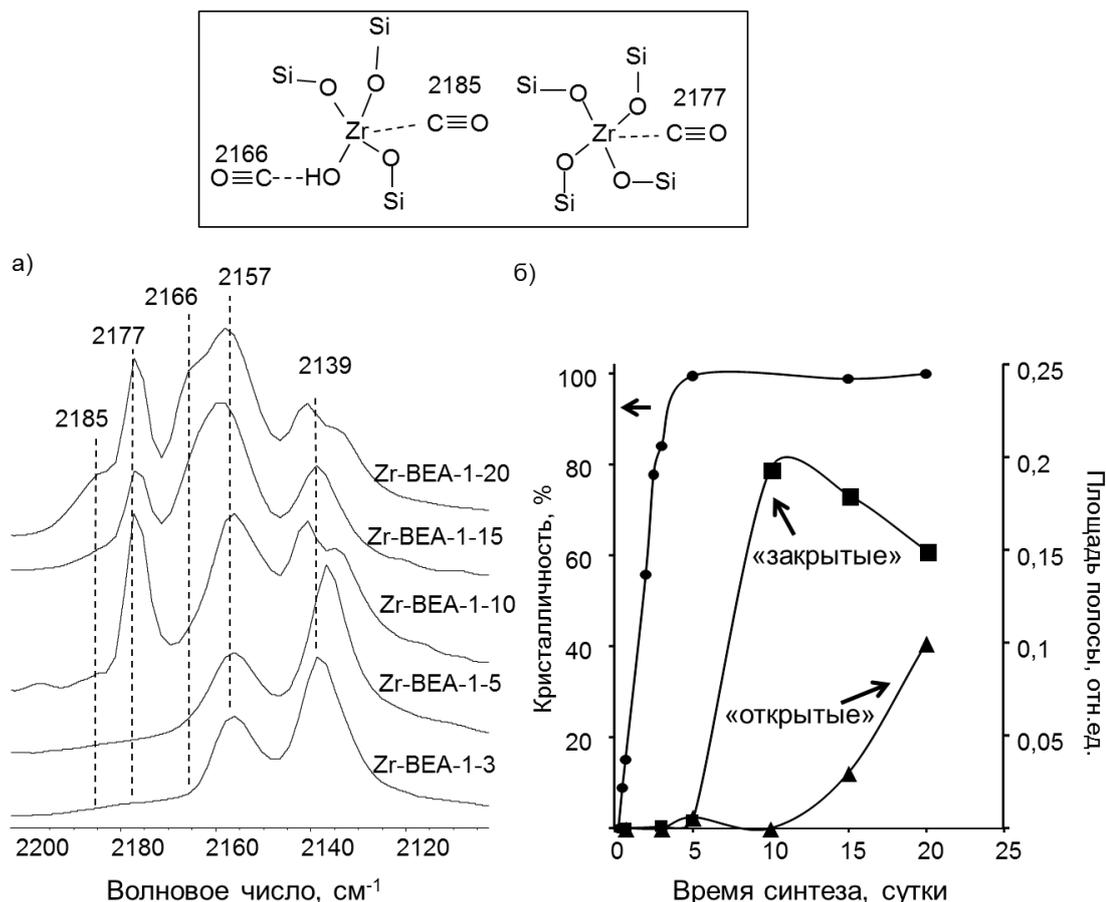
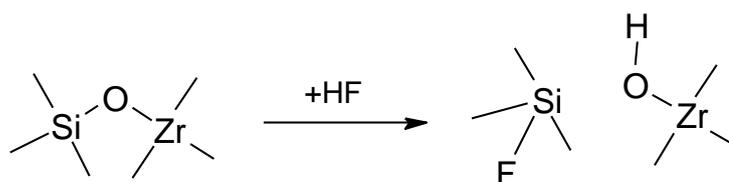


Рисунок 3.11. а) ИК-спектры, полученные при адсорбции  $\text{CO}$  при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  для образцов серии Zr-BEA-1 с разным временем синтеза; б) зависимость интенсивности полос «открытых» ( $\blacktriangle$ ), «закрытых» ( $\blacksquare$ ) центров и степени кристалличности ( $\bullet$ ) от времени синтеза.

В спектрах образцов Zr-BEA-1-3 и Zr-BEA-1-5 присутствуют только полосы  $2157$  и  $2139\text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $\text{CO}$ , адсорбированному на Si-OH группе и физисорбированному  $\text{CO}$  [117]. Для образца Zr-BEA-1-10 в спектре появляется интенсивная полоса при  $2177\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к  $\text{CO}$ , координированному по «закрытому» льюисовскому кислотному центру, образованному цирконием в T-позиции каркаса цеолита. Дальнейшее увеличение времени синтеза приводит к

появлению дополнительных полос при 2185 и 2166  $\text{см}^{-1}$ , связанных с «открытым» циркониевым центром, как указано на рис. 3.11. Деконволюция спектра в области колебаний  $\text{CO}$  2190-2120  $\text{см}^{-1}$  позволила измерить площадь каждой из полос в зависимости от времени синтеза. Площадь полосы при 2177  $\text{см}^{-1}$ , отражающая количество «закрытых» центров, уменьшается в диапазоне времен синтеза 10-20 суток (рис. 3.11б), при этом площадь полосы при 2185  $\text{см}^{-1}$  (количество «открытых» центров) увеличивается. Можно предположить, что на поздних стадиях синтеза происходит разрыв связи в мостике  $\text{Zr-O-Si}$  по схеме:



Разрыв связи  $\text{Si-O}$  под действием плавиковой кислоты происходит благодаря высокой стабильности связи  $\text{Si-F}$ , которая при этом образуется [118]. Участие воды в процессе раскрытия цирконийсиликатного мостика маловероятно. Воздействие воды при повышенной температуре не приводит к превращению «закрытых» центров в «открытые», что было подтверждено отдельными экспериментами. Возможно, что процесс формирования «открытых» центров является термодинамически выгодным, о чем косвенно свидетельствуют приведенные выше данные EXAFS.

Сравнение зависимости от времени концентрации центров и степени кристалличности (рис. 3.11б) указывает на отсутствие льюисовских кислотных центров в образцах на стадии роста кристаллов. Кислотные центры возникают только после достижения максимальной степени кристалличности. Эти результаты хорошо согласуются с данными EXAFS по определению КЧ дегидратированных образцов.

\*\*\*

Полученные данные позволили предложить механизм формирования кислотных центров в цеолите  $\text{Zr-VEA}$ , представленный на рис. 3.12. На первой стадии аморфный гель кристаллизуется в цеолит  $\text{VEA}$  по твердотельному механизму. На этой стадии цирконий в кристаллизации не участвует и окклюдируется в виде отдельных частиц силиката с отношением  $\text{Si/Zr}=5-25$ . Эти

частицы располагаются на внешней поверхности кристаллов ВЕА или в полостях, сформированных при росте кристаллов.

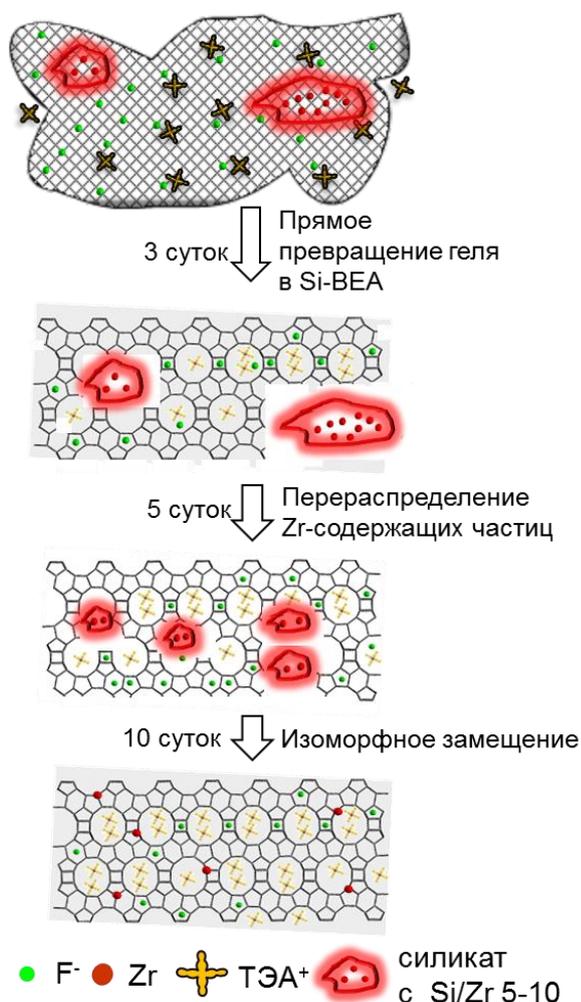
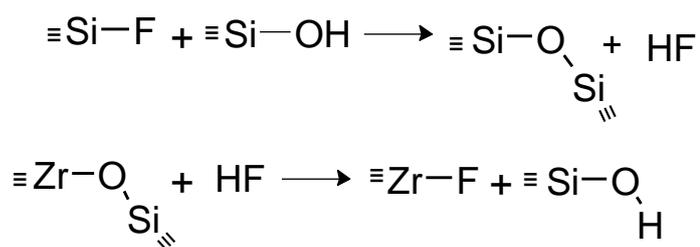


Рисунок 3.12. Предполагаемая схема синтеза Zr-ВЕА.

На второй стадии цирконийсодержащие частицы перераспределяются по кристаллу, их размер уменьшается, однако, льюисовские кислотные центры в образцах на этой стадии отсутствуют. Возможно, цирконий локализован во вне решеточных кластерах в полостях цеолита ВЕА. Дальнейшее увеличение времени синтеза приводит к изоморфному замещению, т.е. появлению циркония в тетраэдрических позициях. Это сопровождается появлением льюисовских кислотных центров «закрытого» типа. На более поздних стадиях «закрытые» центры частично преобразуются в «открытые».

Предложенный механизм указывает на вторичность изоморфного замещения по сравнению с кристаллизацией самого цеолита ВЕА. Причиной этого может быть сразу несколько обстоятельств. Во-первых, растворимость или реакционная

способность цирконийсодержащих частиц в гидротермальных условиях может быть ниже, чем у кремнийсодержащих [119-122]. Сравнение литературных данных по растворимости гидроксида циркония и SiO<sub>2</sub> при 150-200 °С указывает на различие между ними в 7-8 порядков [119-122]. Поэтому цирконийсодержащие частицы являются «наблюдателями» на первой стадии. Во-вторых, завершение кристаллизации цеолита может приводить к высвобождению небольших количеств плавиковой кислоты по следующей схеме, предложенной для фторидного синтеза цеолитов ранее [30]:



Конденсация Si-F и Si-OH приводит к выделению HF, которая, в свою очередь, может активировать цирконийсиликатные частицы за счет образования связи Zr-F.

Важная особенность установленного механизма заключается в промежуточном образовании неокислотного кремнистого цеолита при неизменном содержании циркония (мольное отношение Si/Zr). Поэтому контроль за концентрацией и типом кислотных центров в ходе синтеза имеет принципиально важное значение для получения катализаторов на основе Zr-BEA.

### **3.2. Получение цирконийсодержащего цеолита BEC методом пост-синтетического модифицирования**

Для получения цирконийсодержащих цеолитов с более высокой степенью изоморфного замещения, чем может быть достигнуто в ходе гидротермального синтеза, проводили пост-синтетическое модифицирование германосиликата со структурой BEC. Основные результаты по получению Zr-BEC представлены в работе [102].

В структуре германосиликата связи Ge-O-Si в тетраэдрах [GeO<sub>4</sub>] легко разрываются под действием воды или других нуклеофильных агентов. За счет этого, германосиликаты было предложено использовать в качестве матрицы [40-44] для встраивания каталитически активных катионов циркония. Исходный германосиликат обрабатывали в избытке воды при 25 °С и при 80 °С. В

соответствии с данными РФА (рис. 3.13), структура ВЕС после такой обработки деградировала, что характерно для германосиликатов и связано с их крайне низкой стабильностью [41,42].

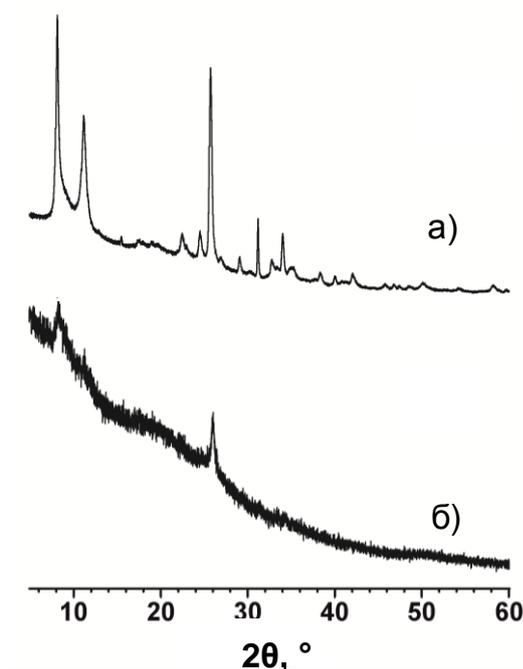


Рисунок 3.13. Диффрактограммы а) исходного образца германосиликата ВЕС и б) образца после взаимодействия с водой в течение 1 часа при 25 °С.

Эти результаты показали, что прямое замещение германия на цирконий не может быть проведено в водной среде. Обработка исходного образца ВЕС в ДМСО не приводила к полному разрушению структуры, однако, степень кристалличности уменьшалась на 50%. Эти и другие эксперименты указывали на необходимость двухстадийной процедуры замещения, включающей частичное замещение германия на кремний в структуре ВЕС, для увеличения стабильности, с последующим замещением на цирконий [41,42]. В таблице 3.3 представлены результаты элементного анализа и данные РФА для исходного германосиликата ВЕС, продукта его силилирования – Si-ВЕС и цирконийсодержащего цеолита Zr-ВЕС.

**Таблица 3.3.** Элементный и фазовый анализ образцов германосиликатов.

Образец	Si/Ge	(Si+Ge)/Zr	степень крист., %*	объем э.я., Å <sup>3**</sup>
исходный ВЕС	2,4	-	100	2145,4 (2)
Si-ВЕС	3,5	-	70	2137,2 (2)
Zr-ВЕС	4,5	55	75	2137,7 (2)

\* - по интенсивности рефлекса (301) структуры ВЕС, \*\* - пространственная группа  $R4_2/mmc$ .

Силилирование приводит к тому, что  $\sim 1/4\%$  атомов германия покидает структуру ВЕС, что сопровождается увеличением отношения Si/Ge и уменьшением объема элементарной ячейки ВЕС за счет меньшего радиуса кремния по сравнению с германием. При этом происходит уменьшение степени кристалличности. После последующей обработки  $ZrOCl_2$  в ДМСО степень кристалличности Si-ВЕС не меняется. По данным элементного анализа (табл. 3.3) в образце Zr-ВЕС германий дополнительно вымывается из структуры с замещением вакантных позиций цирконием.

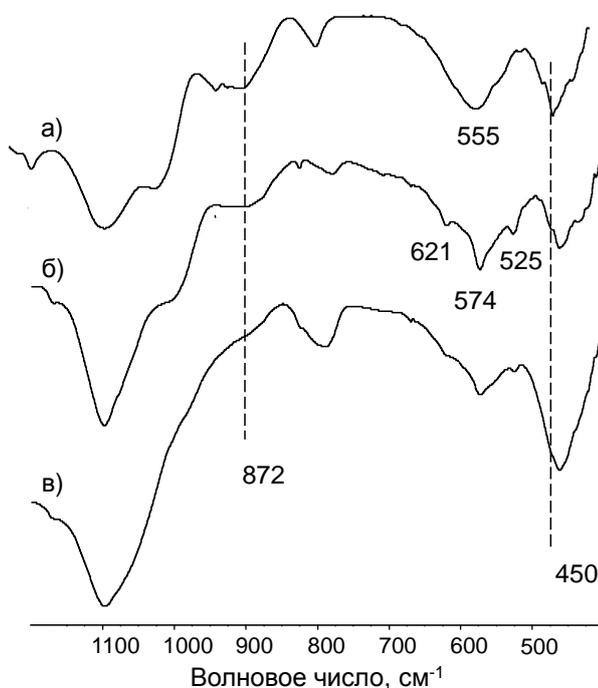


Рисунок 3.14. ИК-спектры в области  $1100-400\text{ см}^{-1}$  а) исходного германосиликата ВЕС, б) Si-ВЕС, в) Zr-ВЕС.

В ИК-спектре исходного образца ВЕС обнаружены полосы при 872 и 450  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Ge})$  и  $\delta(\text{Si-O-Si})$  колебаниям. В структурно-чувствительной области присутствует широкая полоса при 555  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3.14), обусловленная колебаниями Si-O-Ge и Si-O-Si в двойных кольцах. При замещении части германия на кремний, в спектре появляются полосы при 621, 574 и 525  $\text{см}^{-1}$ , характерные для кремнистой формы цеолита ВЕА [123]. Так как структура ВЕС является родственной структуре ВЕА, положение полос колебаний двойных колец для них совпадает. В исходном германосиликате в этих вторичных структурных единицах присутствует большое количество тяжелых атомов германия, из-за чего полосы смещены относительно кремнистой структуры ВЕА. Изменение частоты колебаний связано с замещением германия на кремний. По данным низкотемпературной адсорбции азота, объем пор Zr-ВЕС составляет 0,18  $\text{см}^3/\text{г}$ , что является типичной величиной для германосиликатов такого типа [40-44].

Кислотные свойства полученного цирконийсодержащего германосиликата Zr-ВЕС оценивали по данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО (рис. 3.15) и сравнивали с данными, полученными для образцов Zr-ВЕА, синтезированных методом прямого гидротермального синтеза.

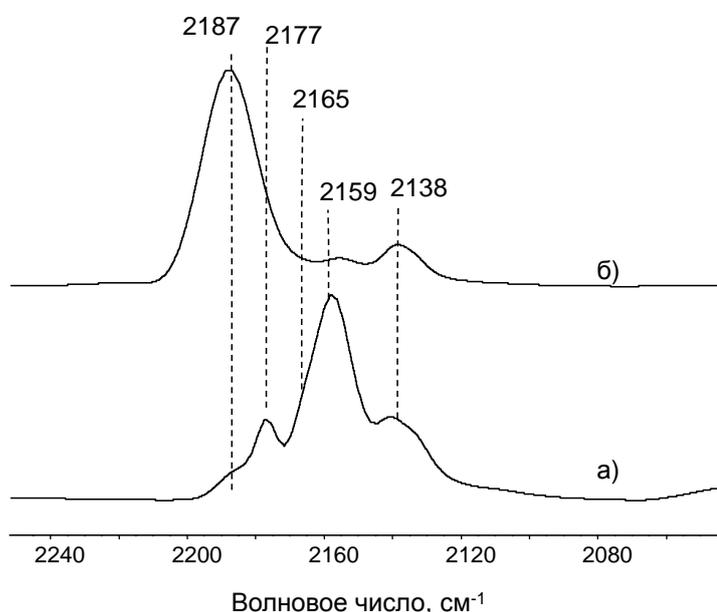


Рисунок 3.15. ИК-спектры, полученные после адсорбции СО при  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  на образцах а) Zr-ВЕА-2-10 и б) Zr-ВЕС.

В образце Zr-ВЕС содержатся только «открытые» циркониевые центры (полоса адсорбированного СО при 2187  $\text{см}^{-1}$ ) и силанольные группы (2159  $\text{см}^{-1}$ ).

Полоса при  $2138\text{ см}^{-1}$  относится к физисорбированному СО. «Закрытые» центры ( $2177\text{ см}^{-1}$ ), которые формируются в образцах Zr-BEA в ходе гидротермального синтеза в образце Zr-BEC отсутствуют. Видимо, в ходе обработки Si-BEC  $\text{ZrOCl}_2$  в ДМСО не происходит образования четырех мостиковых Zr-O-Si групп, а в окружении циркония остаются гидроксильные группы. Интенсивность полосы СО, адсорбированного на «открытом» центре для образца Zr-BEC, значительно выше, чем для образца, полученного прямым синтезом. Эти данные в совокупности с результатами элементного анализа указывают на то, что концентрация кислотных центров в Zr-BEC выше, чем в Zr-BEA, полученном прямым синтезом. Однако природа «открытых» центров в Zr-BEC, видимо, отличается от Zr-BEA: наряду с «открытыми» центрами  $(\text{OH})\text{Zr}(\text{OSi})_3$  образуются и центры  $(\text{OH})_2\text{Zr}(\text{OSi})_2$ , которые являются более слабыми [76].

Для исследования стабильности германосиликатов Zr-BEC дифрактограммы регистрировали через несколько месяцев хранения на воздухе после приготовления образца (рис. 3.16).

