

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Сашкина Ксения Александровна

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ЦЕОЛИТОВ И SiO_2 С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ ПОР

02.00.15. – «Кинетика и катализ»

Научный руководитель
кандидат химических наук
Пархомчук Екатерина Васильевна

Новосибирск – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Роль структуры и текстуры в каталитических реакциях на цеолитах	9
1.1.1. Структура цеолитов.....	9
1.1.2. Диффузия в цеолитах	10
1.2. Дизайн иерархических цеолитов.....	22
1.2.1. Механизм кристаллизации силикалата-1.....	22
1.2.2. Влияние условий синтеза на размер и морфологию кристаллов цеолитов ...	28
1.2.3. Методы синтеза иерархических цеолитов	33
1.3. Особенности применения физико-химических методов для исследования свойств иерархических цеолитов	39
1.3.1. Кристаллическая структура.....	40
1.3.2. Текстурные характеристики	41
1.3.3. Состояние активных центров	45
1.4. Заключение	46
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	47
2.1. Реактивы.....	47
2.2. Получение полистирольного латекса	47
2.3. Приготовление цеолитных материалов.....	48
2.4. Приборы.....	54
2.5. Методы химического анализа.....	56
2.5.1. Определение концентрации пероксида водорода в растворе	56
2.5.2. Определение концентрации общего растворенного углерода в воде	57
2.5.3. Жидкостная хроматография	57
2.6. Каталитические и адсорбционные испытания.....	58
2.6.1. Каталитическое разложение пероксида водорода.....	58
2.6.2. Адсорбционные испытания	58
2.6.3. Каталитическое окисление органических веществ пероксидом водорода	59
2.6.4. Удаление радиокобальта из растворов.....	59
ГЛАВА 3. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННОЙ ТЕКСТУРОЙ И ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ.....	60
3.1. Влияние условий синтеза на размер и морфологию кристаллов.....	60
3.2. Влияние способа сборки нанокристаллов на текстурные	71
характеристики иерархических цеолитов.....	71
3.3. Влияние условий темплатного синтеза на кристалличность и текстуру макропористых цеолитных материалов.....	77
3.4. Стабильность текстуры и структуры катализаторов.....	82

ГЛАВА 4. АДсорбЦИОННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	85
ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	85
4.1. Адсорбционные свойства	85
4.2. Взаимосвязь кристалличности и состояния	88
активного компонента катализатора	88
4.3. Влияние кислотной активации на структурные свойства образцов Fe- силикалита	90
4.4. Влияние состояния железа и текстуры Fe-силикалита на активность и стабильность катализатора в разложении пероксида водорода и полном окислении органических веществ	93
4.5. Удаление радиокобальта из хелатов с ЭДТА	106
ВЫВОДЫ	109
БЛАГОДАРНОСТИ	110
ЛИТЕРАТУРА	111

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

EtOH	— этанол
MFI	— структурный тип цеолита, к которому относится ZSM-5
Na ₂ ЭДТА	— этилендиаминтетраацетат натрия
ZSM-5	— Zeolite Socony Mobil – 5 (структура цеолита)
ЖРО	— жидкие радиоактивные отходы
ТПА	— тетрапропиламмоний
ОРУ	— общий растворенный углерод
ПС	— полистирол/полистирольный
ПЭМ	— просвечивающая электронная микроскопия
РФА	— рентгенофазовый анализ
СЭМ	— сканирующая электронная микроскопия
ТБАОН	— тетрабутиламмония гидроксид
ТПАОН	— тетрапропиламмония гидроксид
ТПД NH ₃	— термопрограммируемая десорбция аммиака
ТПД NH ₃	— термопрограммируемая десорбция аммиака
ТРО	— твердые радиоактивные отходы
ТЭАОН	— тетраэтиламмония гидроксид
ТРО	— твердые радиоактивные отходы
ЭДТА	— этилендиаминтетраацетат
ЭСДО	— электронная спектроскопия диффузного отражения

ВВЕДЕНИЕ

Каталитические и сорбционные процессы с участием крупных молекул, такие как переработка природного сырья, тонкий органический синтез, разделение сложных смесей требуют создания носителей и катализаторов с контролируемой иерархией пор во всем диапазоне размеров от микро- до макропор, позволяющей улучшить транспорт молекул и повысить эффективность использования поверхности катализаторов и сорбентов. Проблема диффузионных ограничений особенно актуальна для катализаторов на основе цеолитов, широко применяемых в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Цеолиты обладают большой удельной поверхностью (350–450 м²/г) вследствие наличия упорядоченных микропор молекулярного размера, однако большая часть активных центров, расположенных внутри микропор, оказывается недоступной для крупных молекул.

Для решения проблемы эффективного использования поверхности цеолитных адсорбентов и катализаторов в процессах с участием крупных молекул необходимо внедрение дополнительной транспортной системы пор в структуру материалов, обеспечивающее сохранение кристаллической структуры. Существует два принципиально разных подхода к синтезу *иерархических цеолитов*, содержащих помимо микропор дополнительные поры большего размера: *top-down* – создание иерархической пористости путем частичной деструкции либо перестройки решетки кристаллов цеолита и *bottom-up* – формирование дополнительных пор непосредственно во время кристаллизации цеолита. Преимуществом *bottom-up* подхода является возможность целенаправленного дизайна иерархических цеолитов с высокой кристаллическостью и требуемыми текстурными характеристиками – объемом и распределением пор по размерам, удельной поверхностью и поверхностью мезопор. В большинстве случаев применение *bottom-up* подхода основывается на использовании темплатов – добавок, которые формируют систему мезо/макропор, а затем удаляются с помощью прокаливания либо экстракции. Подход *bottom-up* можно разделить на два направления: внедрение мезопор в структуру крупных кристаллов на стадии гидротермального синтеза и формирование мезо/макропористости путем структурирования нанопластин либо нанокристаллов цеолитов, которое может осуществляться и без использования темплатов.