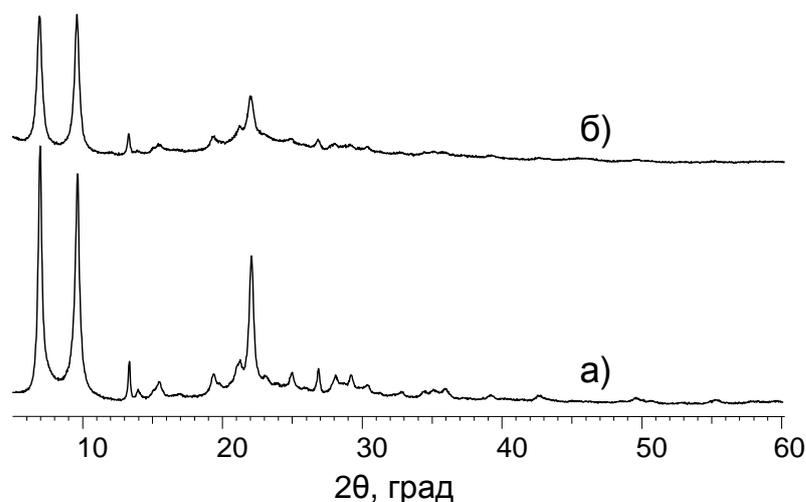


Рисунок 3.16. Дифрактограммы образцов Zr-BEC: а) свежесинтезированного, б) после 3-х месяцев хранения на воздухе.

По данным РФА при хранении происходит существенное уменьшение степени кристалличности, и структура германосиликата частично разрушается. При этом отдельной фазы  $\text{GeO}_2$  не образуется, вместо этого появляется широкое гало, указывающее на формирование аморфного германосиликата. Таким образом, несмотря на повышенную Льюисовскую кислотность Zr-BEC, стабильность этого материала является недостаточно высокой для применения в катализе.

\*\*\*

Таким образом, сравнение двух методов синтеза позволяет заключить, что прямой гидротермальный синтез представляется более перспективным для создания стабильных Zr-содержащих катализаторов. При этом основными недостатками этого способа являются длительное время синтеза и низкая степень изоморфного замещения, ограничивающая концентрацию активных центров. Кроме того, гидротермальная кристаллизация приводит к образованию кристаллов большого размера, что способствует диффузионным ограничениям во многих реакциях [21,38]. В связи с этим, следующий этап исследования был направлен на оптимизацию методики синтеза с целью увеличения степени изоморфного замещения, сокращения времени синтеза и уменьшения размера кристаллов.

### **3.3. Разработка новых методик гидротермального синтеза Zr-ВЕА**

Основываясь на механизме синтеза Zr-ВЕА, можно предложить несколько вариантов усовершенствования методики синтеза. В частности, из механизма синтеза следует, что основной проблемой является низкая скорость стадии изоморфного замещения кремния на цирконий из-за сегрегации циркония в виде обогащенного цирконием аморфного силиката, который имеет низкую реакционную способность в гидротермальных условиях. Следовательно, увеличение дисперсности цирконийсиликатных фрагментов в геле может привести к ускорению стадии изоморфного замещения. Основные результаты по оптимизации методики синтеза представлены в публикации [124].

#### **3.3.1. Увеличение концентрации льюисовских кислотных центров.**

Для увеличения дисперсности Zr-содержащих частиц был изменен способ приготовления геля.  $ZrOCl_2$  добавляли до стадии гидролиза ТЭОС, как это показано на рис. 3.17.

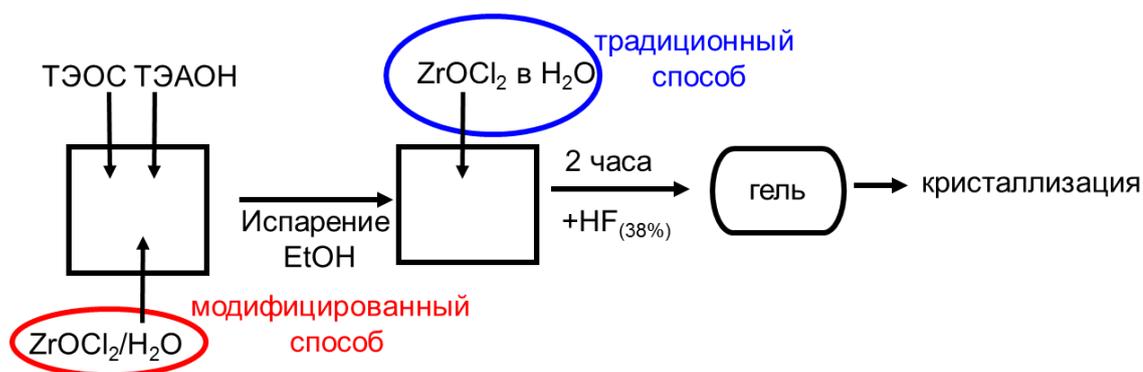


Рисунок 3.17. Различия в способах приготовления геля для кристаллизации Zr-ВЕА.

Добавление оксихлорида циркония к ТЭОС до гидролиза обеспечивает оптимальный контакт прекурсоров кремния и циркония, а также может привести к формированию более мелких цирконийсодержащих частиц. Важным фактором здесь также является рН среды. До гидролиза ТЭОС рН соответствует основной среде за счет ТЭАОН, однако, после гидролиза за счет слабокислотного характера  $Si(OH)_4$  рН понижается. В более щелочной среде оксихлорид циркония склонен к полимеризации вплоть до выпадения осадка гидроксида циркония [121,122].

По модифицированной методике была получена серия образцов Zr-ВЕА-2. Образцы охарактеризованы набором физико-химических методов. На рис. 3.18 представлены зависимости степени кристалличности от времени для серий образцов, полученных традиционным и модифицированным методиками.

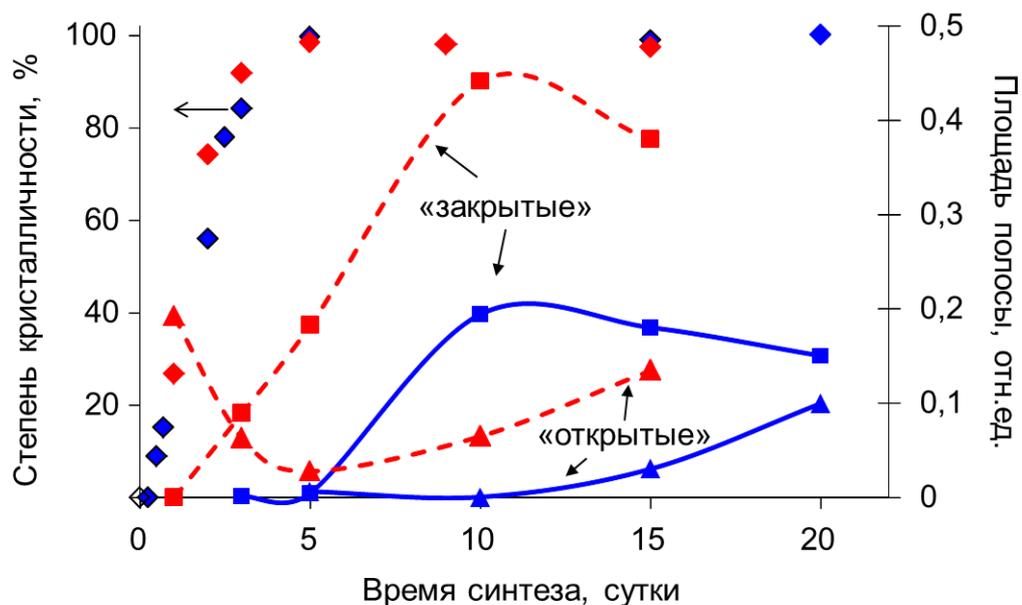


Рисунок 3.18 Зависимости степени кристалличности для серий Zr-BEA-1 (◆), Zr-BEA-2 (◆) и площадей полос в серии Zr-BEA-1 (синий) и Zr-BEA-2 (красный) от времени по данным ИК-спектроскопии адсорбированного CO.

Из рис. 3.18 видно, что изменение порядка смешения реагентов не влияет на кинетику кристаллизации фазы цеолита BEA, что связано с малым содержанием циркония (мольное отношение Si/Zr в геле ~200). Существенные отличия наблюдаются на кривой зависимости числа центров от времени синтеза (рис. 3.18). Количество «закрытых» центров линейно увеличивается в интервале 0-10 суток синтеза, после чего их количество несколько уменьшается. Интересно отметить, что итоговая концентрация «закрытых» центров приблизительно вдвое превышает их концентрацию в серии Zr-BEA-1, полученной традиционным методом.

«Открытые» центры обнаружены в образцах серии Zr-BEA-2 на ранних этапах синтеза. При увеличении времени синтеза их концентрация проходит через минимум, а в интервале 5-15 суток в целом повторяет ход кривой для серии Zr-BEA-1. Предположительно, «открытые» центры в образцах с низкой степенью кристалличности связаны с внеструктурными частицами, содержащими цирконий. Если такие частицы имеют развитую внешнюю поверхность, то люисовские кислотные центры  $Zr^{4+}$  этих частиц детектируются в ИК-спектрах адсорбированного CO. Видимо, в серии Zr-BEA-1 размер цирконийсиликатных

частиц несколько больше, что приводит к незначительному вкладу кислотных центров их внешней поверхности.

Таким образом, небольшие изменения в методике приготовления геля позволяют увеличить концентрацию льюисовских кислотных центров в Zr-BEA, т.е. более эффективно использовать добавленный в гель цирконий, избегая его сегрегации в непористые некислотные цирконийсиликаты.

### 3.3.2. Ускорение синтеза Zr-BEA в присутствии затравки

Для сокращения времени гидротермального синтеза в патентной литературе [25] предлагается добавлять к гелю мелкокристаллическую затравку. Однако влияние затравки на формирование кислотных центров остается неизученным. Серия образцов Zr-BEA-3 была получена с добавлением к гелю затравки цеолита Si-BEA (размер кристаллов затравки ~10 мкм).

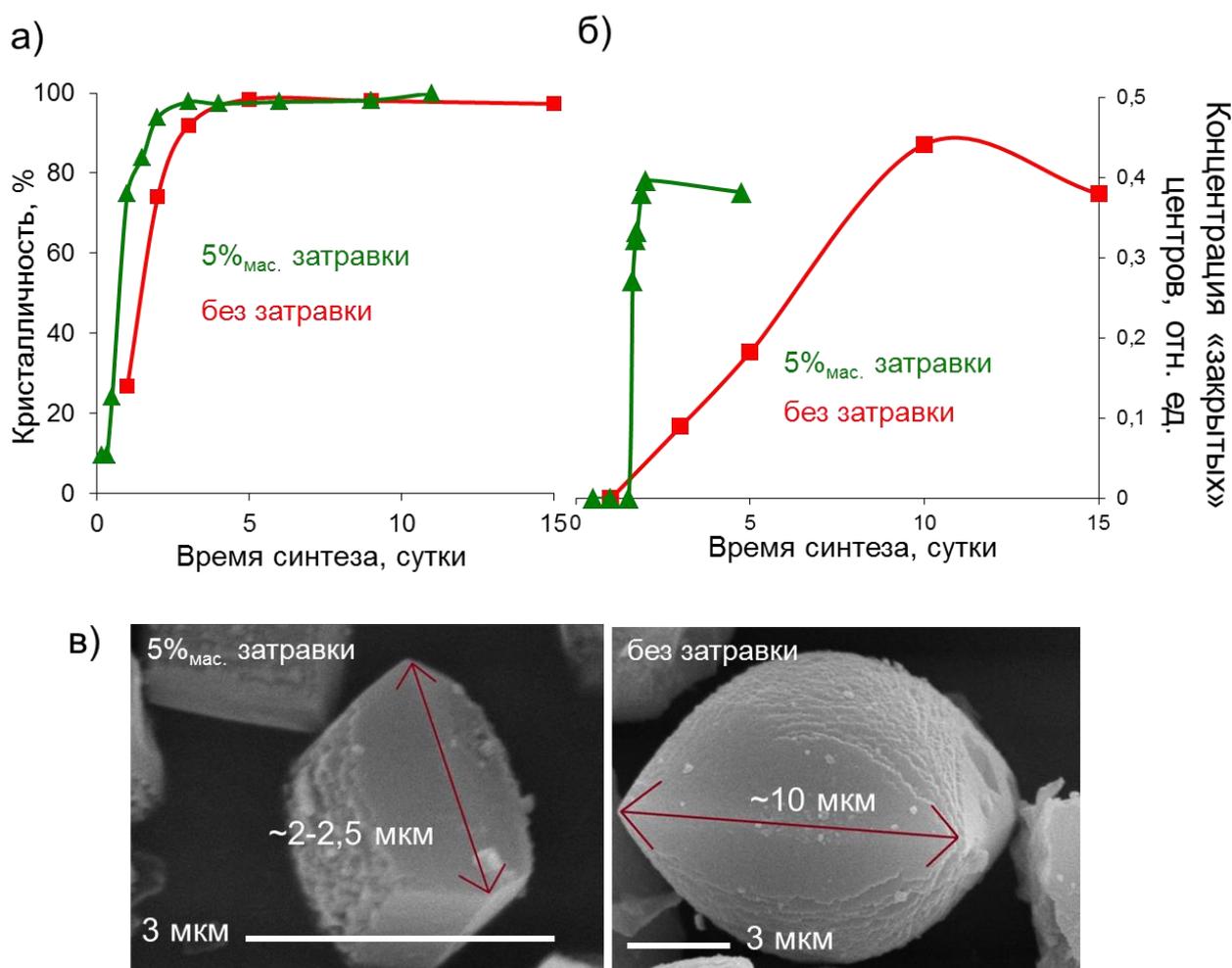


Рисунок 3.19. Зависимость степени кристалличности (а) и концентрации «закрытых» центров (б) от времени для серии Zr-BEA-2 и Zr-BEA-3; в) микрофотографии кристаллов соответствующих серий.

Как видно из рис. 3.19 добавление затравки приводит к ускорению кристаллизации. Трех суток синтеза достаточно для достижения 100% степени кристалличности, а без затравки на это требуется на 1-1,5 суток больше. Данные СЭМ указывают на уменьшение размера кристаллов с 8-10 мкм до 2-2,5 мкм. Скорее всего, это связано с бóльшим количеством зародышей на единицу объема исходного геля.

В случае синтеза с затравкой концентрация «закрытых» центров после небольшого «индукционного» периода быстро достигает итогового значения в интервале времени синтеза 1,5-2 суток. Итоговое количество «закрытых» центров сопоставимо с серией Zr-BEA-2, хотя их формирование протекает в пять раз быстрее. По-видимому, кристаллы цеолита BEA меньшего размера интенсивнее взаимодействуют с цирконийсодержащими частицами на промежуточной стадии. В результате изоморфное замещение происходит быстрее.

Увеличение числа зародышей может быть связано с гетерогенными процессами на поверхности кристаллов затравки. С другой стороны, может происходить частичное растворение затравочного кристалла. Силикатные олигомеры, полученные при этом из затравки, могут иметь оптимальное для зародышеобразования строение и являться, в свою очередь, центрами кристаллизации. Для проверки этих предположений к гелю добавили также затравку цеолита MFI, синтезированного предварительно в форме силиката (без добавок алюминия).

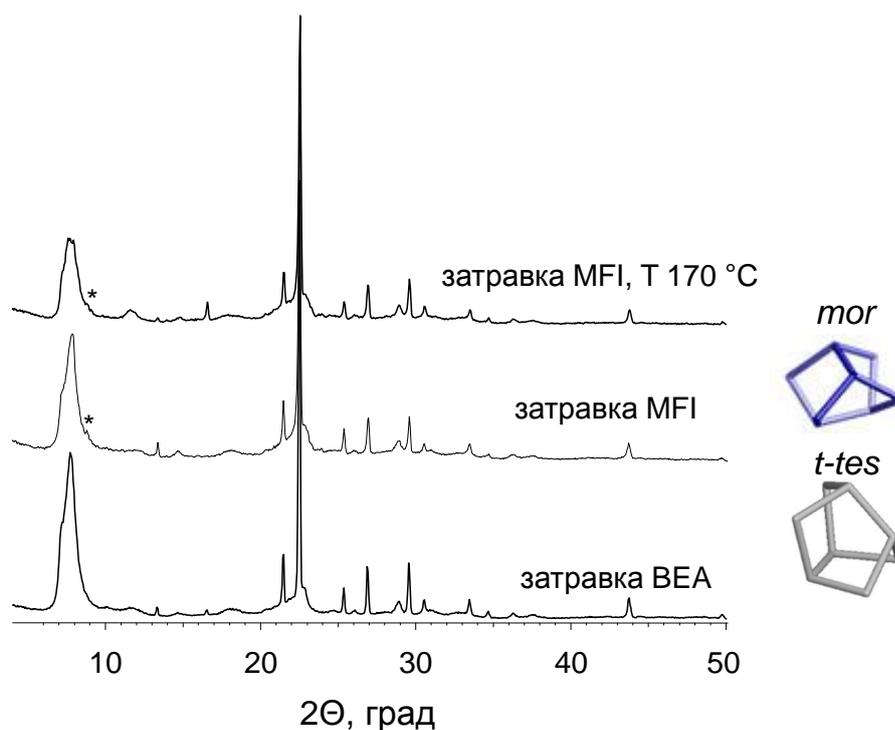


Рисунок 3.20. Дифрактограммы образцов, полученных с использованием разных затравок при 140 °С и при 170 °С. Справа представлены общие для MFI и BEA вторичные структурные единицы.

На рис. 3.20 представлены дифрактограммы образцов, полученных с разными затравками. Введение затравки приводит к ускорению синтеза на 1-1,5 суток. Данные СЭМ указывают, что кристаллы имеют размеры около 2-2,5 мкм без видимых следов затравочных кристаллов. Замена затравки Si-BEA на Si-MFI не приводит к существенным изменениям в фазовом составе, кроме незначительных следов фазы MFI. Темплат, используемый при синтезе – ТЭА<sup>+</sup>, регулирует формирование структуры, в то время как затравочный кристалл, по-видимому, ускоряет синтез за счет частичного растворения. Увеличение температуры синтеза до 170 °С, что более предпочтительно для кристаллизации фазы MFI [125] во фторидной среде [30], не приводит к изменениям в дифрактограммах (рис. 3.20). Согласно классификации международной цеолитной ассоциации, MFI и BEA имеют общие вторичные структурные единицы типа *mor* и *t-tes* (рис. 3.20). Увеличение концентрации таких или подобных им силикатных олигомеров приводит к ускорению кристаллизации.

\*\*\*

В итоге, изменение порядка смешения реагентов и введение в гель кристаллов затравки позволили существенно усовершенствовать синтез Zr-BEA:

- 1) ускорить формирование льюисовских кислотных центров в 5-6 раз;
- 2) увеличить количество кислотных центров в два раза;
- 3) уменьшить размер кристаллов в 4-5 раз.

### 3.4. Альдольно-кетоновая конденсация бутанала

Каталитические свойства цеолитов Zr-BEA, полученных традиционным и новыми способами, испытывали в альдольно-кетоновой конденсации бутанала в 2-этилгексеналь, гидрированием которого получают 2-этилгексанол – важнейшую пластифицирующую добавку к ПВХ.

#### 3.4.1. Продукты превращения бутанала на Zr-BEA и последовательность их образования

Последовательность образования продуктов исследовали методом анализа кривых выхода продуктов от конверсии, предложенным Войцеховским и соавт. [126]. На рис. 3.21 представлены типичные кривые для разных типов продуктов.

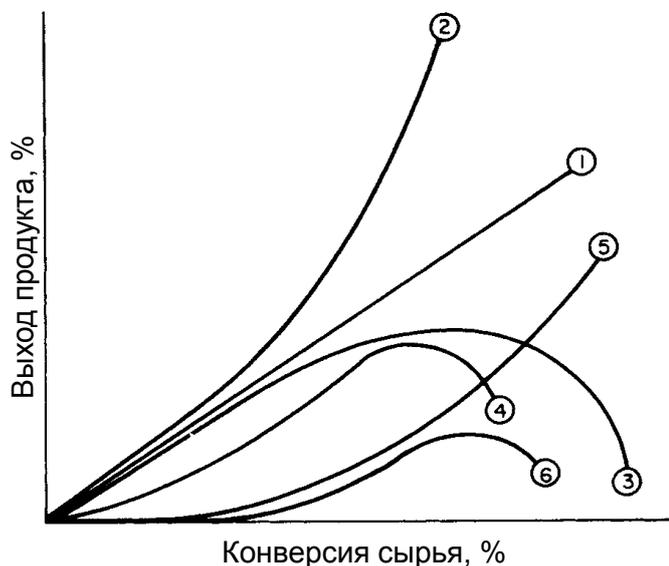


Рисунок 3.21. Типичные кривые выхода продуктов – конверсии по Войцеховскому [126].

К первой группе относятся стабильные первичные продукты, образующиеся по схеме  $A \rightarrow B$ . Для этих продуктов селективность имеет постоянное значение, и кривая (1) на рис. 3.21 имеет ненулевой тангенс при конверсии, близкой к нулю.

Вторая группа (кривая 2 на рис. 3.21) соответствует продуктам, которые являются, одновременно первичными и вторичными стабильными. Выход этих продуктов зависит от конверсии нелинейно: селективность увеличивается при больших конверсиях по схеме  $A \rightarrow B$  и  $A \rightarrow C \rightarrow B$ . Для третьей группы первичных нестабильных продуктов наблюдается максимум на кривой (3) по схеме  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . Более сложная зависимость характерна для кривой с перегибом (4), где сочетаются нестабильный первичный и стабильный вторичный продукт по схеме  $A \rightarrow C \rightarrow B$  и  $A \rightarrow D \rightarrow C$ . Вторичные продукты (кривая 5) образуются только при достижении определенного уровня конверсии по схеме  $A \rightarrow C \rightarrow B$ . В случае, если вторичный продукт является нестабильным (6), на кривой появляется максимум при больших конверсиях по схеме  $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow D$ .

Варьирование массовой скорости подачи позволило измерить выходы продуктов в достаточно широком интервале конверсий. Достижение конверсий  $\geq 65\%$  оказалось невозможно, в связи с термодинамическими ограничениями, как показано в работе [127]. На рис. 3.22 представлены кривые для 2-этилгексенала (рис. 3.22а), бутанола, бутановой (масляной) кислоты и октадиенов (рис. 3.22б).

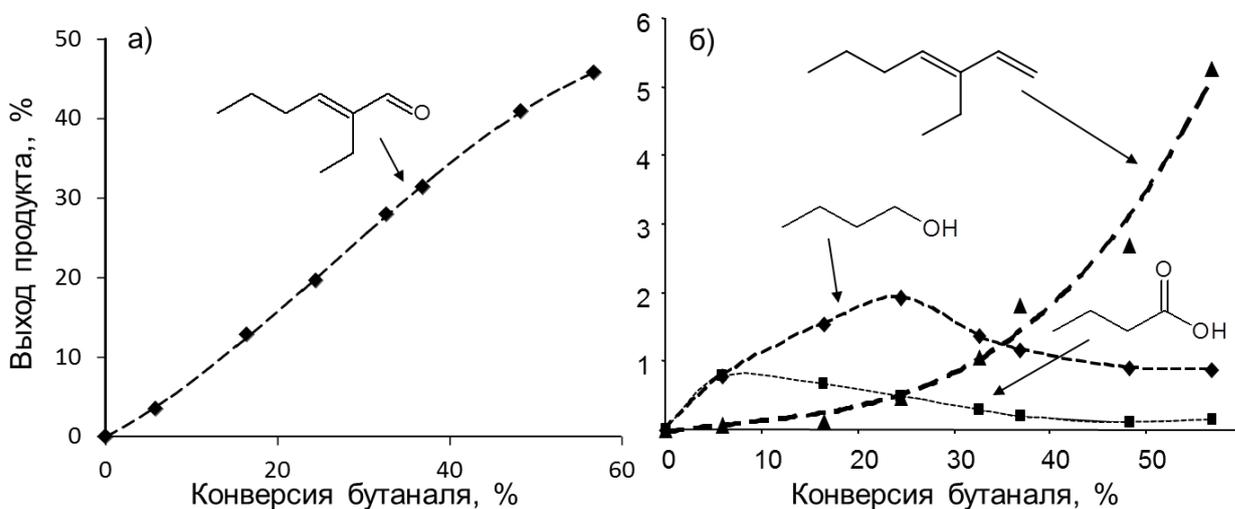
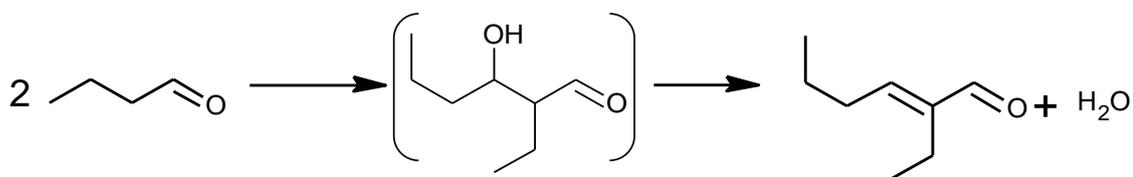


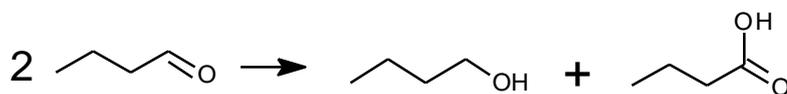
Рисунок 3.22. Зависимость выхода от конверсии для продуктов превращения бутанала на катализаторе Zr-BEA-2-10. Условия: 260 °С, массовая скорость подачи 6,47-0,15 г/Г<sub>кат</sub>·ч<sup>-1</sup>.

Основным продуктом реакции являлся 2-этилгексеналь, образующийся напрямую из бутанала по реакции альдольно-кетоновой конденсации:



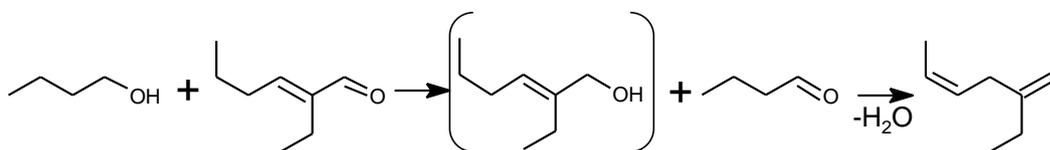
Образующийся на промежуточной стадии β-гидрокси-альдегид отсутствует в смеси продуктов реакции в связи с быстрой дегидратацией в 2-этилгексеналь при температуре реакции [128]. Селективность по 2-этилгексеналу составляет 85-90% и не меняется в диапазоне конверсий 5-60%, что видно по постоянному наклону кривой на рис. 3.18а. По классификации Войцеховского 2-этилгексеналь является первичным продуктом.

Побочным маршрутом является реакция Канниццаро, т.е. диспропорционирование бутанала на масляную кислоту и бутанол:



Мольное отношение спирт/кислота достигает единицы в области низких конверсий ~5%, что хорошо согласуется со стехиометрией реакции Канниццаро. При увеличении конверсии и спирт, и кислота с разной скоростью вступают во вторичные процессы, на что указывают широкие и асимметричные максимумы на кривых. Таким образом, данные продукты являются первичными и нестабильными.

Известно, что цеолиты Zr-BEA проявляют высокую активность в реакции переноса водорода по МПВО, так, что бутанол может выступать восстановителем для карбонильных соединений. При восстановлении 2-этилгексенала может образовываться ненасыщенный спирт, который при дегидратации конвертируется в октадиен (вторичный стабильный продукт):



Предположительно, при температуре реакции 260 °С, дегидратация ненасыщенного спирта C<sub>8</sub> происходит достаточно быстро, и его равновесная концентрация в смеси продуктов оказывается ниже предела обнаружения. Как видно из кривой для 2-этилгексенала (рис. 3.22), в области конверсий ≥45% наклон кривой уменьшается, и именно в этом диапазоне происходит образование больших

количеств октадиена. На рис. 3.23 представлены кривые для 4-гептанона и бутилбутирата.

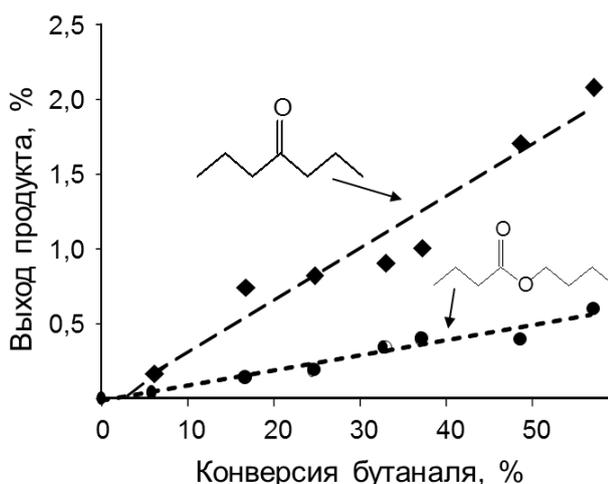
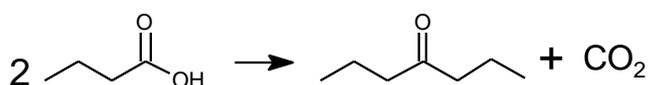
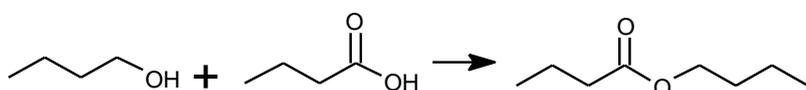


Рисунок 3.23. Зависимость выхода от конверсии для продуктов превращения бутанала на катализаторе Zr-BEA-2-10. Условия: 260 °С, массовая скорость подачи 6,47-0,15 г/Г<sub>кат</sub>·ч<sup>-1</sup>.

Кривые на рис. 3.23 соответствуют вторичным стабильным продуктам. Селективность по кетону при этом несколько больше, чем для эфира. 4-гептанон образуется при вторичном превращении масляной кислоты через бимолекулярную кетонизацию:



Измерения выхода CO<sub>2</sub>, показывают, что мольное отношение кетон/CO<sub>2</sub> близко к единице при конверсиях ≥30%. Образование сложного эфира, скорее всего, связано с этерификацией масляной кислоты и бутанола по схеме:



Авторы [100] предполагают протекание прямой конверсии бутанала в бутилбутират по реакции Тищенко, однако, такой вариант кажется маловероятным ввиду практически нулевого наклона кривой для этого продукта при низких конверсиях. На рис. 3.24 представлена кривая выход-конверсия для 2-этилгексаналя. Небольшое количество 2-этилгексаналя образуется при конверсии

бутанала  $\geq 20\%$ , что может быть связано с восстановлением  $C=C$  связи в 2-этилгексенале за счет дегидрирования бутанола, как это показано для других систем [130].

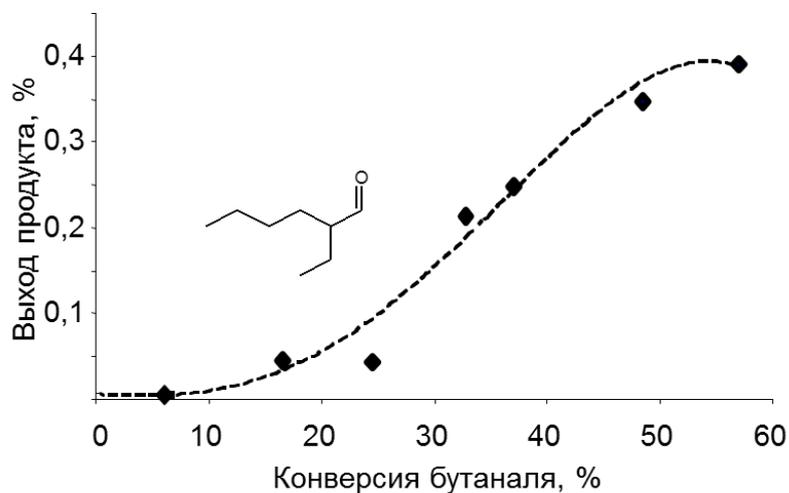


Рисунок 3.24. Зависимость выхода от конверсии для 2-этилгексенала на катализаторе Zr-BEA-2-10. Условия: 260 °С, массовая скорость подачи 6,47-0,15 г/Г<sub>кат</sub>·ч<sup>-1</sup>.

Кроме вышперечисленных продуктов, были обнаружены и нормальные гептены в небольшом количестве с выходом менее 0,1%. В литературе существует несколько версий касающихся превращения бутанала в алкены  $C_7$ . Авторы [93] предполагают, что 4-гептанон может восстанавливаться до 4-гептанола, дегидратация которого и приводит к гептенам. Лиетти [129] и соавт. указывают на окисление 2-этилгексенала до поверхностного карбоксилата, при разложении которого образуются гептены и  $CO_2$ . Скорее всего, 4-гептанон вступает в реакцию МПВО с бутанолом или другим донором водорода и превращается в 4-гептанол, который дегидратируется в гептены, однако, пути дальнейшего превращения гептенов остаются неясными.

Стоит отметить, что, в отличие от многих цеолитных катализаторов, описанных в литературе, в продуктах реакции не были обнаружены ароматические углеводороды, альдегиды  $C_{12}$  и другие продукты бõльшего молекулярного веса. Видимо, их образование невозможно в полостях цеолита BEA за счет молекулярной селективности и ситового эффекта структуры. Общая схема реакции представлена на рис. 3.25.

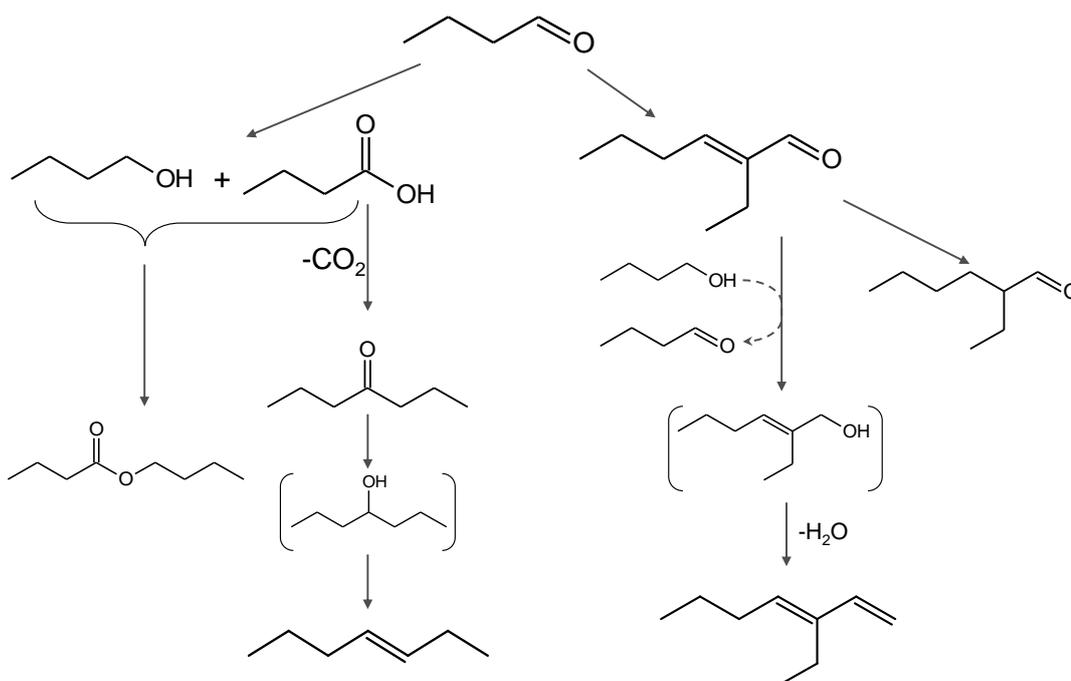


Рисунок 3.25. Общая схема конверсии бутанала на Zr-BEA.

Прямая альдольно-кетоновая конденсация бутанала приводит к 2-этилгексеналю – целевому продукту реакции. Основной побочный процесс – диспропорционирование бутанала по реакции Канниццаро на масляную кислоту и бутанол. Масляная кислота, в свою очередь, превращается в 4-гептанон и  $\text{CO}_2$  за счет кетонизации и в бутилбутират за счет этерификации с бутанолом. По реакции МПВО 2-этилгексенала с бутанолом образуются октадиены. Гидрирование двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  в 2-этилгексенале приводит к образованию небольших количеств 2-этилгексаналя.

### 3.4.2. Превращение бутанала на Zr-BEA по данным ИК-спектроскопии *in situ*

Основные результаты, полученные методом ИК-спектроскопии *in situ*, представлены в публикациях [133,134]. При адсорбции бутанала небольшими порциями на образец Zr-BEA-2-10 в ИК-спектрах появляются полосы, соответствующие молекулам бутанала (рис. 3.26). В области  $3000\text{-}2600\text{ см}^{-1}$  присутствуют полосы:  $2967\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ),  $2939\text{ см}^{-1}$  ( $2\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  резонанс Ферми),  $2881\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ),  $2717\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH})$  в  $-\text{CHO}$  группе), а также широкие полосы при  $2934\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ),  $2909\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ) и  $\sim 2814\text{ см}^{-1}$  ( $2\delta$  в  $-\text{CHO}$  группе). В области  $1800\text{-}1250\text{ см}^{-1}$ :  $1464\text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ),  $1410\text{ см}^{-1}$  (ножничное  $\delta(\text{CH}_2)$ ),  $\sim 1390\text{-}1380\text{ см}^{-1}$  ( $\delta(\text{CHO})$  и  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ) и  $1361\text{ см}^{-1}$  (верное  $\delta(\text{CH}_2)$ ) [133,134].

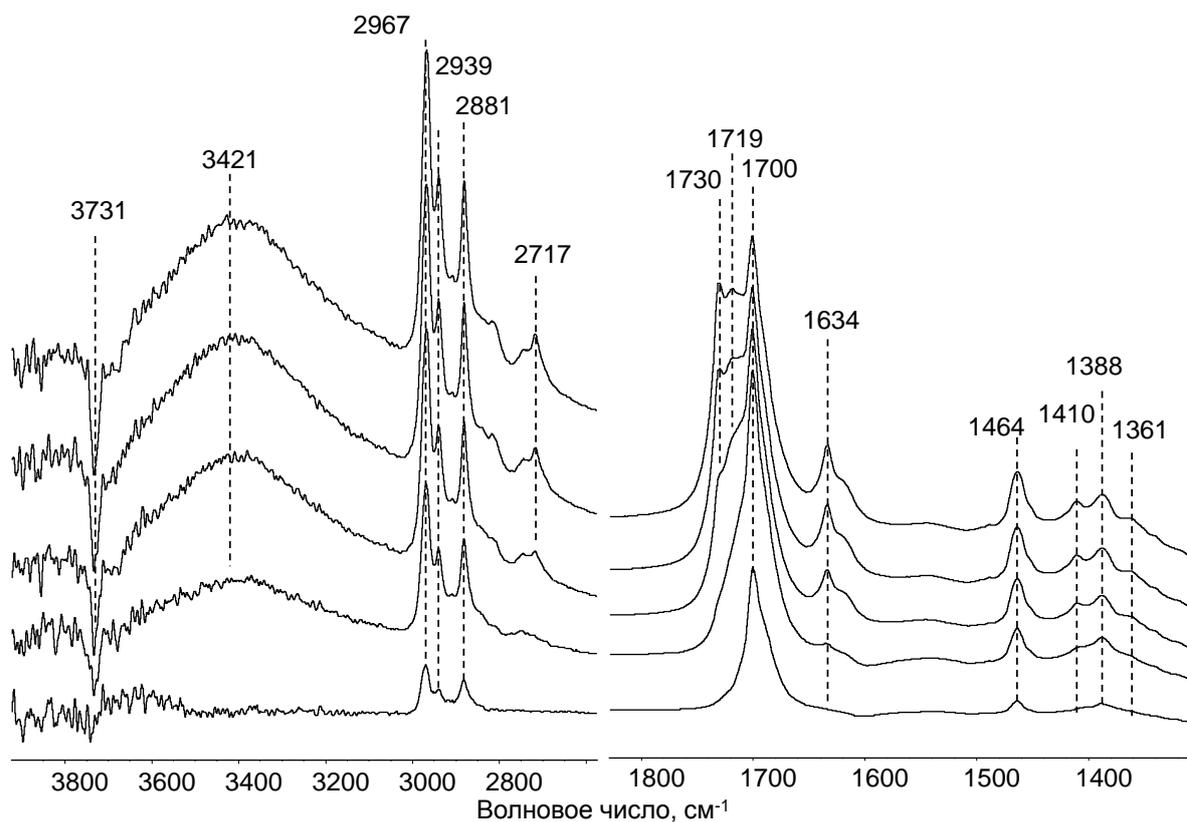


Рисунок 3.26. ИК-спектры, полученные при адсорбции бутанала порциями на образец Zr-BEA-2-10 при 25 °С.