Целью настоящей работы являлась разработка научных основ приготовления цеолитов с иерархической системой пор.

Задачи работы состояли в следующем:

1. Изучение влияния условий синтеза цеолита ZSM-5 и Fe-силикалита на размер и морфологию кристаллов.
2. Синтез иерархических цеолитов ZSM-5, β и Fe-силикалита методом структурирования нанокристаллов и темплатным методом с применением полистирольных микросфер.
3. Исследование влияния текстурных и структурных свойств образцов на состояние каталитически активного компонента с использованием методов РФА, низкотемпературной адсорбции N_2 и Ar, ПЭМ, СЭМ, ТПД NH_3 и ЭСДО.
4. Исследование активности и стабильности образцов иерархического Fe-силикалита в реакциях жидкофазного полного окисления фенола, Na_2 ЭДТА, клацида и лигнина пероксидом водорода.

Научная новизна

Разработаны методы синтеза цеолитов ZSM-5, β и Fe-силикалита-1 с требуемым размером в диапазоне от 30 до 5000 нм и морфологией частиц. Впервые разработаны методы синтеза образцов иерархического Fe-силикалита-1, в том числе с использованием полистирольных микросфер в качестве удаляемых темплатов, с высокой кристалличностью и контролируемыми текстурными характеристиками. Изучено влияние кристалличности Fe-содержащих силикатных образцов на состояние активных центров, а также активность и стабильность катализаторов в реакции Фентона. Исследовано влияние текстурных характеристик образцов Fe-силикалита-1 на эффективность полного окисления органических веществ различного размера пероксидом водорода. Впервые предложен метод обезвреживания жидких радиоактивных отходов атомных электростанций путем выделения радионуклидов из прочных комплексов с органическими кислотами с помощью низкотемпературного каталитического окисления комплексонов пероксидом водорода.

Апробация работы

Макропористые катализаторы, содержащие цеолиты ZSM-5, были испытаны в процессе переработки тяжелых нефтяных фракций, получены патенты № 2506997 (приоритет изобретения – 27.08.2012, дата публикации – 20.02.2014), № 2527573 (приоритет изобретения – 05.06.2013, дата публикации – 10.09.2014) и № 2530000 (приоритет изобретения – 01.07.2013, дата публикации – 10.10.2014).

Катализаторы на основе Fe-силикалита-1 испытаны в процессе пробоподготовки биоорганических образцов для анализа на ускорительном масс-спектрометре, получены патенты № 2560066 (приоритет изобретения – 29.05.2014, дата публикации –

20.08.2015) и № 2574738 (приоритет изобретения – 19.05.2014, дата публикации – 10.02.2016).

Катализаторы на основе Fe-силикалита-1 испытаны в процессе удаления радиокобальта, получен патент № 2570510 (приоритет изобретения – 30 апреля 2014 г, дата публикации – 10 ноября 2015).

В партнерстве с АО «Газпромнефть», катализаторы, содержащие нанокристаллы цеолита β, были испытаны в процессе гидрооблагораживания дизельных дистиллятов, подана заявка на патент № 2015152598 с приоритетом – 09.12.2015.

Полимерные пленки для солнечных батарей приготовлены с применением наноцеолитов в качестве темплатов, подана заявка на патент № 2016109723 с приоритетом 17.03.2016.

Основные результаты работы были представлены на всероссийской научной школе-конференции «Химия под знаком "Сигма"» (Омск, Россия, 2012), международной молодежной конференции «Функциональные материалы в катализе и энергетике» (Новосибирск, Россия, 2012), II всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, Россия, 2012), 17-й международной цеолитной конференции (Москва, Россия, 2013), пятом международном симпозиуме по передовым микро- и мезопористым материалам (Золотые пески, Болгария, 2013) (II приз за лучшую постерную презентацию), школе-конференции молодых ученых, посвященной памяти профессора С. В. Земскова «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, Россия, 2013), всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, Россия, 2014), 6-й конференции федерации европейских цеолитных ассоциаций «Пористые системы: новых материалов к решениям устойчивого развития» (Лейпциг, Германия, 2014), 7-ой всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Москва, Россия, 2015), XII европейском конгрессе по катализу «Катализ: балансировка использования ископаемых и возобновляемых ресурсов» (Казань, Россия, 2015), международном симпозиуме по цеолитам и микропористым кристаллам (Саппоро, Япония, 2015), ежегодном конкурсе научно-исследовательских работ Института катализа им. Борескова СО РАН (2016).

Публикации

Основной материал работы изложен в одном учебном пособии, 9 статьях в рецензируемых научных журналах, 6 российских патентах и 23 тезисах докладов.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. В первой главе проведен обзор литературных данных по роли текстуры в каталитических реакциях на цеолитах, дизайну иерархических цеолитов и особенностям применения физико-химических методов для исследования иерархических цеолитов. Во второй главе описаны методы приготовления цеолитов, химического анализа реакционной смеси и проведения каталитических и адсорбционных экспериментов. В третьей главе представлены научные основы приготовления цеолитных материалов с заданной текстурой и фазовым составом. Четвертая глава посвящена изучению состояния железосодержащих центров, активности и стабильности образцов иерархического Fe-силикалита-1 в разложении пероксида водорода и полном окислении органических веществ разного размера.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. РОЛЬ СТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ НА ЦЕОЛИТАХ

1.1.1. Структура цеолитов

Цеолиты – уникальный класс кристаллических алюмосиликатов, имеющих большую площадь поверхности (350–450 м²/г) вследствие упорядоченных микропор молекулярного размера (0,25–1 нм) [1]. Основной структуры цеолитов является тетраэдр TO_4 , где Т – атом Si или Al. Соединение тетраэдров через атомы кислорода образует вторичные структуры: различные кольца, призмы и более сложные многогранники, которые объединяясь, формируют систему полостей и каналов цеолитов. Существует широкий класс цеолитоподобных структур, в которых алюминий и/или кремний замещены на железо, бор, галлий, титан, германий, фосфор и т. д. [2]. В настоящее время известно более 200 различных структурных типов цеолитов [3], большая часть которых синтезирована искусственным путем.

В рамках данной работы изучались цеолитные материалы со структурным типом MFI. Основные фрагменты данной структуры и кольца, формирующие каналы, представлены на Рис. 1. Структура типа MFI представляет собой трехмерный пористый каркас, состоящий из прямых каналов, сечение которых представляет собой круглое десятичленное кольцо диаметром 0,55 нм, и связывающих их зигзагообразных – эллиптических.

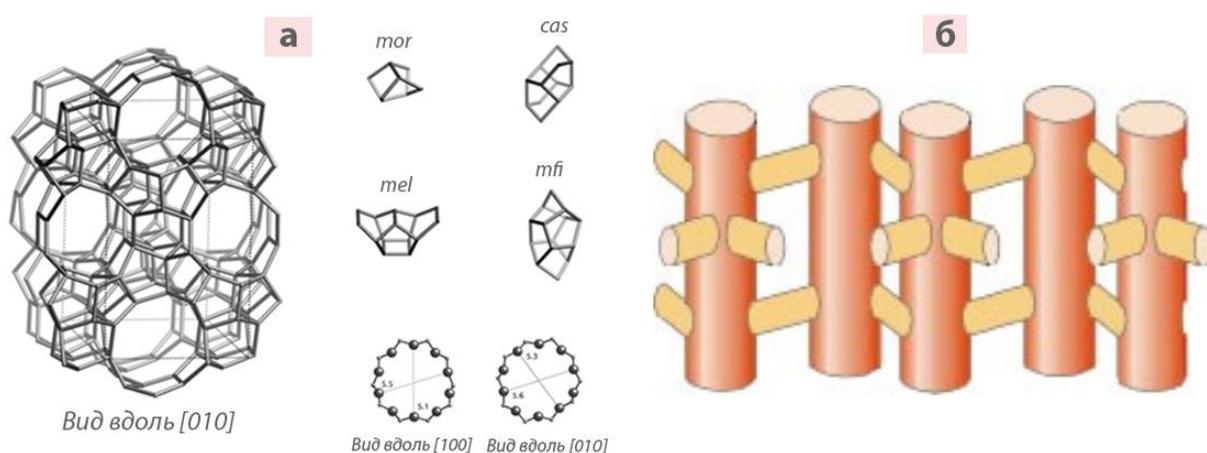


Рис. 1. а) Структура MFI, основные фрагменты и кольца, образующие каналы [3].

б) Схематическое изображение каналов в цеолите типа MFI [4].

1.1.2. Диффузия в цеолитах

Внутренняя диффузия в кристаллах цеолита хорошо описывается с помощью классического подхода [5], разработанного Тиле в 1939 году [6]. Простая модель, подходящая для описания диффузии в кристалле цеолита MFI – пластина, пронизанная параллельными цилиндрическими порами (Рис. 2 а). Поскольку распределение концентраций от поверхности к центру пор в нашем случае будет одинаковым, то для описания процесса диффузии в модельном кристалле достаточно рассмотреть одну цилиндрическую пору радиусом r , длиной $2L$ (Рис. 2 б). Выведем закон, по которому изменяется концентрация реагента A внутри поры при протекании реакции первого порядка $A \xrightarrow{k} P$ в предположении, что реакция проходит в стационарном режиме при постоянной температуре. Вывод основан на работе Левеншпиля [7], который рассмотрел процесс диффузии в закрытой цилиндрической поре.

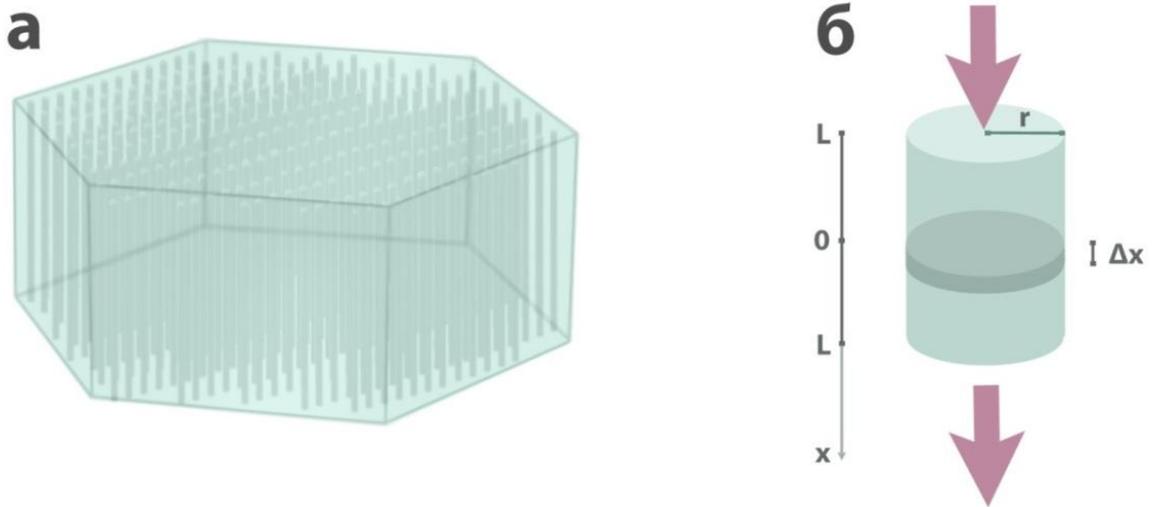


Рис. 2. Модель кристалла цеолита: пластина, пронизанная параллельными цилиндрическими порами, расположенными перпендикулярно плоскости пластины (а), изображение цилиндрической поры (б).