В области колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в карбонильной группе наблюдается сразу несколько полос: 1730, 1719 и  $1700\text{ см}^{-1}$ , а также полоса  $1687\text{ см}^{-1}$ , которая является плечом полосы  $1700\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $1730\text{ см}^{-1}$  соответствует колебанию  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в газообразном или псевдо-жидком бутанале. Согласно литературным данным [14], смещение этой полосы в область меньших волновых чисел связано с адсорбцией на льюисовских кислотных центрах. Поэтому полоса поглощения при  $1700\text{ см}^{-1}$  относится к бутаналу, взаимодействующему с катионным центром  $\text{Zr}^{4+}$  [14], а полоса при  $1719\text{ см}^{-1}$  — к бутаналу, адсорбированному на Si-OH группе. На образование водородных связей указывает и появление широкой полосы при  $\sim 3421\text{ см}^{-1}$ , которая относится к протону в комплексе  $(\text{Si}-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}<)$ . Также в спектрах появляется «отрицательная» полоса от  $\nu(\text{OH})$  колебаний в силанольных группах при  $3731\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $3731\text{ см}^{-1}$  уменьшается за счет того, что результаты представлены как разность спектров с адсорбированным бутаналем и «чистого» образца. При адсорбции бутанала дозами в спектрах первыми появляются полосы

бутанала, координированного по кислотному центру, что указывает на сильное связывание.

В области колебаний  $\nu(\text{C}=\text{C})$  появляется полоса при  $1634 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к молекулам 2-этилгексенала, которые образуются по реакции альдольно-кетоновой конденсации из бутанала. Широкая полоса при  $1630\text{-}1625 \text{ см}^{-1}$  относится к колебанию  $\delta(\text{НОН})$  в молекулах воды, которые также образуются по этой реакции. Полоса при  $1687 \text{ см}^{-1}$  относится к колебанию  $\nu(\text{C}=\text{O})$  к 2-этилгексенале, что было подтверждено экспериментами по адсорбции чистого 2-этилгексенала. На рис. 3.27 представлена зависимость интенсивности основных полос в спектре от количества поданного на образец бутанала.

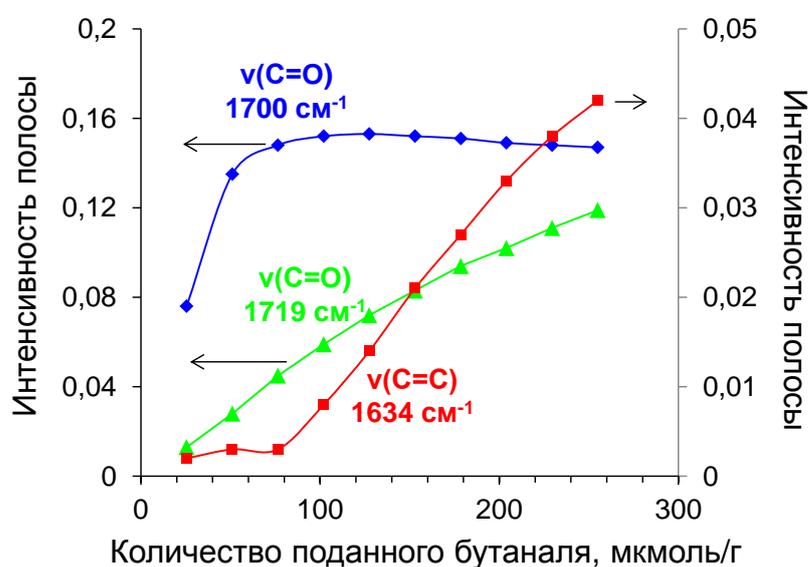
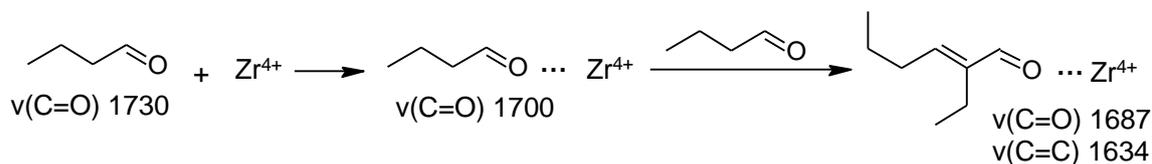


Рисунок 3.27. Интенсивности полос в ИК-спектре адсорбированного бутанала в зависимости от количества поданного бутанала.

Из рис. 3.27 видно, что интенсивность полосы  $1700 \text{ см}^{-1}$  быстро растет с первыми дозами поданного бутанала и достигает предельного значения при 70-80 мкмоль/г. Эта величина хорошо согласуется с концентрацией атомов циркония в структуре цеолита, что указывает на прочную адсорбцию одной молекулы бутанала на каждый кислотный центр. Интенсивность полосы  $1719 \text{ см}^{-1}$  от бутанала, связанного с силанольными группами, увеличивается линейно. Образование 2-этилгексенала удобно оценивать по интенсивности полосы при  $1634 \text{ см}^{-1}$ . При небольших количествах поданного бутанала на кривой (рис. 3.27) присутствует явный индукционный период, после чего интенсивность линейно увеличивается с ростом количества поданного бутанала.

Таким образом, конденсации в 2-этилгексеналь, предшествует хемосорбция бутанала на льюисовском кислотном центре. При добавлении к образцу новой порции бутанала происходит взаимодействие с ранее хемосорбированным бутаналем с образованием 2-этилгексенала по схеме:



После адсорбции фиксированного количества бутанала (равновесное давление при 25 °С в начале эксперимента  $2,6 \cdot 10^{-3}$  бар) образец нагревали в диапазоне 50-200 °С и снова измеряли ИК-спектры (рис. 3.28).

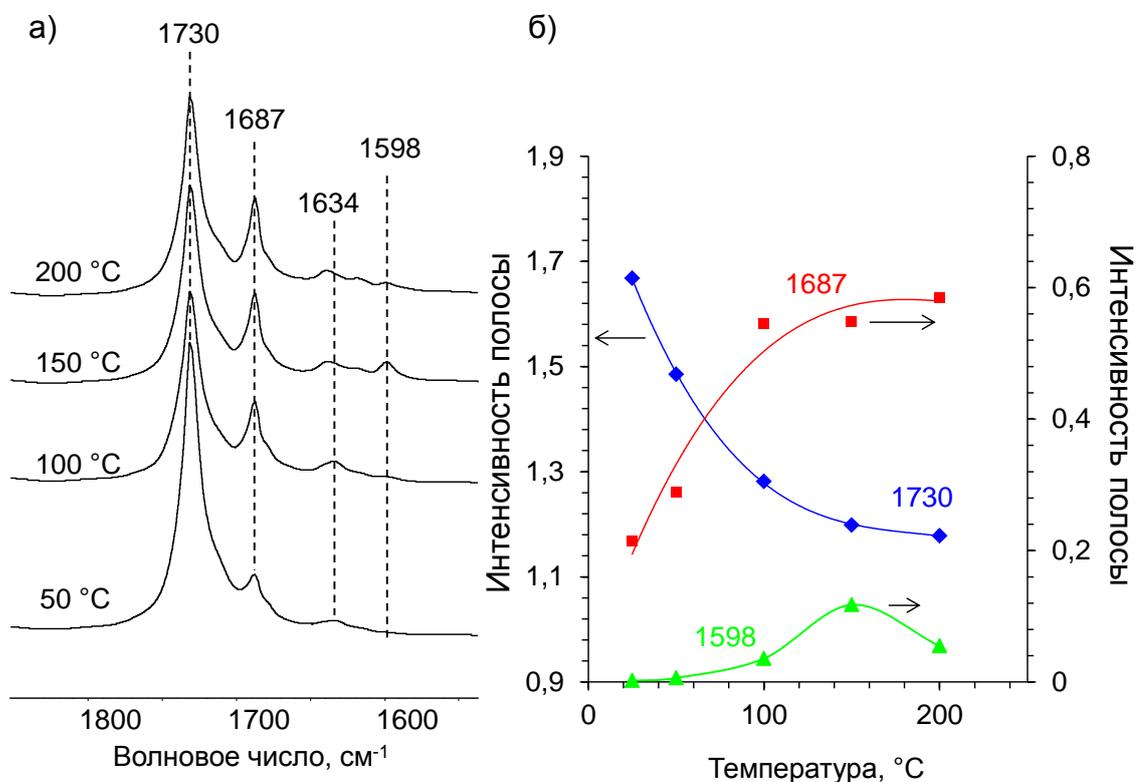


Рисунок 3.28. а) ИК-спектры, полученные при реакции бутанала на образце Zr-VEA-2-10 после адсорбции  $2,6 \cdot 10^{-3}$  бар бутанала при 25 °С; б) интенсивность основных полос в спектрах в зависимости от температуры.

Интенсивность полосы 2-этилгексенала при  $1687 \text{ см}^{-1}$  росла в интервале 50-150 °С, а при последующем нагреве до 250 °С она не менялась. Количество бутанала, судя по интенсивности полосы при  $1730 \text{ см}^{-1}$ , при этом уменьшалось вплоть до 70% от исходного значения. Полоса при  $1598 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебанию  $\delta_a(\text{OCO})$  в поверхностных карбоксилатах [96], появлялась в спектрах

при нагреве до 100-150 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводило к уменьшению интенсивности этой полосы.

Результаты подтверждают, что конденсация бутаналя в 2-этилгексеналь протекает уже при низких температурах 25-100 °С. При увеличении температуры  $\geq 100$  °С количество 2-этилгексаналя перестаёт нарастать за счет прочной адсорбции 2-этилгексаналя на кислотных центрах катализатора. Так, молекулы продукта блокируют центры для дальнейшего превращения оставшегося бутаналя. Поверхностные карбоксилаты могут образовываться за счет диспропорционирования бутаналя по реакции Канниццаро. При увеличении температуры карбоксилаты участвуют во вторичных процессах, и их концентрация уменьшается. Это согласуется с данными кинетического анализа при непрерывной подаче бутаналя (рис. 3.25), указывающими на превращение масляной кислоты по реакции этерификации и кетонизации.

Эти результаты получены при нагреве катализатора в фиксированном начальном количестве бутаналя в статической системе. Для подтверждения схемы образования и разложения поверхностных соединений необходимо было провести эксперименты в режиме *in situ*. Бутаналь адсорбировали импульсами на образец при 70 °С в проточной ИК-ячейке, затем образец нагревали в потоке инертного газа с постоянной скоростью 3,5 °/мин. Такой подход сочетает *in situ* ИК-спектральное детектирование поверхностных соединений и одновременный анализ состава газовой фазы [135]. На рис. 3.29 и 3.30 представлены ИК-спектры, полученные при превращении бутаналя.

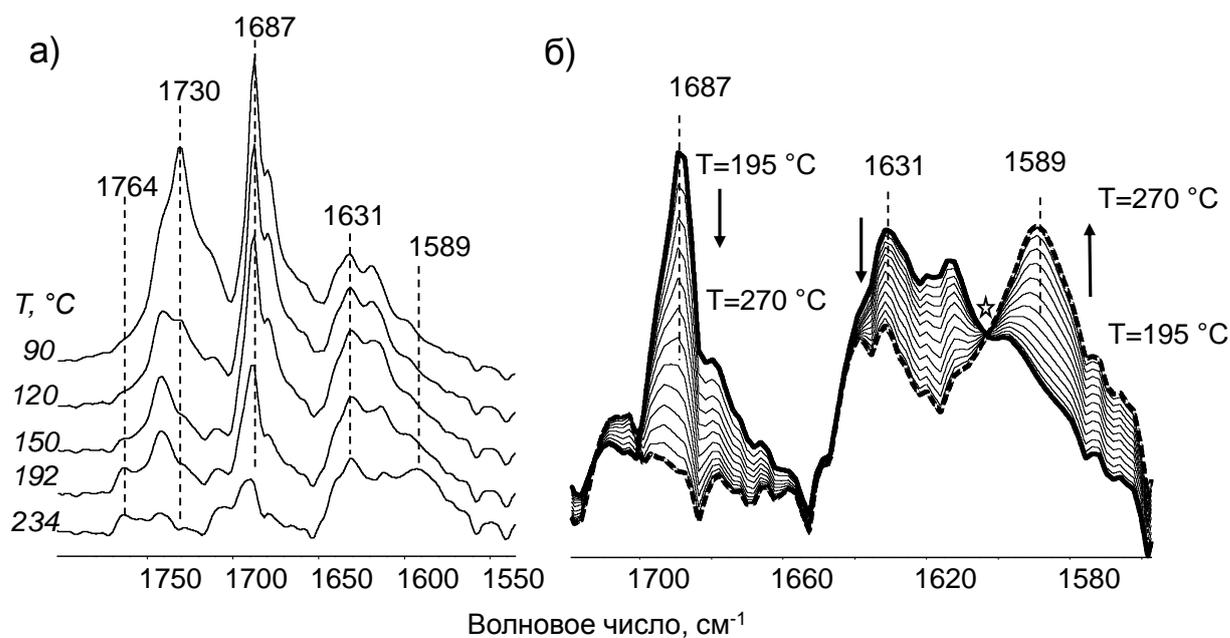


Рисунок 3.29. а) ИК-спектры, полученные в ходе превращения бутаналь на образце Zr-BEA-2-10 в режиме подъема температуры от 90 до 300 °С со скоростью 3,5 °/мин; б) связь интенсивности полосы при 1589 см<sup>-1</sup> и полос при 1631 и 1687 см<sup>-1</sup>. Знак (☆) указывает изобестическую точку. Предварительно образец насыщали в парах бутаналь при 70 °С.

После насыщения бутаналь при 70 °С в спектрах появлялись полосы при 1687 см<sup>-1</sup>, соответствующие 2-этилгексеналь. При увеличении температуры интенсивность полосы при 1730 см<sup>-1</sup> от физисорбированного бутаналь уменьшалась в интервале 90-135 °С за счет десорбции непрореагировавшего бутаналь, интенсивность полос 2-этилгексеналь оставалась практически неизменной. Бутаналь, адсорбированный достаточно слабо, легко покидает поры Zr-BEA, а кислотные центры катализатора остаются связанными с 2-этилгексеналь. Часть бутаналь остаётся в прочно связанном состоянии за счет взаимодействия с льюисовскими кислотными центрами. Этот бутаналь десорбируется в газовую фазу при более высокой температуре без превращения в 2-этилгексеналь (рис. 3.30).

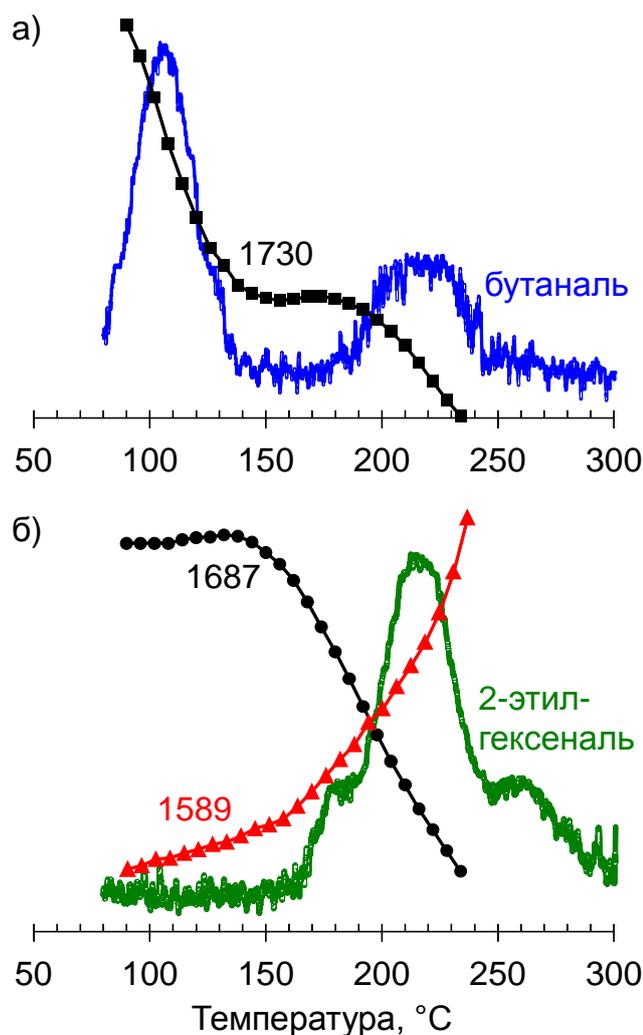


Рисунок 3.30. Сопоставление данных ИК-спектроскопии *in situ* (интенсивность основных полос в спектрах) и одновременного масс-спектрального анализа состава газовой фазы (бутаналь и 2-этилгексеналь).

Увеличение температуры приводит к появлению в газовой фазе 2-этилгексаналя и одновременному уменьшению интенсивности полос при 1687 и 1631  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах. Синхронно с десорбцией 2-этилгексаналя в спектрах появляется полоса при 1589  $\text{см}^{-1}$ , связанная с  $\delta(\text{OCO})$  колебанием в поверхностных карбоксилатах, и полоса при 1764  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к  $\nu(\text{C=O})$  колебанию в карбоновых кислотах. Наличие в спектрах изобестической точки при 1603  $\text{см}^{-1}$  указывает на то, что падение интенсивности полосы 1631  $\text{см}^{-1}$  и рост интенсивности полосы 1589  $\text{см}^{-1}$  взаимосвязаны [136].

В итоге, конденсация бутанала в 2-этилгексеналь происходит при низкой температуре от 25 до 70 °С. Образовавшийся продукт реакции прочно взаимодействует с активным центром и десорбируется с поверхности только в

интервале 145-280 °С. При повышенной температуре свободные активные центры превращают бутаналь и 2-этилгексеналь в поверхностные карбоксилаты или карбоновые кислоты. Этот процесс аналогичен диспропорционированию альдегидов по реакции Канниццаро. Продукты этого превращения – бутанол и масляную кислоту – наблюдали при подаче бутанала в проточном реакторе в широком диапазоне массовых скоростей подачи. Таким образом, процесс осложняется, с одной стороны, сильной хемосорбцией 2-этилгексеналем при низкой температуре и, с другой стороны, реакцией диспропорционирования при высокой температуре.

### **3.4.3. Взаимосвязь типа центров и каталитической активности**

Задача определения удельной активности каждого типа льюисовских кислотных центров в Zr-BEA важна для разработки наиболее эффективного катализатора. В литературе [55,88] указано, что «открытые» центры проявляют в ряде реакций бóльшую активность, чем «закрытые». В случае альдольно-кратоновой конденсации бутанала таких исследований не проводилось. Для выяснения этого использовали образцы серии Zr-BEA-2. Внутри этой серии при варьировании времени синтеза концентрация центров менялось в широких пределах. Для образцов была измерена скорость конденсации при большом парциальном давлении бутанала ( $4 \cdot 10^{-2}$  бар). Относительное количество центров измеряли методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО (рис. 3.14).

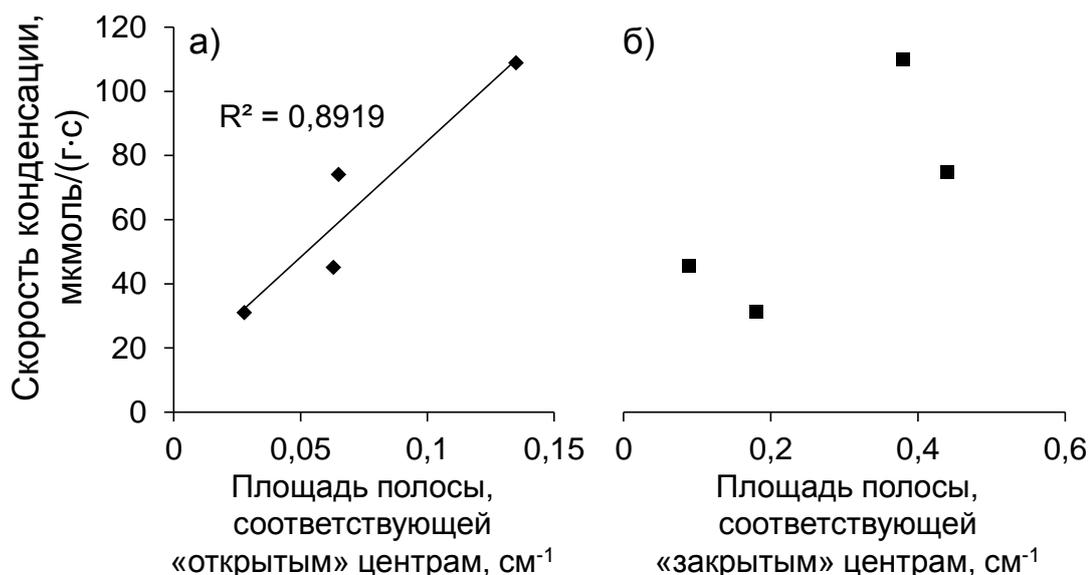


Рисунок 3.31. Зависимость скорости конденсации от площадей полос «открытых» (а) и «закрытых» (б) центров в образцах серии Zr-BEA-2. Условия: 170 °С, парц. давление бутаналя  $4 \cdot 10^{-2}$  бар.