Запишем уравнение материального баланса по компоненту A в малом участке цилиндрической поры высотой Δx при стационарном состоянии системы:

$$\frac{dN_a}{dt} = W_+ - W_- - W_R = 0,$$

где W_+ – скорость подвода вещества A , W_- – скорость отвода вещества A , W_R – скорость превращения A на поверхности участка поры $2\pi r \Delta x$.

Скорость подвода и отвода вещества A есть плотность потока A через сечение поры:

$$W_+ = -D \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{\text{вход}} \pi r^2, W_- = -D \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{\text{выход}} \pi r^2$$

где D – эффективный коэффициент диффузии вещества A , $\left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{\text{ВХОД}}$, $\left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{\text{ВЫХОД}}$ – градиенты концентрации вещества A на входе и на выходе участка поры высотой Δx , πr^2 – площадь сечения поры.

$$W_R = k_S C_A (2\pi r \Delta x),$$

где k_S – константа скорости реакции $A \xrightarrow{k} P$ на поверхности поры площадью $2\pi r \Delta x$, C_A – концентрация вещества A . k связана с k_S как $kV = k_S S$, $k = \frac{S}{V} k_S = \frac{2\pi r 2L}{\pi r^2 2L} k_S = \frac{2k_S}{r}$,
 $[k] = \frac{1}{c}$, $[k_S] = \frac{\text{см}}{c}$.

Таким образом, уравнение материального баланса по компоненту A при стационарном состоянии системы:

$$-D \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{\text{ВХОД}} \pi r^2 + D \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{\text{ВЫХОД}} \pi r^2 - k_S C_A (2\pi r \Delta x) = 0;$$

Приведем выражение к виду:

$$\frac{D \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{\text{ВЫХОД}} - D \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{\text{ВХОД}}}{\Delta x} - \frac{2k_S C_A}{r} = 0,$$

и возьмем предел при $\Delta x \rightarrow 0$, $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{\text{ВЫХОД}} - \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{\text{ВХОД}}}{\Delta x}$ есть производная функции $\frac{\partial C_A}{\partial x}$, а значит

$$D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{2k_S C_A}{r} = 0; .$$

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{k}{D} C_A = 0$$

Общее решение данного дифференциального уравнения второго порядка следующее:

$$C_A = P_1 \exp^{nx} + P_2 \exp^{-nx}, \text{ где } n = \sqrt{\frac{k}{D}}$$

Найдем константы P_1 и P_2 из краевых условий: на входе в пору $x = L$, $C_A = C_{A_S}$, в центре поры $x = 0$, а концентрация вещества A достигает минимума $\frac{dC_A}{dx} = 0$.

$$P_1 = P_2 = \frac{C_{A_S}}{\exp^{nL} + \exp^{-nL}},$$

где константа $nL = L \sqrt{\frac{k}{D}}$ обычно обозначается, как ψ и называется модулем Тиле, по смыслу ψ^2 равен отношению характерного времени диффузии к характерному времени реакции. ψ – удобный параметр для оценки области протекания процесса: при $\psi < 0,1$

процесс проходит в кинетической области, при $0,1 < \psi < 5$ – в переходной и при $\psi > 5$ – в диффузионной.

Таким образом, концентрация вещества A внутри пластины будет изменяться по закону:

$$\frac{C_A}{C_{A_s}} = \frac{\exp\psi \frac{x}{L} + \exp^{-\psi \frac{x}{L}}}{\exp\psi + \exp^{-\psi}} = \frac{\text{ch}\left(\psi \frac{x}{L}\right)}{\text{ch}\psi}$$

Типичные профили концентраций внутри пластины для процессов, протекающих в кинетической ($\psi = 0,1$), переходной ($\psi = 1$) и диффузионной областях ($\psi = 10$) представлены на Рис. 3 а. Наблюдаемая скорость реакции r_a в нашем случае:

$$r_a = \int_0^L k C_A \left(\frac{x}{L}\right) d\frac{x}{L};$$

$$r_a = \frac{C_{A_s} k}{\psi} \left(\frac{\exp\psi \frac{x}{L} - \exp^{-\psi \frac{x}{L}}}{\exp\psi \frac{x}{L} + \exp^{-\psi \frac{x}{L}}} \right) = \frac{C_{A_s} k}{\psi} \text{th}\left(\psi \frac{x}{L}\right) \Big|_0^L$$

Тогда степень использования кристалла будет:

$$\eta = \frac{r_a}{r} = \frac{\text{th}(\psi)}{\psi}$$

Взаимосвязь степени использования катализатора и модуля Тиле показана на Рис. 3 б.

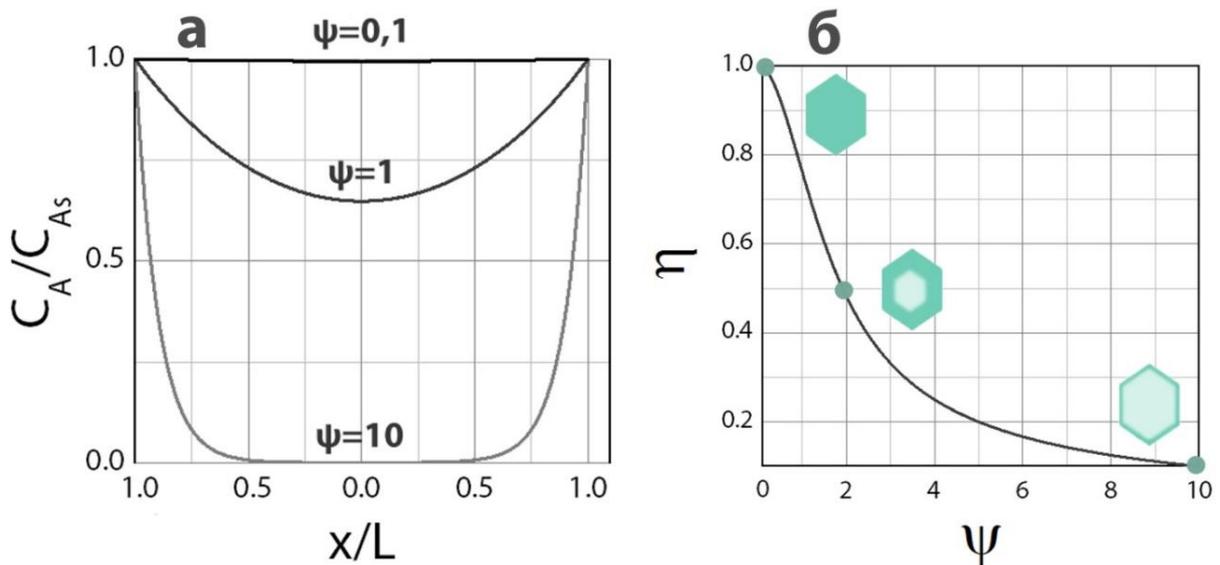


Рис. 3. Типичные профили концентраций внутри пластины для процессов, протекающих в кинетической ($\psi = 0,1$), переходной ($\psi = 1$) и диффузионной областях (а). Взаимосвязь степени использования катализатора от модуля Тиле (б). Зависимости построены в приближении: стационарное протекание реакции и диффузии, реакция – первого порядка, геометрия кристалла – пластина, постоянная температура.

Диффузионные ограничения из-за медленного транспорта и недоступности активных центров внутри микропор цеолитов приводят к низкой степени использования классических цеолитов с размером кристаллов > 1 мкм, что ограничивает возможности их применения в ряде реакций, например, в крекинге, окислении, (гидро)изомеризации, алкилировании и этерификации [5]. Следует заметить, что существуют исключения, например, синтез пара-ксилола из толуола [8,9], для которых предпочтительно проведение реакции в диффузионном режиме, что способствует увеличению селективности, обусловленной геометрией пор цеолитного катализатора [10].

Для увеличения степени использования цеолитов существует два основных подхода: уменьшение диффузионного пути (L) за счет уменьшения размера кристаллов и увеличение эффективного коэффициента диффузии (D) путем внедрения дополнительных мезопор в структуру кристаллов. В последние 15–20 лет активно развиваются методы синтеза цеолитов, основанные на указанных подходах – по данным Scopus с 1995 года наблюдается рост количества публикаций по запросам «иерархические цеолиты», «мезопористые цеолиты» и «нанокристаллы цеолитов» (Рис. 4). Иерархические цеолиты – это цеолиты, которые помимо микропор содержат дополнительные поры большего размера. «Мезопористые» цеолиты, имеющие систему микропор, пронизаны транспортными мезопорами.