Скорости реакции и относительная концентрация «открытых» центров коррелируют между собой (рис. 3.31а) с коэффициентом корреляции 0,94, при этом зависимость от содержания «закрытых» центров оказалась слабее, и рассчитанный коэффициент составил 0,76 (рис. 3.31б). «Открытые» центры за счет большей величины числа оборотов вносят определяющий вклад в общую активность Zr-BEA. ИК-спектроскопия адсорбированного СО, которая позволяет оценить концентрацию «открытых» центров, может быть использована для предсказания активности цеолитов Zr-BEA. Полученные данные хорошо согласуются с результатами Сушкевича и соавт. [55]. Для процесса превращения этанола в бутadiен ранее показано, что «открытые» центры определяют общую активность Zr-BEA, причем авторы связывают это со слабой адсорбцией промежуточного продукта реакции – ацетальдегида – на «закрытых» центрах. Для более детальной оценки вклада «открытых» и «закрытых» центров в скорость конденсации необходимо измерение частоты оборотов для каждого центра в отдельности.

#### 3.4.4. Реакционная способность кислотных центров разного типа

**Выбор образцов катализаторов для исследования.** Как было показано в разделе 3.3, варьирование времени синтеза позволяет изменять и соотношение «открытых» и «закрытых» центров в образцах. Это обстоятельство позволило

выбрать образцы Zr-BEA-1-10 и Zr-BEA-2-10 для сравнения их активности в альдольно-кетоновой конденсации бутанала. На рис. 3.32 представлены характеристики этих образцов.

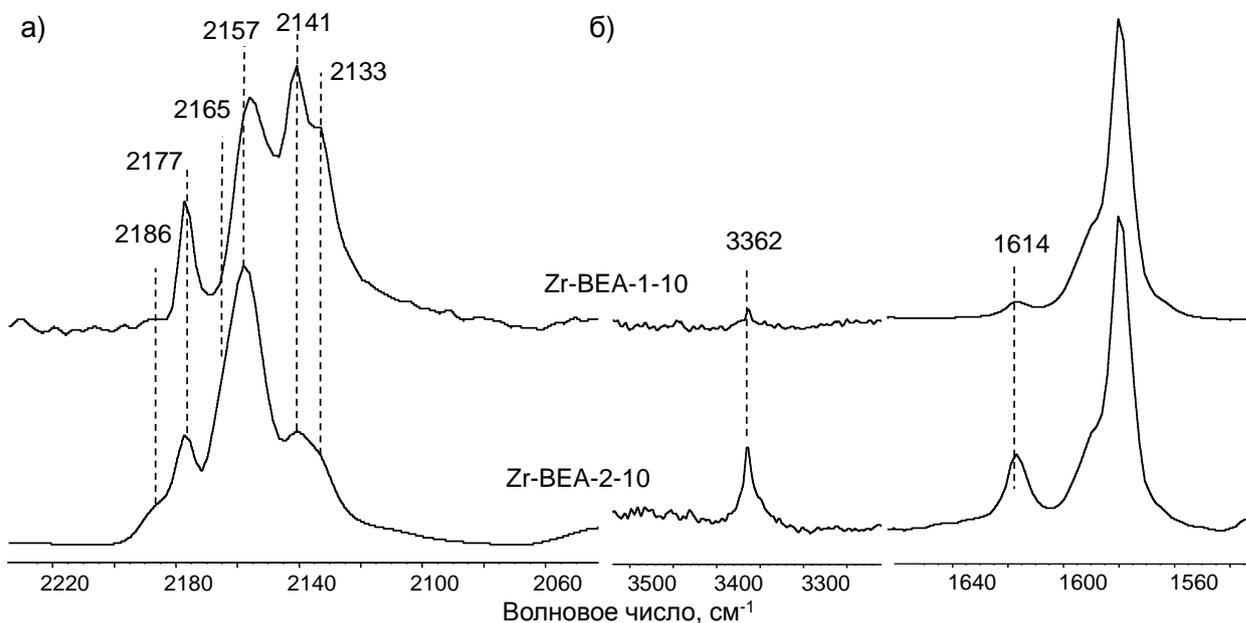
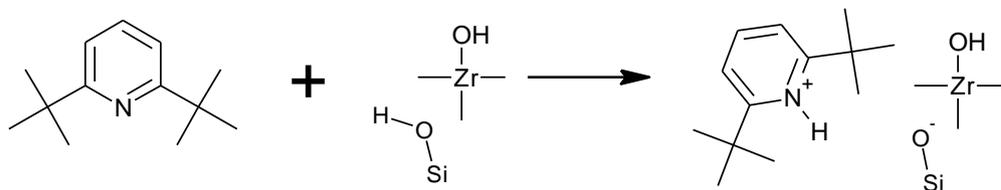


Рисунок 3.32. ИК-спектры адсорбированных а) CO при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  и б) 2,6-дитретбутил-пиридина при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  на образцах Zr-BEA-1-10 и Zr-BEA-2-10.

По данным ИК-спектроскопии адсорбированного CO (рис. 3.32а), в спектре образца Zr-BEA-1-10 присутствует полоса при  $2177\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к «закрытыми» центрами. Для образца Zr-BEA-2-10 в спектре дополнительно появляются полосы при  $2186$  и  $2165\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к «открытым» циркониевым центрам, которые отсутствуют в первом образце. Для подтверждения наличия «открытых» центров применяли ИК-спектроскопию адсорбированного 2,6-дитретбутил-пиридина (рис. 3.32б) (ДТБП). При адсорбции на слабокислотной Si-O(H)→Zr группе происходит протонирование ДТБП по схеме:



При этом в спектрах появляются полосы при  $3365$  и  $1614\text{ см}^{-1}$ , связанные с  $\nu(\text{N-H}^+)$  валентным и деформационным колебаниями кольца, соответственно [137]. Интенсивность этих полос при адсорбции на образце Zr-BEA-2-10 выше, чем при адсорбции на образце Zr-BEA-1-10, что согласуется с результатами ИК-

спектропии адсорбированного СО. Сродство к протону (РА, proton affinity) для ДТБП является относительно небольшим – 56,8 кДж/моль [138], что может потенциально приводить к ошибке определения реального числа центров.

Для проверки этого предположения использовали также метод ТПД изопропиламина (рис. 3.33). Величина РА для изопропиламина 918,6 кДж/моль [139], и эта молекула-зонд является более сильным основанием, чем ДТБП.

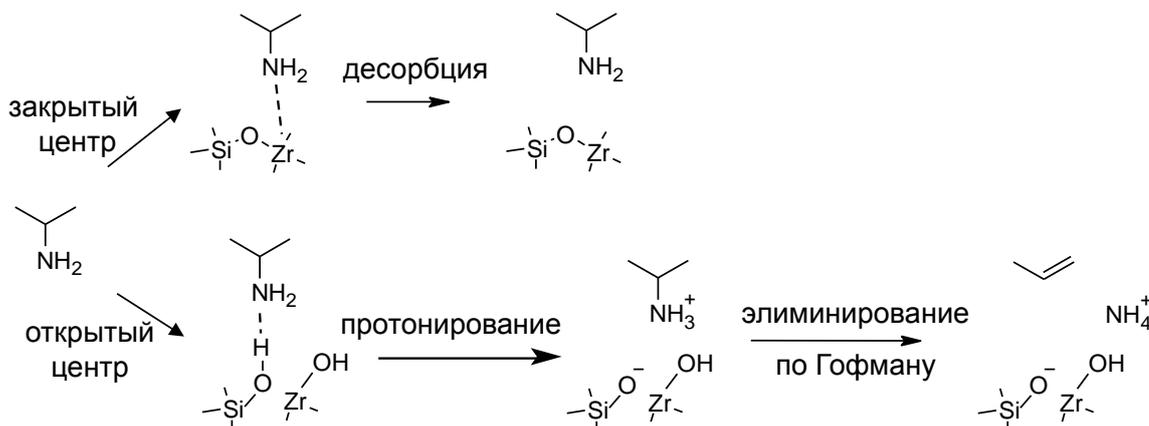


Рисунок 3.33. Взаимодействие изопропиламина с разными типами циркониевых центров в Zr-BEA.

Согласно литературным данным [140], адсорбция на бренstedовском кислотном центре приводит к протонированию изопропиламина и его разложению на пропилен и аммиак по Гофману. При адсорбции на льюисовском кислотном центре изопропиламин десорбируется без разложения. На рис. 3.34 представлены кривые ТПД, полученные с масс-селективным детектором, для исследованных образцов Zr-BEA и неокислотного образца Si-BEA, взятого для сравнения. Образцы насыщали парами изопропиламина при 70 °С перед нагревом.

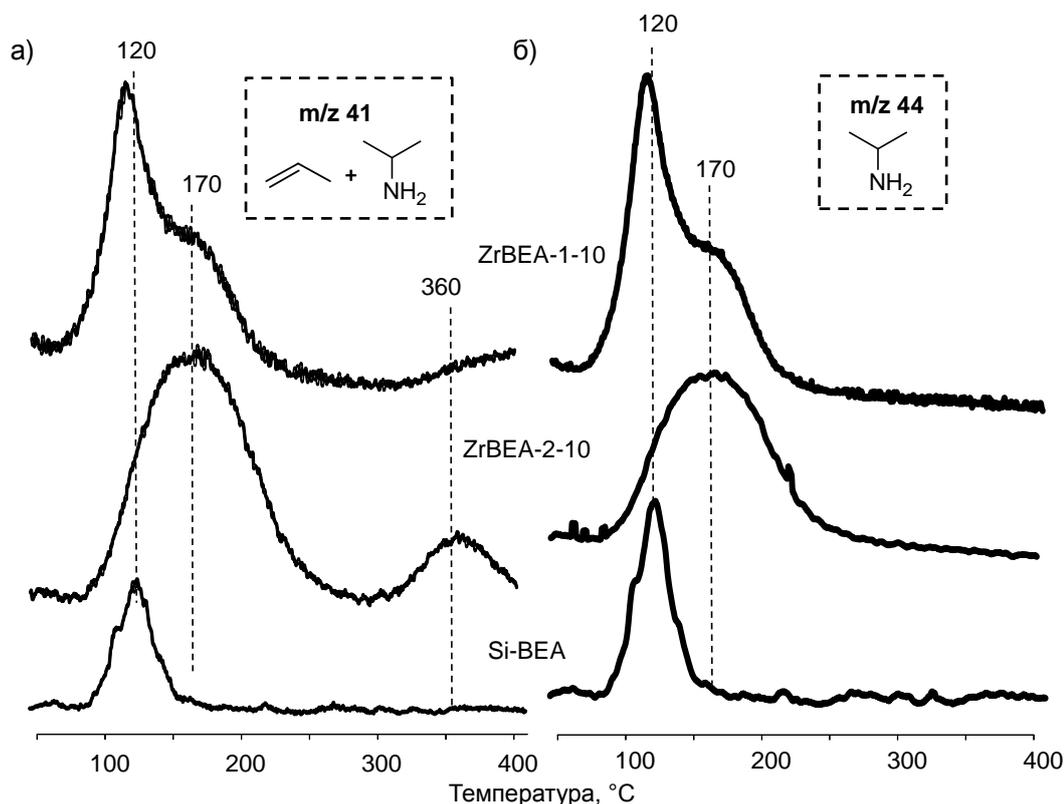


Рисунок 3.34 Кривые ТПД изопрпиламина для  $m/z$  41 (а) и 44 (б) для образцов Zr-BEA и Si-BEA. Насыщение изопрпиламином при 70 °С.

Для образца Si-BEA на кривой ТПД виден узкий и неинтенсивный пик при 120 °С, связанный с десорбцией слабосорбированного изопрпиламина из пор цеолита BEA. Для образца Zr-BEA-1-10 помимо пика при 120 °С наблюдается пик при 170 °С, относящийся к десорбции изопрпиламина, координированного по льюисовскому кислотному центру (рис. 3.34). На кривой ТПД образца Zr-BEA-2-10 также присутствует максимум при 170 °С, что свидетельствует об аналогичном связывании изопрпиламина. Однако на кривой для  $m/z$  41, соответствующей изопрпиламину и пропилену, присутствует максимум при 360 °С, связанный с десорбцией пропилена при этой температуре. Т.е. изопрпиламин разлагается в этих условиях на пропилен и аммоний, как показано на рис. 3.32. Причем происходит это только на образце Zr-BEA-2-10, где установлено наличие в структуре «открытых» центров со слабокислотными ОН-группами. Количество выделившегося пропилена хорошо согласуется с количеством протонированного ДТБП, определенного по ИК-спектрам (табл. 3.4). Оба зонда – и ДТБП, и изопрпиламин – взаимодействуют с одними и теми же кислотными центрами.

Оценка общего количества кислотных центров сделана по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (рис. 3.35).

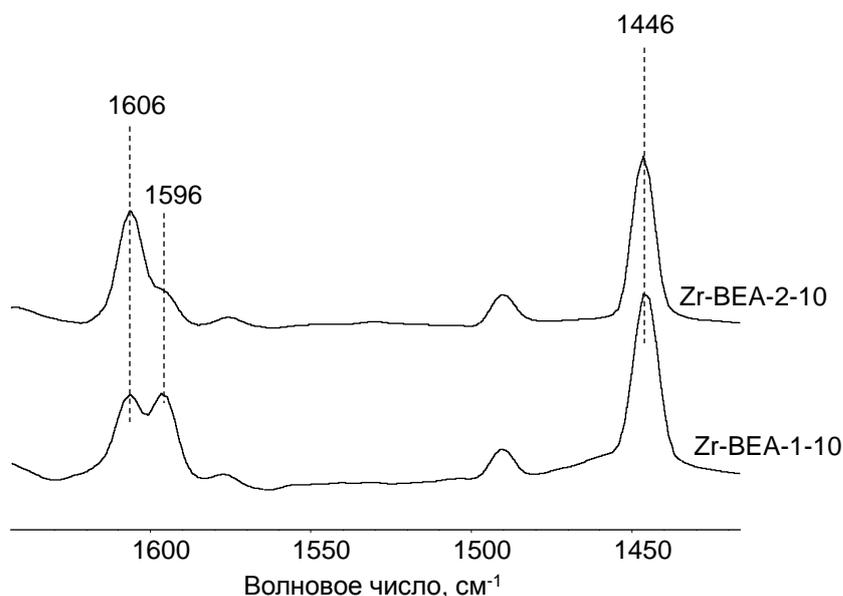


Рисунок 3.35. ИК-спектры адсорбированного пиридина на образцах Zr-BEA.

В спектрах обоих образцов присутствовали полосы при 1596 и 1490  $\text{см}^{-1}$ , связанные с физисорбированным пиридином. Полосы при 1446 и 1606  $\text{см}^{-1}$  относятся к пиридину, связанному с льюисовским кислотным центром [141]. Пиридин в данном случае является неселективным зондом, и полоса поглощения при 1606  $\text{см}^{-1}$  соответствует сразу двум типам льюисовских кислотных центров. В образце Zr-BEA-1-10 присутствуют центры только одного типа – «закрытые», так что, пользуясь коэффициентом поглощения 1,11  $\text{мкмоль/см}$  для полосы 1446  $\text{см}^{-1}$  [49], можно рассчитать концентрацию этих центров. Найденная величина соответствует 88  $\text{мкмоль/г}$  и согласуется с содержанием циркония в образце.

Сводка основных результатов исследования образцов Zr-BEA представлена в таблице 3.4.

**Таблица 3.4.** Свойства образцов Zr-BEA.

Образец	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	Si/Zr	ИК-спектры СО, см <sup>-1</sup>		ДТБП-Н <sup>+</sup> , мкмоль/г	Кол-во С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub> <sup>*</sup> , мкмоль/г	ИК- спектры Рy <sup>**</sup>
			«откр.» центры	«закр.» центры			
Zr-BEA- 2-10	0.20	210	0.06	0.12	25	30	
Zr-BEA- 1-10	0.20	195	-	0.19	≈1.5	-	88

\* - по данным ТПД изопрониламина (рис. 3.35), общее количество льюисовских кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина.

Из данных в таблице 3.4 видно, что независимыми методами, результаты которых согласуются между собой, удается приблизительно оценить количество «открытых» и «закрытых» центров в образцах. Различия в типе центров позволяют установить вклад как «открытых», так и «закрытых» центров в общую активность Zr-BEA в альдольно-кетоновой конденсации бутанала.

**Измерение активности катализаторов.** Для измерения активности катализаторов использовали дифференциальный реактор. При варьировании времени контакта рассчитывали конверсию бутанала (рис. 3.36а).

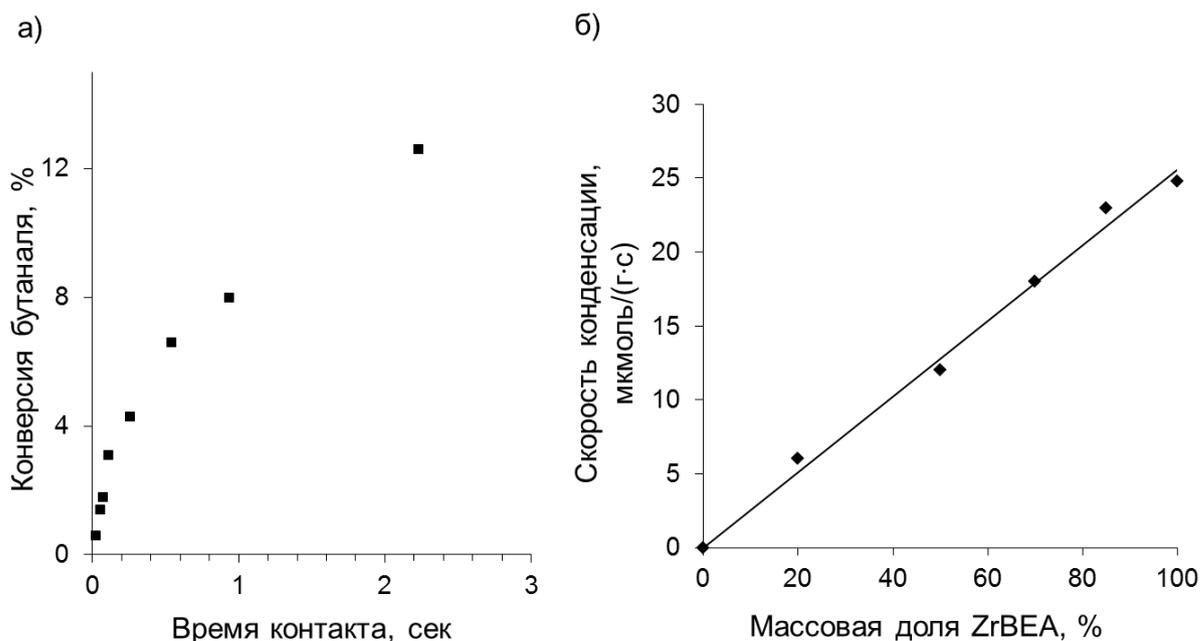


Рисунок 3.36. а) Конверсия бутаналя в зависимости от времени контакта при 170 °С, парциальном давлении бутаналя  $3,2 \cdot 10^{-2}$  бар, массовая скорость подачи  $37,9-0,4$  г/Г<sub>кат</sub>·ч<sup>-1</sup>; б) скорость конденсации бутаналя в зависимости от массовой доли Zr-BEA в катализаторе в смеси с SiO<sub>2</sub> при 170 °С, массовая скорость подачи  $4,0$  г/Г<sub>кат</sub>·ч<sup>-1</sup>.

Видно, что при низких конверсиях (3-4%) на кривой есть линейный участок, что позволяет корректно применить в этом диапазоне времен контакта приближение дифференциального реактора и напрямую измерять скорости. Модель дифференциального реактора и отсутствие диффузионных ограничений проверили по тесту Мэдона-Будара [107]. Линейная зависимость на рис. 3.36б указывает на выполнение условий теста, т.е. получаемые данные относятся напрямую к химической стадии процесса. Для выбранных катализаторов зависимость скорости реакции от парциального давления бутаналя представлена на рис. 3.37.