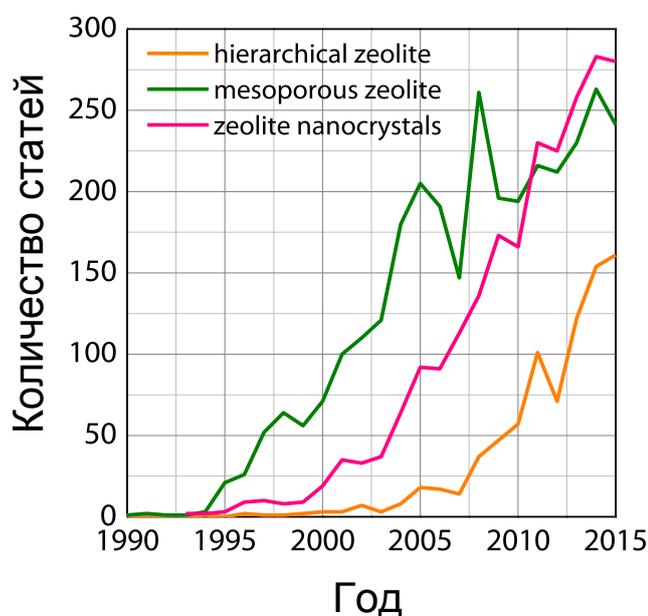
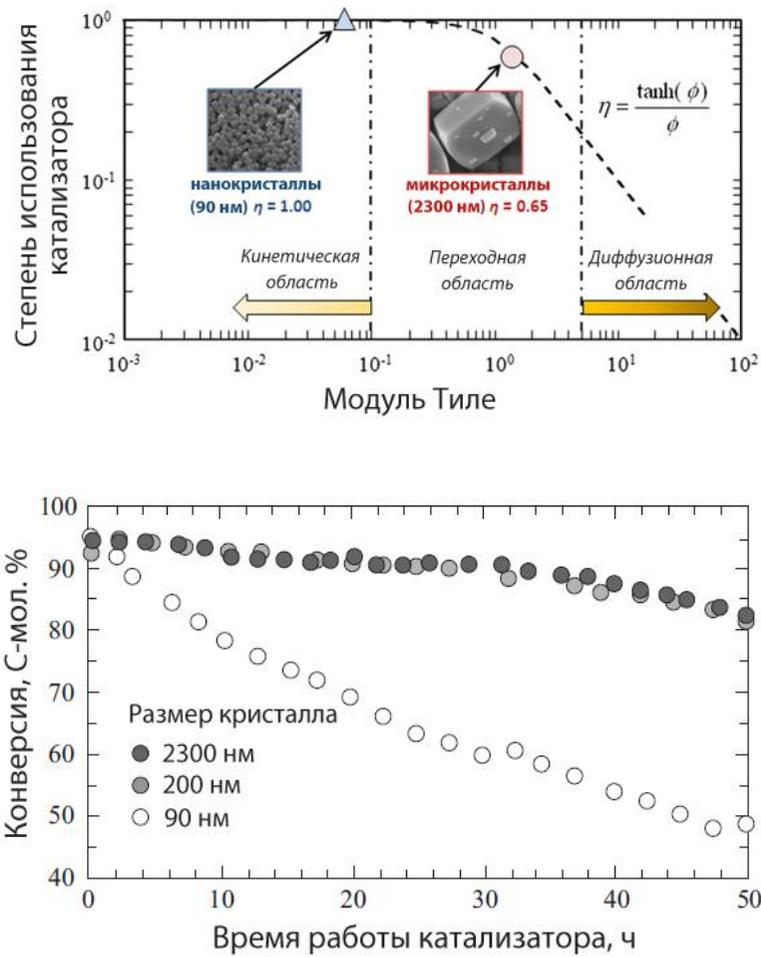
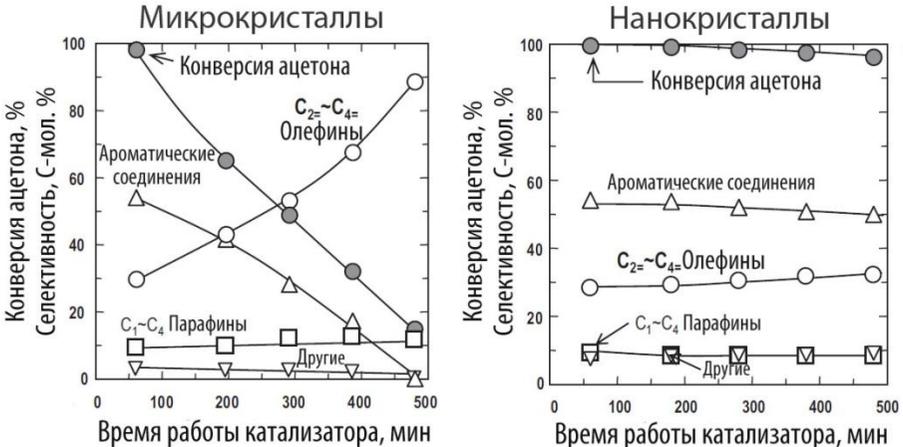


Рис. 4. Рост числа публикаций по запросам «иерархические цеолиты», «мезопористые цеолиты» и «нанокристаллы цеолитов» за 1990–2015 гг. по данным Scopus.

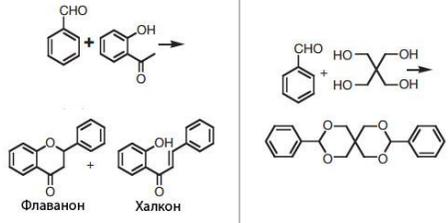
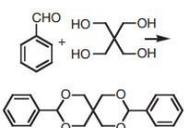
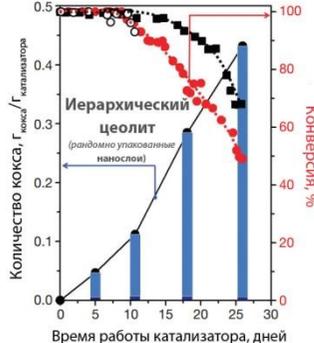
Таблица 1. иллюстрирует примеры разнообразных процессов, в которых иерархические цеолиты оказались значительно активнее и стабильнее классических микропористых катализаторов. Следует заметить, что кислотность, влияющая на активность цеолитов в ряде реакций, в разной степени отличается для наноцеолитов/иерархических цеолитов и сравнительных крупных кристаллов (см. главы 1.2.3, 1.3.3), что необходимо учитывать при разработке катализаторов на основе иерархических цеолитов [11]. Другим важным фактором, влияющим на каталитические свойства иерархических цеолитов, является связность мезо/макропор, обеспечивающая эффективный массоперенос в порах катализатора. Например, стабильность иерархических цеолитов MFI в процессе превращения метанола в углеводороды значительно увеличивается с ростом связности пор [12].

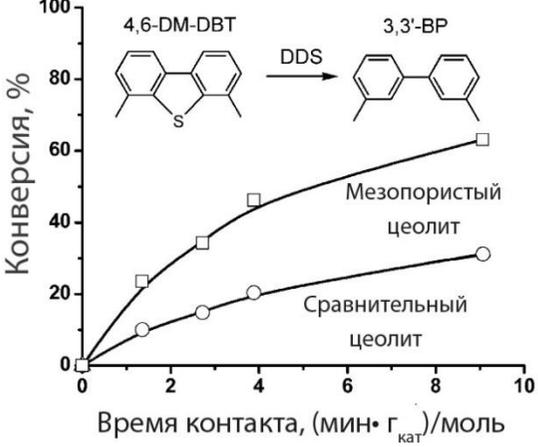
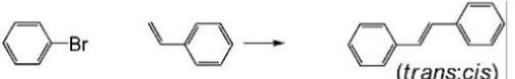
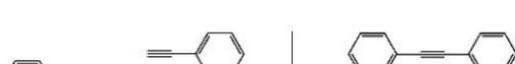
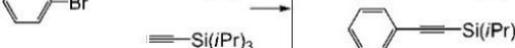
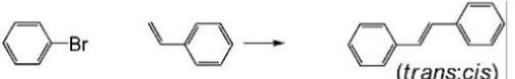
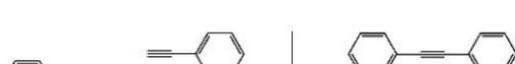
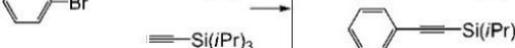
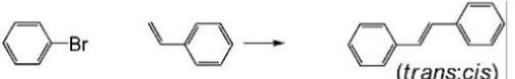
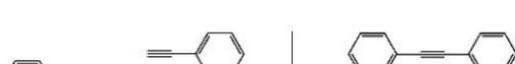
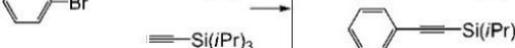
Таблица 1. Сравнение каталитической активности и стабильности классических и иерархических цеолитных катализаторов.

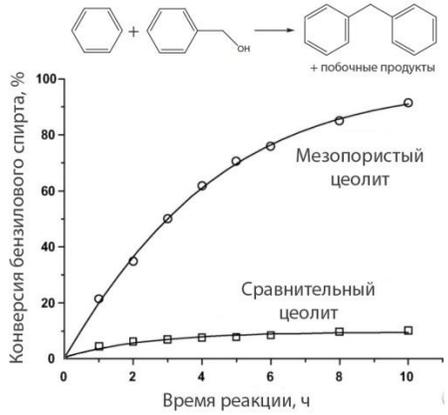
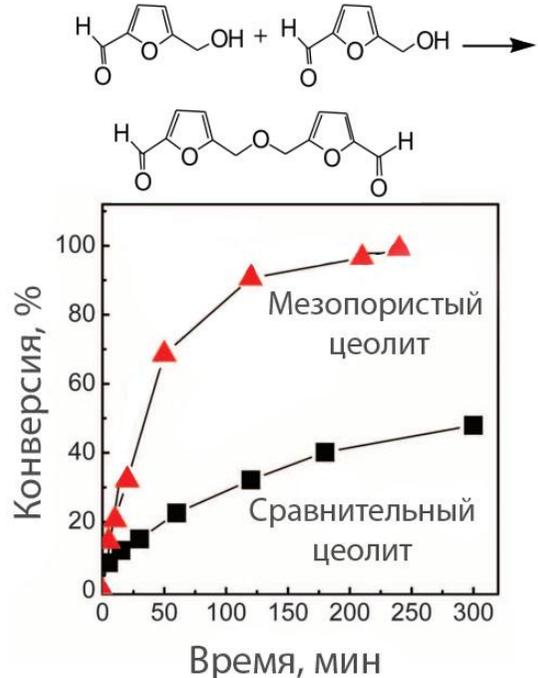
Реакция/ цеолит	Основные результаты			Ссылка/ год/ количество цитирований	
Подход I (уменьшение диффузионного пути) – уменьшение размера кристаллов					
Крекинг n-гексана/ ZSM-5	Размер кристаллов, нм	Si/Al	$S_{БЭТ}, м^2/г$ $S_{внешняя}, м^2/г$		[13] 2012 30
	90	192	397 43		
	200	180	365 34		
2300	158	402 6			

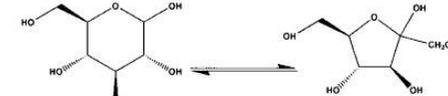
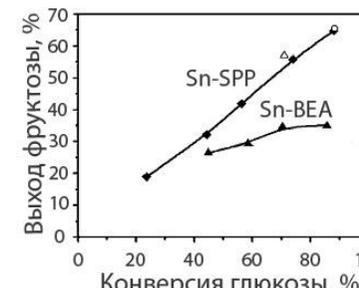
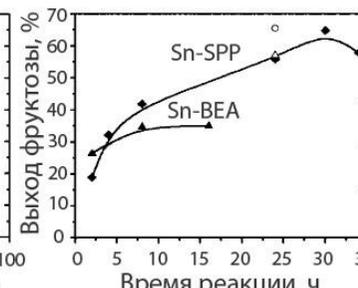
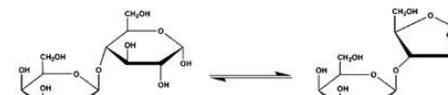
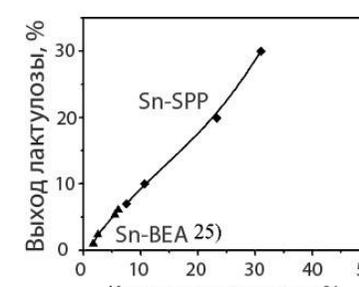
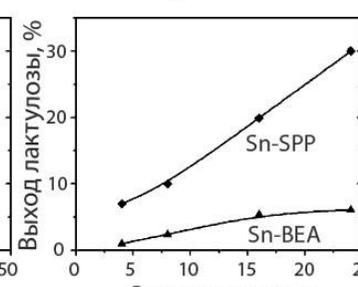
Реакция/ цеолит	Основные результаты				Ссылка/ год/ число цитирований
Синтез легких олефинов C ₂ -C ₄ из ацетона/ ZSM-5	Размер кристаллов, нм	Si/Al	S _{БЭГ} , м ² /г S _{внешняя} , м ² /г V _{микропор} , см ³ /г		
	30-40	80	370 78,2 0,13		
	2000	80	370 12,6 0,17		
Селективное жидкофазное окисление фенола пероксидом водорода/ TS-1, Ti/Si=0,03	Размер кристаллов, нм	S _{БЭГ} , м ² /г S _{внешняя} , м ² /г	Конверсия фенола, %	Конверсия H ₂ O ₂ , %	[15] 2001 95
	100	442 82	29	100	
	4500×1000×300	422 5	6	18	