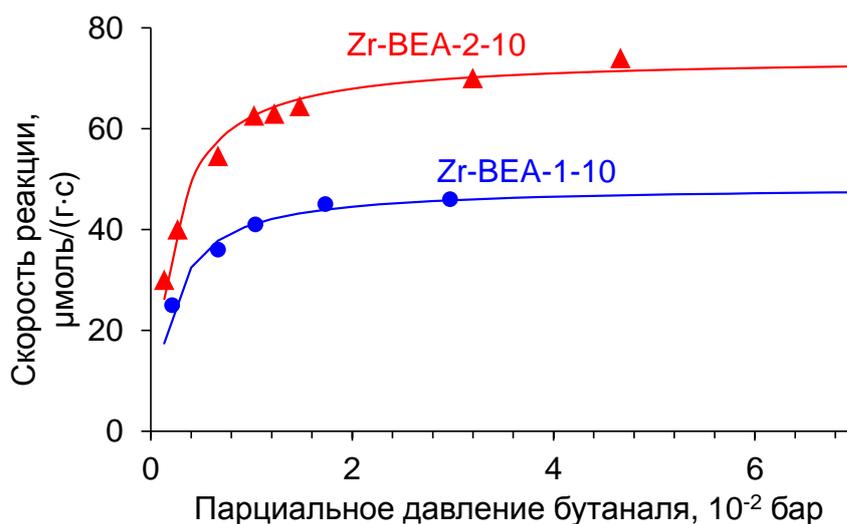


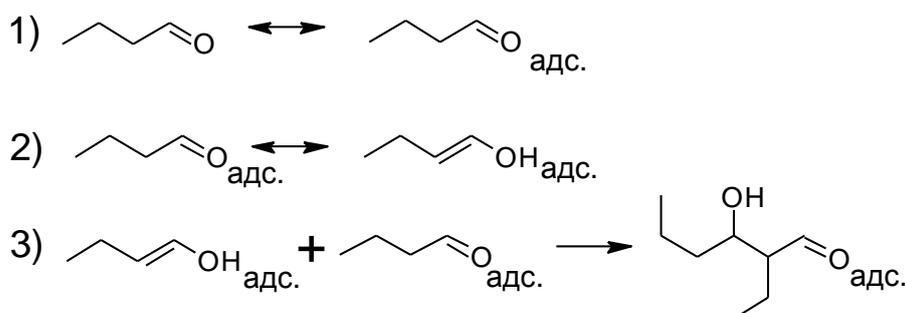
Рисунок 3.37. Зависимость скорости реакции от парциального давления бутанала при 170 °С для образцов Zr-BEA. Линии соответствуют кинетическому уравнению, точки – экспериментальным данным.

При низких парциальных давлениях наблюдается рост скорости реакции. Кривая имеет плато в области больших парциальных давлений, что соответствует нулевому порядку реакции и насыщению поверхности. Экспериментальные данные аппроксимированы по уравнению Ленгмюра-Хиншельвуда [138] с учетом реакции двух адсорбированных молекул бутанала:

$$r = \frac{k_{\text{эф}} K_a^2 p^2}{(1 + K_a p)^2},$$

где  $k_{\text{эф}}$  – эффективная константа скорости,  $\mu\text{моль}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{с})$ ,  $K_a$  – адсорбционный коэффициент бутанала,  $\text{бар}^{-1}$ ,  $p$  – парциальное давление бутанала,  $\text{бар}$ .

Механизм альдольно-кротновой конденсации [82] включает в себя адсорбцию бутанала в поре цеолита (1), после чего происходит енолизация бутанала (2):



Затем, вторая молекула бутаналя взаимодействует с енолом с образованием продукта конденсации –  $\beta$ -гидрокси-альдегида (3). Это соединение десорбируется с активного центра и дегидратируется до 2-этилгексеналя. Если стадия 3 или десорбция продукта реакции с активного центра являются скоростью-лимитирующими, то общее кинетическое уравнение будет содержать концентрацию адсорбированного бутаналя во второй степени, что и наблюдается экспериментально. Из рис. 3.37 видно, что при больших парциальных давлениях ( $\geq 3 \cdot 10^{-2}$  бар) скорость слабо зависит от парциального давления и кинетика реакции соответствует нулевому порядку по бутаналю. При этом абсолютное значение скорости в этом диапазоне давлений согласуется с величиной  $k_{\text{эф}}$ . В соответствии с этим, из рисунка 13 видно, что  $k_{\text{эф}}$  для образца Zr-BEA-2-10 приблизительно в 1,5 раза больше, чем для образца Zr-BEA-1-10.

Значение частоты оборотов для образца Zr-BEA-1-10, в котором присутствуют только «закрытые» центры, можно оценить, , разделив  $k_{\text{эф}}$  для образца Zr-BEA-1-10 на число центров:  $12/88 = 0,14 \text{ с}^{-1}$  при  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $49/88 = 0,6 \text{ с}^{-1}$  при  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для установления числа оборотов «открытых» центров, был использован метод селективного отравления.

**Селективное отравление *in situ*.** Суть метода заключается в измерении скорости в отсутствии яда и после его добавления. По разности скоростей до и после отравления можно установить число оборотов для селективно отравленных центров. Для отравления протонных кислотных центров часто применяют ДТБП [141], что и было сделано для образца Zr-BEA-2-10 (рис. 3.38).

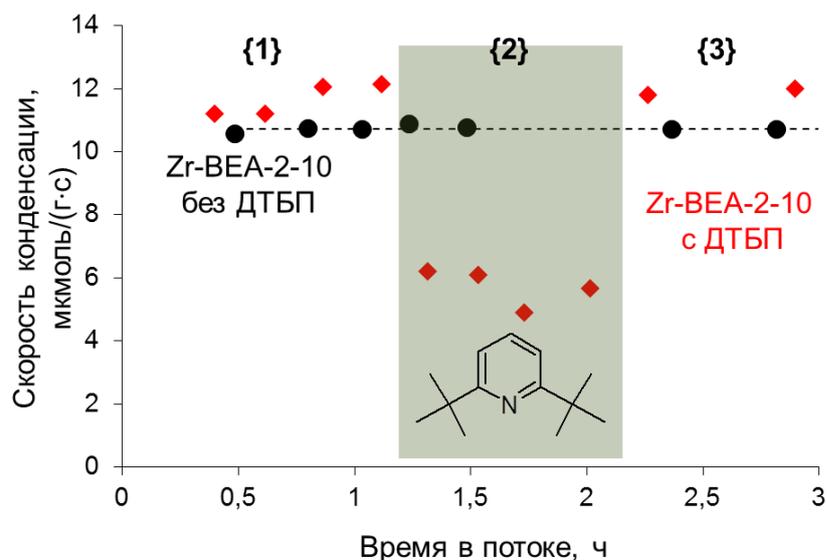


Рисунок 3.38. Зависимость скорости реакции от времени в потоке при добавлении в поток ДТБП. Условия: 150 °С, парц. давление бутаналя  $2 \cdot 10^{-2}$  бар, ДТБП  $3 \cdot 10^{-3}$  бар.

Эксперименты проводили следующим образом: образец выдерживали в потоке бутаналя (1 на рис. 3.38), измеряли скорость реакции, после чего к потоку бутаналя добавляли поток ДТБП (2). Изменяли скорость реакции в присутствии ДТБП и затем останавливали поток яда (3). Для образца Zr-BEA-1-10 не было обнаружено влияния добавок ДТБП на скорость. Однако добавление яда к образцу Zr-BEA-2-10 приводило к ступенчатому падению активности с 12 до 6-7 мкмоль/(г<sub>кат</sub>·сек) при 150 °С. Остановка подачи яда приводила к восстановлению активности до первоначального значения. Это указывает на обратимое отравление ДТБП только «открытых» центров за счет протонирования атома азота. В случае «закрытого» центра объемные дитретбутильные заместители препятствуют координации азота по  $Zr^{4+}$ , вследствие чего отравления не происходит [144]. Для точного расчета числа протонированных молекул ДТБП при отравлении эксперимент повторили в *in situ* ИК-ячейке (рис. 3.39).

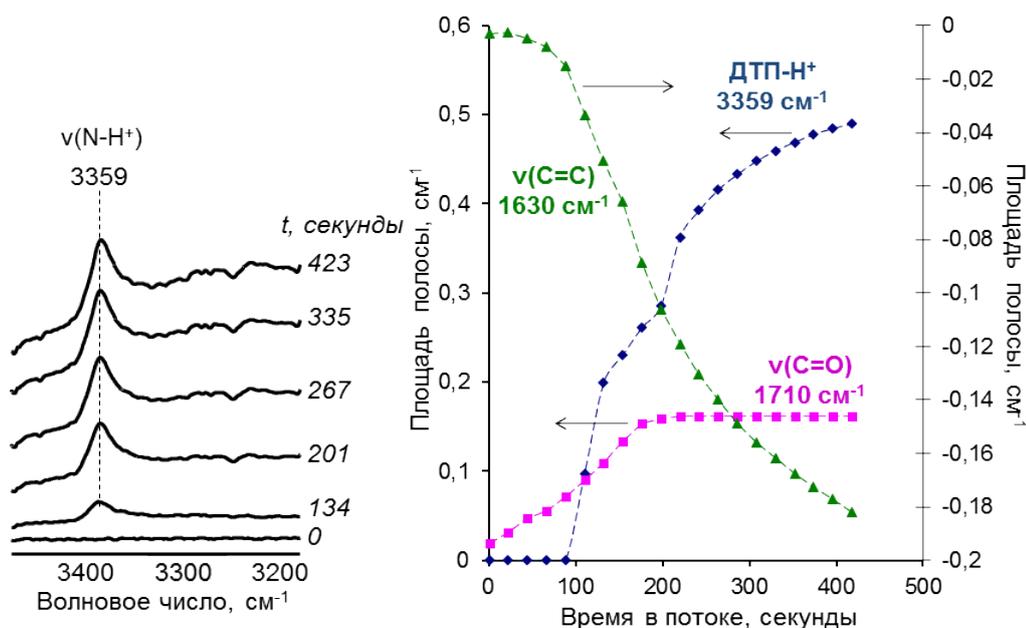


Рисунок 3.39. Результаты селективного отравления по данным ИК *in situ* при 150 °С, парц. давление бутанала и ДТБП  $2 \cdot 10^{-2}$  бар и  $3 \cdot 10^{-3}$  бар, соответственно.

На рис. 3.39 представлены спектры, полученные после выдержки в потоке бутанала в течение 1 часа и пуска ДТБП, как это сделано для эксперимента в проточном реакторе. В первые 80-90 секунд молекулы ДТБП диффундируют в поры цеолита, только после этого постепенно происходит протонирование ДТБП и рост интенсивности полосы при  $3359 \text{ см}^{-1}$ , связанной с  $\nu(\text{N-H}^+)$  колебанием. При этом интенсивность полосы  $1710 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к  $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$  колебанию карбонильной группы бутанала, увеличивается. Видимо, блокировка активных центров и уменьшение скорости конденсации приводит к накоплению в порах Zr-VEA непрореагировавшего бутанала. Интенсивность полосы при  $1630 \text{ см}^{-1}$  уменьшается симбатно с ростом количества протонированного ДТБП. Эта полоса связана с  $\nu(\text{C=C})$  колебанием двойной связи в 2-этилгексенале [96]. В ходе отравления происходит вытеснение с активного центра 2-этилгексенала и его замещение на ДТБП.

После 350-400 секунд концентрация протонированного ДТБП ( $[\text{ДТБП-H}^+]$ ) достигает стационарного значения. Используя коэффициент поглощения  $9,1 \text{ см/мкмоль}$  [52] для полосы  $3359 \text{ см}^{-1}$ , можно оценить  $[\text{ДТБП-H}^+]$  в  $27 \text{ мкмоль/г}$ , что хорошо согласуется с *ex situ* измерениями (рис. 3.32). Видимо, ДТБП взаимодействует с «открытыми» центрами достаточно прочно, и конкурентной

адсорбции бутанала, 2-этилгексенала и других поверхностных соединений не происходит. Пользуясь данными по падению скорости реакции при отравлении, оценили число оборотов «открытых» центров по формуле:

$$\text{число оборотов откр. центров} = \frac{k_{\text{эф}}(\text{до отравл.}) - k_{\text{эф}}(\text{отравл.})}{[\text{ДТБП}^+]},$$

где  $[\text{ДТБП}^+]$  – концентрация протонированного ДТБП при отравлении,  $k_{\text{эф}}$  – соответствующие эффективные константы скорости кинетического уравнения. Число оборотов по расчету составило  $1,4 \text{ с}^{-1}$ , что, примерно, в два раза превышает число оборотов, оценённое ранее для «закрытых» центров ( $0,6 \text{ с}^{-1}$ ).

Различия в активности «открытых» и «закрытых» центров, обнаруженные в альдольной конденсации бутанала, наблюдались ранее в реакции изомеризации глюкозы во фруктозу [99]. Большая основность кислорода в Zr-OH группе, по сравнению с мостиком Zr-O-Si, влияет на активность. Например, стадия енолизации бутанала предполагает перенос протона от  $\alpha$ -C на кислород решетки, т.е. большая основность этого кислорода может ускорять реакцию. Литературные данные [51,84] по конденсации ацетальдегида указывают на бóльшую активность «открытых» центров, что согласуется с данными, полученными нами для конденсации бутанала.

В итоге, результаты измерения числа оборотов указывают, что эффективность катализатора определяется, в первую очередь, содержанием «открытых» центров.

#### **3.4.5. Влияние способа синтеза на каталитическую активность**

Основные результаты по влиянию способа синтеза и условий проведения процесса представлены в работе [144]. В ходе оптимизации процедуры синтеза цеолита Zr-BEA (раздел 4) были получены три серии образцов, отличающиеся по степени изоморфного замещения и кислотным свойствам. Сравнение каталитической активности этих образцов проводили в реакции альдольно-кетоновой конденсации бутанала. Результаты кинетических экспериментов приведены в таблице 3.5. В соответствии с полученными данными каталитическая активность образцов возрастала в следующем ряду: Zr-BEA-1-10 < Zr-BEA-2-10  $\approx$  Zr-BEA-3-2, что хорошо согласуется с данными по количеству «открытых» циркониевых центров в этих образцах.

**Таблица 3.5.** Сравнение образцов Zr-BEA по параметрам кинетического уравнения при 170 °С.

Образец	$K_a$ , бар <sup>-1</sup>	$k_{эф}$ , мкмоль/(г <sub>кат</sub> ·с)
Zr-BEA-1-10	1130±70	49±2
Zr-BEA-2-10	1120±70	74±4
Zr-BEA-3-2	380±80	79±8

Значения адсорбционных коэффициентов для двух выбранных катализаторов оказались примерно равными, что объясняется одинаковым размером кристаллов и концентрацией структурных дефектов. Катализаторы также сравнили по параметрам конверсии и селективности в проточном реакторе интегрального типа (табл. 3.6) в одинаковых условиях.

**Таблица 3.6.** Конверсия бутаналя и селективности по основным продуктам превращения бутаналя на образцах Zr-BEA

Образец	Конверсия, %	Селективность, % <sub>мольн.</sub>			
		2-этилгексеналь	бутанол	масляная кислота	октадиены
Zr-BEA-1-10	39,0	87,4	1,5	3,7	0,5
Zr-BEA-2-15	49,8	90,5	2,1	3,2	1,4
Zr-BEA-3-2	45,4	91,9	2,5	2,6	1,7

*Условия: T = 170 °С, массовая скорость подачи 1,4 г/г<sub>кат</sub>·ч<sup>-1</sup>, время в потоке 3 часа, парциальное давление бутаналя 0,15 бар.*

Данные по конверсии и селективности на образцах трех серий, полученные в одинаковых условиях в проточном реакторе представлены в таблице 2. Результаты показывают, что для образца Zr-BEA-1-10 конверсия бутаналя через 3 часа в потоке составляет 39%, тогда как для образцов Zr-BEA-2-15 и Zr-BEA-2-3 она достигает 45-50%. При этом максимальная селективность по 2-этилгексеналю наблюдается на образце Zr-BEA-3-2. Стабильность работы во времени для всех образцов Zr-BEA была одинакова, деактивации катализатора обнаружено не было. Таким образом, результаты сравнительных тестов указывают на то, что образцы серии 3 являются наиболее перспективными катализаторами.

### 3.4.6. Влияние условий проведения реакции

Важным для оптимизации процесса является исследование влияния условий реакции на показатели процесса. Для этого эксперименты проводили в проточном реакторе в широком диапазоне температур и скоростей подачи бутанала. На рис. 3.40а представлены зависимости основных показателей процесса конденсации от температуры реакции для образца Zr-BEA-3-2.

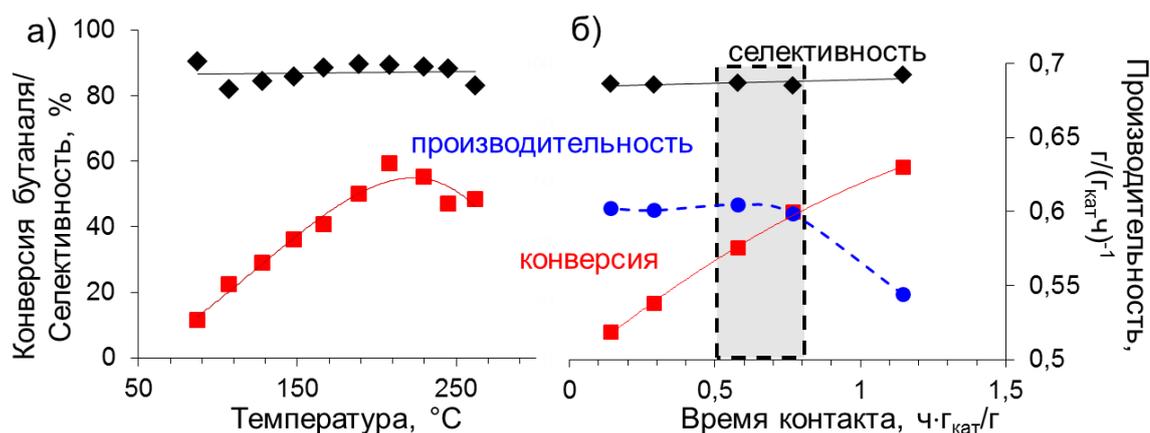


Рисунок 3.40. Зависимость конверсии бутанала, селективности в 2-этилгексеналь и производительности от а) температуры реакции (массовая скорость подачи 1,5 г/г<sub>кат</sub>·ч<sup>-1</sup>, парц. давление бутанала 2·10<sup>-1</sup> бар) и б) от массовой скорости подачи (температура реакции 190 °С, парц. давление бутанала 2·10<sup>-1</sup> бар), катализатор Zr-BEA-3-2.

С ростом температуры с 90 до 200 °С при постоянной массовой скорости подачи сырья конверсия линейно увеличивается с 12 до 59%. Дальнейшее повышение температуры не приводит к росту конверсии, что может быть связано с термодинамическими ограничениями. Равновесная конверсия бутанала в альдольно-кетоновой конденсации уменьшается с ростом температуры и достигает ~75% при 260 °С [124]. Кроме того, диффузия продукта реакции – 2-этилгексенала — может лимитировать скорость реакции в области высоких температур.

**Таблица 3.6.** Влияние температуры на селективность превращения бутаналя на образце Zr-BEA-3-2.

Температура, °С	Селективность, % <sub>мольн.</sub>				
	2-этилгексеналь	масляная кислота	бутанол	октадиены	4-гептанон
87	90,5	5,1	3,5	0	0,1
128	86,9	6,3	4,8	0,1	0,1
167	91,9	2,5	2,6	1,7	0,1
208	90,4	2,8	1,9	2,1	0,2
230	90,8	2,1	1,7	2,3	0,4

Условия:  $WSHV$   $1,5 \text{ ч}^{-1}$ , парц. давление бутаналя  $0,2 \text{ бар}$ , время в потоке  $3 \text{ часа}$ .

В табл. 3.6 представлена селективность по основным продуктам превращения бутаналя при температурах реакции от 90 до 230 °С. Селективность реакции по 2-этилгексеналю меняется незначительно во всем температурном интервале (от 87 до 92%). Селективность по первичным продуктам реакции Канниццаро – масляной кислоте и бутанолу — составляет 8,6% при низких температурах. При повышении температуры реакции селективность по этим продуктам падает до 4,7% при 230 °С за счет их дальнейшей конверсии в октадиены, 4-гептанон и другие вторичные продукты. Интересно отметить, что эти результаты хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии *in situ*. Из табл. 3.6 видно, что при нагреве от 87 до 230 °С селективность по октадиенам растет с 0,1 до 2,3%. Из полученных данных можно заключить, что оптимальной температурой проведения конденсации является 190-210 °С, т.к. в этих условиях удается достичь максимальной конверсии.

Влияние массовой скорости подачи исследовали в диапазоне  $0,9-7,06 \text{ ч}^{-1}$  при постоянной температуре 190 °С (рис. 3.40б). Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются по уравнению Фроста для реакции нулевого порядка [145]:

$$X = \frac{k_{\text{эф}}}{\text{массовая скорость подачи}},$$

где  $X$  - конверсия,  $k_{\text{эф}}$  – эффективная константа скорости реакции нулевого порядка. Согласно ранее полученной зависимости скорости реакции от парциального давления бутаналя, при больших парциальных давлениях скорость принимает

постоянное значение  $r=k_{эф}$ . Таким образом, эффект насыщения поверхности, приводящий к нулевому порядку, подтверждается и при варьировании массовой скорости подачи в интегральном реакторе. Уменьшение массовой скорости подачи позволяет увеличить конверсию с 7 до 60% и приблизиться к равновесному значению за счет большего времени контакта сырья и катализатора. Селективность по 2-этилгексеналю при этом слабо возрастает с 95 до 99%. Однако сильное снижение массовой скорости подачи приводит к снижению производительности катализатора по 2-этилгексеналю. Поэтому для наиболее эффективной работы катализатора был выбран интервал массовой скорости подачи от 1,3 до 1,2 ч<sup>-1</sup>. В этих условиях конверсия бутаналя составляет 48-52% при селективности по 2-этилгексеналю 92-93% и производительности катализатора 0,58-0,61 г/(г<sub>кат</sub>·ч).

## 4. Выводы

1. Установлен механизм формирования активных центров в ходе гидротермального синтеза цеолита Zr-ВЕА, включающий последовательные стадии кристаллизации кремнистого цеолита ВЕА и изоморфное замещение кремния на цирконий. Обнаружено, что замещение кремния на цирконий сопровождается формированием сначала льюисовских кислотных центров «закрытого» типа, которые в ходе пост-кристаллизационного периода частично преобразуются в центры «открытого» типа. Показано, что концентрацию льюисовских центров «открытого» и «закрытого» типа можно варьировать путем изменения времени синтеза.
2. Предложена новая методика гидротермального синтеза цеолита Zr-ВЕА, основанная на введении оксихлорида циркония на ранних стадиях приготовления геля и добавлении к осажденному гелю кристаллической затравки цеолита ВЕА. Метод позволяет увеличить концентрацию льюисовских центров в 2 раза и сократить время приготовления цеолита в 5-7,5 раз по сравнению с традиционным методом синтеза.
3. Предложен новый метод получения цеолита Zr-ВЕС, основанный на пост-синтетическом модифицировании германосиликата Ge-ВЕС и включающий 2 стадии: силилирование Ge-ВЕС и изоморфное замещение Si- ВЕС на цирконий.
4. На основании кинетического анализа процесса превращения бутанала на Zr-ВЕА установлена последовательность образования продуктов реакции: целевой продукт 2-этилгексеналь образуется по реакции альдольно-кетоновой конденсации бутанала; побочным процессом является диспропорционирование бутанала по реакции Канниццаро на бутанол и масляную кислоту; вторичные превращения целевого и побочных продуктов приводят к образованию небольших количеств бутилбутирата, 4-гептанона, октадиенов и гексенов.
5. Определена реакционная способность кислотных центров Zr-ВЕА в альдольно-кетоновой конденсации бутанала. Показано, что каталитическая активность центров «открытого» типа выше, чем «закрытого»; число оборотов реакции для центров «открытого» типа при 170 °С составило 1,4 с<sup>-1</sup>, а для «закрытого» 0,6 с<sup>-1</sup>.

6. Предложен новый способ селективного получения 2-этилгексенала, основанный на использовании в качестве катализатора цеолита Zr-BEA с высоким содержанием «открытых» центров и обеспечивающий селективность по 2-этилгексеналу 92-93% при конверсии бутанала 48-52% при 190 °С и массовой скорости подачи сырья 1,3-1,2 ч<sup>-1</sup>.

## 5. Список литературы

1. Weckhuysen, B.M., Yu, J. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis // *Chemical Society Reviews*. — **2015**. — V. 44, № 20. — P.7022-7024.
2. Barrer, R.M. Klinowski, J. Theory of isomorphous replacement in aluminosilicates // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. — **1977**. — V. 285, № 1329. — P.637-676.
3. Goldsmith, J.R. Synthetic soda-free thomsonite // *Mineralogical Magazine*. — **1952**. — V. 29. — P. 952-954.
4. Barrer, R.M., Dicks, L.W.R. Chemistry of Soil Minerals. Part III. Synthetic micas with substitutions of  $\text{NH}_4$  for K, Ga for Al, and Ge for Si // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. — **1966**. — P.1379-1385.
5. Lerot, L., Poncelet, G., Dubru, M.L., Fripiat, J.J. Surface and some catalytic properties of a germanic near-faujasite molecular sieve // *Journal of Catalysis*. — **1975**. — V. 37, № 3. — P. 396-409.
6. Flanigen, E.M., Grose, R.W. Phosphorus substitution in zeolite frameworks // *Adv. Chem. Ser.* — **1971**. — V. 101. — P. 76-101.
7. Martens, J.A., Grobet, P.J., Jacobs, P.A. Catalytic activity and Si, Al, P ordering in microporous silicoaluminophosphates of the SAPO-5, SAPO-11, and SAPO-37 type // *Journal of Catalysis*. — **1990**. — V. 126, № 1. — P. 299-305.
8. Chu, C.T., Chang, C.D. Isomorphous substitution in zeolite frameworks. 1. Acidity of surface hydroxyls in [B]-,[Fe]-,[Ga]-, and [Al]-ZSM-5 // *The Journal of Physical Chemistry* . — **1985**. —V. 89, № 9. — P. 1569-1571.
9. Cambor, M.A., Corma, A., Martínez, A., Pérez-Pariente, J. Synthesis of a titaniumsilicoaluminate isomorphous to zeolite beta and its application as a catalyst for the selective oxidation of large organic molecules // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. — **1992**. — V. 8 — P. 589-590.
10. Perego, G., Corno, G.B.C., Taramasso, M., Esposito, A. Titanium-silicalite: a novel derivative in the pentasil family. // *New Developments in Zeolite Science and Technology*. — **1986**. — V. 28. — P. 129.
11. Xiong, G., Cao, Y., Guo, Z., Jia, Q., Tian, F., Liu, L. The roles of different titanium species in TS-1 zeolite in propylene epoxidation studied by in situ UV

- Raman spectroscopy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — **2016**. — V. 18, № 1. — P. 190-196.
12. Bellussi, G., Fattore, V. Isomorphous substitution in zeolites: A route for the preparation of novel catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — **1991**. — V. 69. — P. 79-92. Elsevier.
13. Corma, A., Domine, M.E., Nemeth, L., Valencia, S. Al-free Sn-beta zeolite as a catalyst for the selective reduction of carbonyl compounds (Meerwein–Ponndorf–Verley reaction). // *Journal of the American Chemical Society*. — **2002**. — V. 124, № 13. — P. 3194-3195.
14. Corma, A., Llabrés i Xamena, F.X., Prestipino, C., Renz, M., Valencia, S. Water resistant, catalytically active Nb and Ta isolated lewis acid sites, homogeneously distributed by direct synthesis in a beta zeolite // *The Journal of Physical Chemistry C*. — **2009**. — V. 113, № 26. — P. 11306-11315.
15. Bielański, A., Haber, J. Oxygen in catalysis on transition metal oxides // *Catalysis Reviews Science and Engineering*. — **1979**. — V. 19, № 1. — P. 1-41.
16. Mal, N.K., Bhaumik, A., Ramaswamy, V., Belhekar, A.A., Ramaswamy, A.V. Synthesis of Al-free Sn-containing molecular sieves of MFI, MEL and MTW types and their catalytic activity in oxidation reactions // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — **1995**. — V. 94. — P. 317-324. Elsevier.
17. Corma, A., Nemeth, L.T., Renz, M., Valencia, S. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer–Villiger oxidations // *Nature*. — **2001**. — V. 412, № 6845. — P. 423.
18. Holm, M.S., Saravanamurugan, S., Taarning, E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts // *Science*. — **2010**. — V. 328, № 5978. — P. 602-605.
19. Corma, A., Domine, M.E., Valencia, S. Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein–Ponndorf–Verley and Openauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite // *Journal of Catalysis*. — **2003**. — V. 215, № 2. — P. 294-304.
20. Yakimov, A.V., Kolyagin, Y.G., Tolborg, S., Vennestrøm, P.N., Ivanova, I.I. <sup>119</sup>Sn MAS NMR study of the interaction of probe molecules with Sn-BEA: the origin of penta- and hexacoordinated tin formation // *The Journal of Physical Chemistry C*. — **2016**. — V. 120, № 49. — P. 28083-28092.

21. Zhu, Y., Chuah, G., Jaenicke, S.. Al-free Zr-zeolite beta as a regioselective catalyst in the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction // *Chemical Communications*. — **2003**. — V. 21. — P.2734-2735.
22. Moliner, M. State of the art of Lewis acid-containing zeolites: lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes // *Dalton Transactions*. — **2014**. — V. 43, № 11. — P. 4197-4208.
23. Lewis, J.D., Ha, M., Luo, H., Faucher, A., Michaelis, V.K., Román-Leshkov, Y. Distinguishing Active Site Identity in Sn-Beta Zeolites Using  $^{31}\text{P}$  MAS NMR of Adsorbed Trimethylphosphine Oxide // *ACS Catalysis*. — **2018**. — V. 8, № 4. — P. 3076-3086.
24. Bregante, D.T., Flaherty, D.W. Periodic Trends in Olefin Epoxidation over Group IV and V Framework-Substituted Zeolite Catalysts: A Kinetic and Spectroscopic Study // *Journal of the American Chemical Society*. — **2017**. — V. 139, № 20. — P. 6888-6898.
25. Valencia S., Corma A. US patent 5968473. — **1999**.
26. Blasco, T., Cambor, M.A., Corma, A., Esteve, P., Guil, J.M., Martinez, A., Perdigon-Melon, J.A., Valencia, S. Direct synthesis and characterization of hydrophobic Aluminum-free Ti- beta zeolite // *The Journal of Physical Chemistry B*. — **1998**. — V. 102, № 1. — P. 75-88.
27. Merrouche, A., Patarin, J., Kessler, H., Soulard, M., Delmotte, L., Guth, J.L., Joly, J.F. Synthesis and characterization of cloverite: a novel gallophosphate molecular sieve with three-dimensional 20-membered ring channels // *Zeolites*. — **1992**. — V. 12, № 3. — P. 226-232.
28. Serrano, D.P., Van Grieken, R., Sanchez, P., Sanz, R., Rodriguez, L. Crystallization mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium // *Microporous and mesoporous materials*. — **2001**. — V. 46, № 1. — P. 35-46.
29. Matsukata, M., Osaki, T., Ogura, M., Kikuchi, E. Crystallization behavior of zeolite beta during steam-assisted crystallization of dry gel // *Microporous and mesoporous materials*. — **2002**. — V. 56, № 1. — P. 1-10.
30. Cambor, M.A., Villaescusa, L.A., Diaz-Cabanias, M.J. Synthesis of all-silica and high-silica molecular sieves in fluoride media // *Topics in Catalysis*. — **1999**. — V. 9, № 1-2. — P. 59-76.

31. Renz, M., Blasco, T., Corma, A., Fornés, V., Jensen, R., Nemeth, L. Selective and Shape-Selective Baeyer–Villiger Oxidations of Aromatic Aldehydes and Cyclic Ketones with Sn-Beta Zeolites and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Chemistry–A European Journal*. — **2002**. — V. 8, № 20. — P. 4708-4717.
32. Corma, A., Renz, M. Sn-Beta zeolite as diastereoselective water-resistant heterogeneous Lewis-acid catalyst for carbon–carbon bond formation in the intramolecular carbonyl–ene reaction // *Chemical Communications*. — **2004**. — V. 5. — P. 550-551.
33. Tolborg, S., Katerinopoulou, A., Falcone, D.D., Sádaba, I., Osmundsen, C.M., Davis, R.J., Taarning, E., Fristrup, P., Holm, M.S. Incorporation of tin affects crystallization, morphology, and crystal composition of Sn-Beta // *Journal of Materials Chemistry A*. — **2014**. — V. 2, № 47. — P. 20252-20262.
34. Kamimura, Y., Tanahashi, S., Itabashi, K., Sugawara, A., Wakihara, T., Shimojima, A., Okubo, T. Crystallization behavior of zeolite beta in OSDA-free, seed-assisted synthesis // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — V. 115, № 3. — P. 744-750.
35. Yakimov, A.V., Kolyagin, Y.G., Tolborg, S., Vennestrøm, P.N., Ivanova, I.I. Accelerated synthesis of Sn-BEA in fluoride media: effect of H<sub>2</sub>O content in the gel // *New Journal of Chemistry*. — **2016**. — V. 40, № 5. — P. 4367-4374.
36. Ding, L., Zheng, Y. Effect of template concentration and gel dilution on crystallization and particle size of zeolite beta in the absence of alkali cations // *Microporous and mesoporous materials*. — **2007**. — V. 103, № 1-3. — P. 94-101.
37. Kang, Z., Zhang, X., Liu, H., Qiu, J., Yeung, K.L. A rapid synthesis route for Sn-Beta zeolites by steam-assisted conversion and their catalytic performance in Baeyer–Villiger oxidation // *Chemical engineering journal*. — **2013**. — V. 218. — P. 425-432.
38. Yongzhong, Z., Yuntong, N., Jaenicke, S., Chuah, G.K. Cyclisation of citronellal over zirconium zeolite beta—a highly diastereoselective catalyst to (±)-isopulegol // *Journal of Catalysis*. — **2005**. — V. 229, № 2. — P. 404-413.

39. Wang, J., Okumura, K., Jaenicke, S., Chuah, G.K. Post-synthesized zirconium-containing Beta zeolite in Meerwein–Ponndorf–Verley reduction: Pros and cons // *Applied Catalysis A: General*. — **2015**. — V. 493. — P. 112-120.
40. Tang, B., Dai, W., Sun, X., Wu, G., Guan, N., Hunger, M., Li, L. Mesoporous Zr-Beta zeolites prepared by a post-synthetic strategy as a robust Lewis acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides // *Green Chemistry*. — **2015**. — V. 17, № 3. — P. 1744-1755.
41. Gao, F., Jaber, M., Bozhilov, K., Vicente, A., Fernandez, C., Valtchev, V. Framework stabilization of Ge-rich zeolites via postsynthesis alumination // *Journal of the American Chemical Society*. — **2009**. — V. 131, № 45. P. 16580-16586.
42. El-Roz, M., Lakiss, L., Vicente, A., Bozhilov, K.N., Thibault-Starzyk, F., Valtchev, V. Ultra-fast framework stabilization of Ge-rich zeolites by low-temperature plasma treatment // *Chemical Science*. — **2014**. — V. 5, № 1. — P. 68-80.
43. Sushkevich, V.L., Ivanova, I.I. Ag-Promoted ZrBEA Zeolites Obtained by Post-Synthetic Modification for Conversion of Ethanol to Butadiene // *ChemSusChem*. — **2016**. — V. 9, № 16. — P. 2216-2225.
44. Xu, H., Jiang, J.G., Yang, B., Zhang, L., He, M., Wu, P. Post-Synthesis Treatment gives Highly Stable Siliceous Zeolites through the Isomorphous Substitution of Silicon for Germanium in Germanosilicates // *Angewandte Chemie International Edition* — **2014**. — V. 53, № 5. — P. 1355-1359.
45. Morey, M.S., Stucky, G.D., Schwarz, S., Froeba, M. Isomorphic substitution and postsynthesis incorporation of zirconium into MCM-48 mesoporous silica // *The Journal of Physical Chemistry B*. — **1999**. — V. 103, № 12. — P. 2037-2041.
46. Dapsens, P.Y., Mondelli, C., Pérez-Ramírez, J. Design of Lewis-acid centres in zeolitic matrices for the conversion of renewables // *Chemical Society Reviews*. — **2015**. — V. 44, № 20. — P. 7025-7043.
47. Wolf, P., Hammond, C., Conrad, S., Hermans, I., Post-synthetic preparation of Sn-, Ti- and Zr-beta: a facile route to water tolerant, highly active Lewis acidic zeolites // *Dalton Transactions*. — **2014**. — V. 43, № 11. P. 4514-4519.

48. Dongare, M.K., Singh, P., Moghe, P.P., Ratnasamy, P. Synthesis, characterization, and catalytic properties of [Zr]-ZSM-5 // *Zeolites*. — **1991**. — V. 11, № 7. — P. 690-693.
49. de la Torre, O., Renz, M., Corma, A. Biomass to chemicals: rearrangement of  $\beta$ -pinene epoxide into myrtanal with well-defined single-site substituted molecular sieves as reusable solid Lewis-acid catalysts // *Applied Catalysis A: General*. — **2010**. — V. 380, № 1-2. — P. 165-171.
50. Li, S., Tuan, V.A., Noble, R.D., Falconer, J.L. MTBE adsorption on all-silica  $\beta$  zeolite // *Environmental Science & Technology*. — **2003**. — V. 37, № 17. — P. 4007-4010.
51. Gunther, W.R., Michaelis, V.K., Griffin, R.G. Román-Leshkov, Y. Interrogating the Lewis acidity of metal sites in beta zeolites with  $^{15}\text{N}$  pyridine adsorption coupled with MAS NMR spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. — **2016**. — V. 120, № 50. — P. 28533-28544.
52. Sushkevich, V. L., Vimont, A., Travert, A., Ivanova, I. I. Spectroscopic evidence for open and closed Lewis acid sites in ZrBEA zeolites // *The Journal of Physical Chemistry C*. — **2015**. — V. 119, № 31. — P. 17633-17639.
53. Bensitel, M., Saur, O., Lavalley, J.C., Mabilon, G. Acidity of zirconium oxide and sulfated  $\text{ZrO}_2$  samples // *Materials chemistry and physics*. — **1987**. — V. 17, № 3. — P. 249-258.
54. Maache, M., Janin, A., Lavalley, J.C., Joly, J.F., Benazzi, E. Acidity of zeolites Beta dealuminated by acid leaching: An FTir. study using different probe molecules (pyridine, carbon monoxide) // *Zeolites*. — **1993**. — V. 13, № 6. — P. 419-426.
55. Sushkevich, V. L., Palagin, D., Ivanova, I. I. With open arms: open sites of ZrBEA zeolite facilitate selective synthesis of butadiene from ethanol // *ACS Catalysis*. — **2015**. — V. 5, № 8. P. 4833-4836.
56. Boronat, M., Concepción, P., Corma, A., Renz, M., Valencia, S. Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies // *Journal of Catalysis*. — **2005**. — V. 234, № 1. P. 111-118.

57. Sushkevich, V.L., Ivanova, I.I., Yakimov, A.V. Revisiting Acidity of SnBEA Catalysts by Combined Application of FTIR Spectroscopy of Different Probe Molecules // *The Journal of Physical Chemistry C*. — **2017**. — V. 121, № 21. — P. 11437-11447.
58. Sushkevich, V.L., Ivanova, I.I., Taarning, E. Ethanol conversion into butadiene over Zr-containing molecular sieves doped with silver // *Green Chemistry*. — **2015**. — V. 17, № 4. — P. 2552-2559.
59. Suzuki, K., Noda, T., Katada, N., Niwa, M. IRMS-TPD of ammonia: Direct and individual measurement of Brønsted acidity in zeolites and its relationship with the catalytic cracking activity // *Journal of Catalysis*. — **2007**. — V. 250, № 1. — P. 151-160.
60. Lónyi, F., Valyon, J. On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2001**. — V. 47, № 2-3. — P. 293-301.
61. Roy, S., Bakhmutsky, K., Mahmoud, E., Lobo, R. F., Gorte, R. J. Probing Lewis acid sites in Sn-Beta zeolite // *ACS Catalysis*. — **2013**. — V. 3, № 4. — P. 573-580.
62. Chang, C.C., Cho, H.J., Yu, J., Gorte, R.J., Gulbinski, J., Dauenhauer, P. Fan, W. Lewis acid zeolites for tandem Diels–Alder cycloaddition and dehydration of biomass-derived dimethylfuran and ethylene to renewable p-xylene // *Green Chemistry*. — **2016**. — V. 18, № 5. — P. 1368-1376.
63. Hadjiivanov, K., Lavalley, J.C. FT–IR spectroscopic study of CO adsorption on monoclinic zirconia of different hydroxylation degrees // *Catalysis Communications*. — 2001. — V. 2, № 3-4. — P. 129-133.
64. Bensitel, M., Saur, O., Lavalley, J.C., Mabilon, G. Acidity of zirconium oxide and sulfated ZrO<sub>2</sub> samples // *Materials chemistry and physics*. — **1987**. — V. 17, № 3. — P. 249-258.
65. Komanoya, T., Nakajima, K., Kitano, M., Hara, M. Synergistic Catalysis by Lewis Acid and Base Sites on ZrO<sub>2</sub> for Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction // *The Journal of Physical Chemistry C*. — **2015**. — V. 119, № 47. — P. 26540-26546.

66. Blackwell, J.A., Carr, P.W. A chromatographic study of the Lewis acid-base chemistry of zirconia surfaces // *Journal of liquid chromatography*. — **1991**. — V. 14, № 15. — P. 2875-2889.
67. Wang, Z., Jiang, Y., Hunger, M., Baiker, A., Huang, J. Catalytic Performance of Brønsted and Lewis Acid Sites in Phenylglyoxal Conversion on Flame-Derived Silica–Zirconia // *ChemCatChem*. — **2014**. — V. 6, № 10. — P. 2970-2975.
68. Miller, J.B., Rankin, S.E., Ko, E.I. Strategies in controlling the homogeneity of zirconia-silica aerogels: effect of preparation on textural and catalytic properties // *Journal of Catalysis*. — 1994. — V. 148, № 2. — P. 673-682.
69. Anderson, J.A., Fergusson, C., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A. Influence of Si/Zr ratio on the formation of surface acidity in silica-zirconia aerogels // *Journal of Catalysis*. — **2000**. — V. 192, № 2. — P. 344-354
70. Arce-Ramos, J.M., Grabow, L.C., Handy, B.E., Cárdenas-Galindo, M.G. Nature of acid sites in silica-supported zirconium oxide: a combined experimental and periodic DFT study // *The Journal of Physical Chemistry C*. — **2015**. — V. 119, № 27. — P. 15150-15159.
71. Bosman, H. J. M., Pijpers, A. E, Jaspers, A.W.M.A. An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Acidity of SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides // *J. Catal.* — **1996**. — V. 161. — P. 551-559.
72. Thomas, C.L. Chemistry of cracking catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry*. — **1949**. — V. 41, № 11. — P. 2564-2573.
73. Boronat, M., Corma, A., Renz, M. Mechanism of the Meerwein–Ponndorf–Verley–Openauer (MPVO) redox equilibrium on Sn– and Zr– beta zeolite catalysts // *The journal of physical chemistry B*. — **2006**. — V. 110, № 42. — P. 21168-21174.
74. Bare, S.R., Kelly, S.D., Sinkler, W., Low, J.J., Modica, F.S., Valencia, S., Corma, A., Nemeth, L.T. Uniform catalytic site in Sn-β-Zeolite determined using x-ray absorption fine structure // *Journal of the American Chemical Society*. — **2005**. — V. 127, № 37. — P. 12924-12932.
75. Yang, G., Pidko, E.A., Hensen, E.J. Structure, stability, and Lewis acidity of mono and double Ti, Zr, and Sn framework substitutions in BEA zeolites: a periodic

- density functional theory study // *The Journal of Physical Chemistry C*. — **2013**. — V. 117, № 8. — P. 3976-3986.
76. Ramaswamy, V., Tripathi, B., Srinivas, D., Ramaswamy, A. V., Cattaneo, R., Prins, R. Structure and redox behavior of zirconium in microporous Zr-silicalites studied by EXAFS and ESR techniques // *Journal of Catalysis*. — **2001**. — 200, № 2. — P. 250-258.
77. Corma, A., Renz, M. A General Method for the Preparation of Ethers Using Water-Resistant Solid Lewis Acids // *Angewandte Chemie International Edition*. — **2007**. — V. 46, № 1-2. — P. 298-300.
78. Rakshe, B., Ramaswamy, V., Hegde, S.G., Vetrivel, R., Ramaswamy, A.V. Crystalline, microporous zirconium silicates with MFI structure // *Catalysis letters*. — **1997**. — V. 45, № 1-2. — P. 41-50.
79. Lewis, J.D., Van de Vyver, S., Crisci, A.J., Gunther, W.R., Michaelis, V.K., Griffin, R.G., Román-Leshkov, Y. A Continuous Flow Strategy for the Coupled Transfer Hydrogenation and Etherification of 5-(Hydroxymethyl) furfural using Lewis Acid Zeolites // *ChemSusChem*. — **2014**. — V. 7, № 8. — P. 2255-2265.
80. Bui, L., Luo, H., Gunther, W.R., Román-Leshkov, Y. Domino reaction catalyzed by zeolites with Brønsted and Lewis acid sites for the production of  $\gamma$ -valerolactone from furfural // *Angewandte Chemie*. — **2013**. — V. 125, № 31. — P. 8180-8183.
81. Pacheco, J.J., Labinger, J.A., Sessions, A.L., Davis, M.E. Route to renewable PET: reaction pathways and energetics of Diels–Alder and dehydrative aromatization reactions between ethylene and biomass-derived furans catalyzed by lewis acid molecular sieves // *ACS Catalysis*. — **2015**. — V. 5, № 10. — P. 5904-5913.
82. Lewis, J.D., Van de Vyver, S., Román-Leshkov, Y. Acid–base pairs in Lewis acidic zeolites promote direct aldol reactions by soft enolization // *Angewandte Chemie*. — **2015**. — V. 127, № 34. — P. 9973-9976.
83. Zhang, L., Xi, G., Chen, Z., Jiang, D., Yu, H., Wang, X. Highly selective conversion of glucose into furfural over modified zeolites // *Chemical engineering journal*. — **2017**. — V. 307. — P. 868-876.

84. Boronat, M., Corma, A., Renz, M., Viruela, P.M. Predicting the activity of single isolated Lewis acid sites in solid catalysts // *Chemistry—A European Journal*. — **2006**. — V. 12, № 27. — P. 7067-7077.
85. Gilkey, M.J., Xu, B. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading // *ACS Catalysis*. — **2016**. — V. 6, №3. — P. 1420-1436.
86. Luo, H.Y., Consoli, D.F., Gunther, W.R., Román-Leshkov, Y. Investigation of the reaction kinetics of isolated Lewis acid sites in Beta zeolites for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of methyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone // *Journal of Catalysis*. — **2014**. — V. 320. — P. 198-207.
87. Cohen, R., Graves, C.R., Nguyen, S.T., Martin, J.M., Ratner, M.A. The mechanism of aluminum-catalyzed Meerwein–Schmidt–Ponndorf–Verley reduction of carbonyls to alcohols // *Journal of the American Chemical Society*. — **2004**. — V. 126, № 45. — P. 14796-14803.
88. Palagin, D., Sushkevich, V.L., Ivanova, I.I. C–C Coupling Catalyzed by Zeolites: Is Enolization the Only Possible Pathway for Aldol Condensation? // *The Journal of Physical Chemistry C*. — **2016**. — V. 120, № 41. — P. 23566-23575.
89. Riisager, A., Fehrmann, R., Haumann, M., Gorle, B.S., Wasserscheid, P. Stability and kinetic studies of supported ionic liquid phase catalysts for hydroformylation of propene // *Industrial & engineering chemistry research*. — **2005**. — V. 44, № 26. — P. 9853-9859.
90. Bahrmann, H., Hahn, H.D., Mayer, D., Frey, G.D. 2-Ethylhexanol // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. — **2000**.
91. Yang, Y., Lin, F., Tran, H., Chin, Y.H. Butanal Condensation Chemistry Catalyzed by Brønsted Acid Sites on Polyoxometalate Clusters // *ChemCatChem*. — **2017**. — 9, № 2. — P. 287-299.
92. Sun, D., Moriya, S., Yamada, Y., Sato, S. Vapor-phase self-aldol condensation of butanal over Ag-modified TiO<sub>2</sub> // *Applied Catalysis A: General*. — **2016**. — V. 524. — P. 8-16.
93. Shen, W., Tompsett, G.A., Xing, R., Conner Jr, W.C., Huber, G.W. Vapor phase butanal self-condensation over unsupported and supported alkaline earth metal oxides. // *Journal of Catalysis*. — **2012**. — V. 286. — P. 248-259.

94. Boppana V.B., Hampton Jr. K.W., Liu Z., Sumner Jr. C.E., Tustin G.C., Steinmetz G.R., Steffey M.P. US Patent 2018/0022676 A1. — **2018**.
95. Ko, A.N., Hu, C.H., Yeh, Y.T. Highly selective Pd/KX catalysts for low-pressure one-step synthesis of 2-ethylhexanal from n-butyraldehyde and hydrogen // *Catalysis letters*. — **1998**. — V. 54, № 4. — P. 207-210.
96. Rymasa U., Hunger, M., Weitkamp, J. 23-P-23-Catalytic in-situ infrared spectroscopic study of n-butyraldehyde aldol condensation // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — **2001**. — V. 135. — P. 235.
97. Zhang, G., Hattori, H., Tanabe, K. Aldol addition of butyraldehyde over solid base catalysts // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — **1989**. — V. 62, № 6. — P. 2070-2072.
98. Lercher, J.A., Noller, H., Ritter, G. Acetone on magnesia. An infrared and temperature programmed desorption study // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*,. — **1981**. — V. 77, № 3. — P. 621-628.
99. Hanna, D.G., Shylesh, S., Li, Y.P., Krishna, S., Head-Gordon, M., Bell, A.T. Experimental and theoretical study of n-butanal self-condensation over Ti species supported on silica // *ACS Catalysis* — **2014**. — V. 4, № 9. — P. 2908-2916.
100. Tsuji, H., Yagi, F., Hattori, H., Kita, H. Self-condensation of n-butyraldehyde over solid base catalysts // *Journal of Catalysis*. — **1994**. — V.148, № 2. — P. 759-770.
101. Hattori, H. Heterogeneous basic catalysis // *Chemical Reviews*. — **1995**. — V. 95, № 3. — P. 537-558.
102. Kots, P.A., Sushkevich, V.L., Tyablikov, O.A., Ivanova, I.I. Synthesis of Zr-containing BEC-type germanosilicate with high Lewis acidity // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2017**. — V. 243. — P. 186-192.
103. Corma, A., Navarro, M.T., Rey, F., Rius, J., Valencia, S. Pure polymorph C of zeolite beta synthesized by using framework isomorphous substitution as a structure-directing mechanism // *Angewandte Chemie*. — **2001**. — V. 113, № 12. — P. 2337-2340.
104. Lippens, B.C., De Boer, J.H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method // *Journal of Catalysis*. — **1965**. — V. 4, № 3. — P. 319-323.

105. Karge, H.G., Boldingh, E.P. In-situ IR investigation of coke formation on dealuminated mordenite catalysts // *Catalysis Today*. — **1988**. — V. 3, № 1. — P. 53-63.
106. Rozenberg, K.A., Rastsvetaeva, R.K., Chukanov, N.V., Verin, I.A. Crystal structure of golyshevite // *Crystallography Reports*. — **2005**. — V. 50, № 4. — P. 539-543.
107. Madon, R.J., Boudart, M. Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. — **1982**. — V. 21, № 4. — P. 438-447.
108. Sagalovich, A.V., Klyachko-Gurvich, A.L. Comparison of the Activities of Catalysts for Heterogeneous Catalytic Reactions // *Russian Chemical Reviews*. — **1971**. — V. 40, № 7. — P. 581-593.
109. P.A. Kots, A.V. Zabilska, E.V. Khramov, Y.V. Grigoriev, Y.V. Zubavichus, Irina I. Ivanova. On the mechanism of Zr incorporation in the course of hydrothermal synthesis of zeolite BEA // *Inorganic Chemistry*. — **2018**. — V. 57, № 19 — P. 11978-11985.
110. Schneider, P. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited // *Applied Catalysis A: General*. — **1995**. — V. 129, № 2. — P. 157-165.
111. Jia, C., Massiani, P., Barthomeuf, D. Characterization by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopies of calcined beta zeolite // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. — **1993**. — V. 89, № 19. — P. 3659-3665.
112. Li, P., Chen, I.W., Penner-Hahn, J.E.. X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures // *Physical Review B*. — **1993**. — V. 48, № 14. — P. 10063- 10073.
113. Yoshiasa A., Nakatani T., Hiratoko T., Tobase T., Nakatsuka A., Okube M., Arima H., Sugiyama K. Temperature dependence of Zr and Ti K-edge XANES spectra for para- and ferro-electric perovskite-type  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  // *Journal of Physics: Conference Series. 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS16)*. — **2016**. — V. 712. — P. 012121.
114. Mountjoy, G., Pickup, D.M., Anderson, R., Wallidge, G.W., Holland, M.A., Newport, R.J., Smith, M.E. Changes in the Zr environment in zirconia-silica

- xerogels with composition and heat treatment as revealed by Zr K-edge XANES and EXAFS // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — **2000**. — V. 2, № 10. — P. 2455-2460.
115. Shah, K.K., Talukdar, A.K. A study on the synthesis, characterization and catalytic activity of ruthenium-substituted MFI (Mobil Five) zeolite // *Bulletin of Materials Science*. — **2017**. — V. 40, № 7. — P. 1301-1308.
116. Bare, S.R., Knop-Gericke, A., Teschner, D., Hävacker, M., Blume, R., Rocha, T., Schlögl, R., Chan, A.S., Blackwell, N., Charochak, M.E., ter Veen, R., Surface analysis of zeolites: An XPS, variable kinetic energy XPS, and low energy ion scattering study // *Surface Science*. — **2016**. — V. 648. — P. 376-382.
117. Hadjiivanov, K.I., Vayssilov, G.N. CO as a probe molecule in the characterization of oxide surfaces and zeolites // *Adv. Catal.* — **2002**. — V. 47. — P. 307-511.
118. Trucks, G.W., Raghavachari, K., Higashi, G.S., Chabal, Y.J. Mechanism of HF etching of silicon surfaces: A theoretical understanding of hydrogen passivation // *Physical Review Letters*. — **1990**. — V. 65, № 4. — P. 504-507.
119. Denkwicz, R.P., TenHuisen, K.S., Adair, J.H. Hydrothermal crystallization kinetics of m-ZrO<sub>2</sub> and t-ZrO<sub>2</sub> // *Journal of Materials Research*. — **1990**. — V. 5, № 11. — P. 2698-2705.
120. Morey, G.W., Fournier, R.O., Rowe, J.J. The solubility of amorphous silica at 25 C // *Journal of Geophysical Research*. — **1964**. — V. 69, № 10. — P. 1995-2002.
121. Johnson, J.S., Kraus, K.A. Hydrolytic Behavior of Metal Ions. VI. Ultracentrifugation of Zirconium (IV) and Hafnium (IV); Effect of Acidity on the Degree of Polymerization. // *Journal of the American Chemical Society*. — **1956**. — V. 78, № 16. — P. 3937-3943.
122. Singhal, A., Toth, L.M., Lin, J.S., Affholter, K. Zirconium (IV) tetramer/octamer hydrolysis equilibrium in aqueous hydrochloric acid solution // *Journal of the American Chemical Society*. — **1996**. — V. 118, № 46. — P. 11529-11534.
123. Ko, A. N., Wojciechowski, B. W. Catalytic isomerization of 1-hexene on zeolite // *Int. J. Chem. Kinet.* — **1983**. — V. 15. — P. 1249-1274

124. Коц П.А., Иванова И.И. Механизмы формирования и каталитического действия Льюисовских кислотных центров металлзамещённых цеолитов // *сборник тезисов докладов VIII Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы»*. — Уфа, Россия. — 18-20 июня **2018**. — С. 34-35.
125. Guth, J.L., Kessler, H., Wey, R. New route to pentasil-type zeolites using a non alkaline medium in the presence of fluoride ions // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — **1986**. — V. 28. — P. 121-128.
126. Mintova, S., Valtchev, V., Onfroy, T., Marichal, C., Knözinger, H., Bein, T. Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals // *Microporous and mesoporous materials*. — **2006**. — V. 90, № 1-3. — P. 237-245.
127. Gabriels D., Hernández W.Y., Sels B., Van Der Voort P., Verberckmoes A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. — *Catal. Sci. Technol.* — **2015**. — V. 5. — P. 3876-3902.
128. Herrmann, S., Iglesia, E. Elementary steps in acetone condensation reactions catalyzed by aluminosilicates with diverse void structures // *Journal of Catalysis*. — **2017**. — V. 346. — P. 134-153.
129. Lietti, L., Forzatti, P., Tronconi, E., Pasquon, I. Temperature-programmed reaction of C<sub>4</sub> oxygenates on unpromoted and K-promoted ZnCr oxide in relation to the mechanism of the higher alcohol synthesis // *Journal of Catalysis*. — **1990**. — V. 126, № 2. — P. 401-420.
130. Ho, C.R., Shylesh, S., Bell, A.T. Mechanism and kinetics of ethanol coupling to butanol over hydroxyapatite // *ACS Catalysis*. — **2016**. — V. 6, № 2. — P. 939-948.
131. Kots P.A., Zabilskaya A.V., Ivanova I.I. Self-aldolization of n-butanal over ZrBEA zeolites // *13th European Congress on Catalysis (Europacat 2017) Book of Abstracts*. — Florence, Italy. —**2017**. — P. 321-322.
132. Kots P.A., Zabilskaya A.V., Ivanova I.I. Mechanistic Insights in Aldol Condensation of n-Butanal over ZrBEA Catalyst // // The X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (MCR-X) Book of Abstracts. — Svetlogorsk, Russia. — 2-6 October 2016. — P. 183.

133. Frankiss, S.G., Kynaston, W. The vibrational spectra of propanal, 1-deuteropropanal and 2, 2-dideuteropropanal // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. — **1972**. — V. 28, № 11. — P. 2149-2161.
134. Guirgis, G.A., Drew, B.R., Gounev, T.K., Durig, J.R. Conformational stability and vibrational assignment of propanal // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — **1998**. — V. 54, № 1. — P. 123-143.
135. Yagi, F., Tsuji, H., Hattori, H. IR and TPD (temperature-programmed desorption) studies of carbon dioxide on basic site active for 1-butene isomerization on alkali-added zeolite X // *Microporous materials*. — **1997**. — V. 9, № 5-6. — P. 237-245.
136. Kustov, L.M., Borovkov, V.Y., Kazansky, V.B. Study of ethylene oligomerization on Bronsted and Lewis acidic sites of zeolites using diffuse reflectance IR spectroscopy // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — **1984**. — V. 18. — P. 241-247.
137. Corma, A., Fornés, V., Forni, L., Marquez, F., Martinez-Triguero, J., Moscotti, D. 2, 6-Di-tert-butyl-pyridine as a probe molecule to measure external acidity of zeolites // *Journal of Catalysis*. — **1998**. — V. 179, № 2. — P. 451-458.
138. Meot-Ner, M., Sieck, L.W. The ionic hydrogen bond. 1. Sterically hindered bonds. Solvation and clustering of protonated amines and pyridines // *Journal of the American Chemical Society*. — **1983**. — V. 105, № 10. — P. 2956-2961.
139. Farneth, W.E., Gorte, R.J. Methods for characterizing zeolite acidity // *Chemical reviews*. — **1995**. — V. 95, № 3. — P. 615-635.
140. Penzien, J., Abraham, A., van Bokhoven, J.A., Jentys, A., Müller, T.E., Sievers, C., Lercher, J.A. Generation and characterization of well-defined Zn<sup>2+</sup> Lewis acid sites in ion exchanged zeolite BEA // *The Journal of Physical Chemistry B*. — **2004**. — V. 108, № 13. — P. 4116-4126.
141. Parry, E.P. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity // *Journal of Catalysis*. — **1963**. — V. 2, № 5. P. 371-379.
142. Guida, A., Lhouty, M.H., Tichit, D., Figueras, F., Geneste, P. Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular

- condensation of acetylacetone and synthesis of chalcone // *Applied Catalysis A: General*. — **1997**. — V. 164, № 1-2. — P. 251-264.
143. Baertsch, C.D., Soled, S.L., Iglesia, E. Isotopic and chemical titration of acid sites in tungsten oxide domains supported on zirconia // *The Journal of Physical Chemistry B*. — **2001**. — V. 105, № 7. — P. 1320-1330.
144. И.И. Иванова, П.А. Коц. Способ получения 2-этилгексеналя // Патент РФ на изобретение № 2649577. — **2018**.
145. Boudart, M., Djéga-Mariadassou, G. Kinetics of heterogeneous catalytic reactions // *Princeton University Press*. — **2014**. — V. 767. — P. 38-72.

*Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю проф. д.х.н. И.И. Ивановой и коллегам, активно помогавшим в работе над диссертацией: к.ф.-м.н. Ю.В. Григорьеву, д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичусу, к.х.н. В.Л. Сушкевичу, к.х.н. О.А. Тябликову, к.х.н. Е.В. Храмову и д.ф.-м.н. В.В. Чернышеву.*

*Автор благодарит коллектив лаборатории кинетики и катализа Химического факультета МГУ за помощь при работе.*

*Диссертационная работа выполнена при поддержке РНФ (грант 14-23-00094), РФФИ (грант мол\_a № 18-33-01011\18) и компании Haldor Topsøe A/S.*