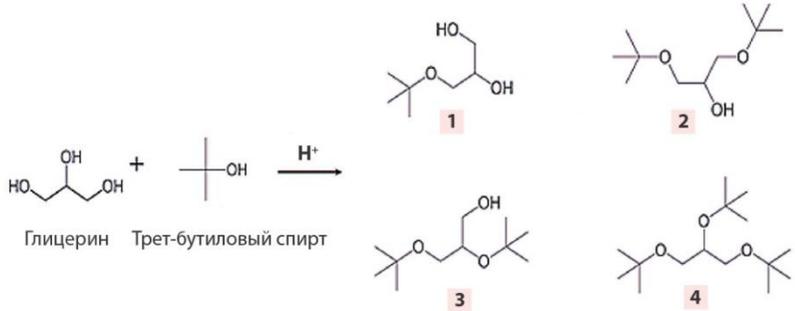
Поход II (увеличение эффективного коэффициента диффузии) – внедрение дополнительных мезопор в структуру кристаллов

Реакция/ цеолит	Основные результаты						Ссылка/ год/ количество цитирований
Различные реакции (см. основные результаты)/ MFI	Тип цеолита	Si/Al	S _{БЭТ} , м ² /г	Конверсия, %			[16] 2009 551
	Мезопористый цеолит <i>Случайно упакованные нанопластины MFI</i>	30	710			Синтез бензина из метанола	
	Мезопористый цеолит <i>Плотно упакованные нанопластины MFI</i>	30	520	85	86		
	Сравнительный цеолит/ крупные кристаллы	30	420	27	42		

Реакция/ цеолит	Основные результаты			Ссылка/ год/ количество цитирований																																																				
Гидро- обессериван ие 4,6- диметил- дibenzo- тиофена/ 0,5 вес. % Pt/ NaZSM-5	Тип цеолита	$S_{БЭТ}, м^2/г$ $V_{мезопор}, см^3/г$		[17] 2008 84																																																				
	Мезопористый цеолит	579 0,44																																																						
Сравнительный цеолит	375 0,09																																																							
Реакции Сузуки, Хека и Соногаширы / 1 мол. % Pd/ NaX (мезопорист ые NaA, содалит)	<table border="1"> <thead> <tr> <th data-bbox="593 742 705 790">Реакция</th> <th data-bbox="728 742 1108 790">$T, ^\circ C$</th> <th data-bbox="1131 742 1220 790">$t, ч$</th> <th colspan="3" data-bbox="1467 742 1780 790">Конверсия, %</th> </tr> <tr> <th></th> <th></th> <th></th> <th data-bbox="1332 794 1467 842">Мезопористый содалит</th> <th data-bbox="1473 794 1608 842">Мезопористый NaA</th> <th data-bbox="1615 794 1780 842">Микропористый NaX</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="593 813 1108 861">  </td> <td data-bbox="1131 813 1220 861">80</td> <td data-bbox="1265 813 1332 861">12</td> <td data-bbox="1332 813 1467 861">96</td> <td data-bbox="1473 813 1608 861">95</td> <td data-bbox="1615 813 1780 861">88</td> </tr> <tr> <td data-bbox="593 877 1108 925">  </td> <td data-bbox="1131 877 1220 925">80</td> <td data-bbox="1265 877 1332 925">12</td> <td data-bbox="1332 877 1467 925">95</td> <td data-bbox="1473 877 1608 925">91</td> <td data-bbox="1615 877 1780 925">84</td> </tr> <tr> <td data-bbox="593 941 1108 1053">  </td> <td data-bbox="1131 941 1220 1053">80</td> <td data-bbox="1265 941 1332 1053">12</td> <td data-bbox="1332 941 1467 1053">83</td> <td data-bbox="1473 941 1608 1053">85</td> <td data-bbox="1615 941 1780 1053">27</td> </tr> <tr> <td data-bbox="593 1069 1108 1117">  </td> <td data-bbox="1131 1069 1220 1117">100</td> <td data-bbox="1265 1069 1332 1117">3</td> <td data-bbox="1332 1069 1467 1117">90</td> <td data-bbox="1473 1069 1608 1117">92</td> <td data-bbox="1615 1069 1780 1117">87</td> </tr> <tr> <td data-bbox="593 1133 1108 1212">  </td> <td data-bbox="1131 1133 1220 1212">120</td> <td data-bbox="1265 1133 1332 1212">12</td> <td data-bbox="1332 1133 1467 1212">86</td> <td data-bbox="1473 1133 1608 1212">89</td> <td data-bbox="1615 1133 1780 1212">23</td> </tr> <tr> <td data-bbox="593 1228 1108 1292">  </td> <td data-bbox="1131 1228 1220 1292">80</td> <td data-bbox="1265 1228 1332 1292">12</td> <td data-bbox="1332 1228 1467 1292">94</td> <td data-bbox="1473 1228 1608 1292">91</td> <td data-bbox="1615 1228 1780 1292">83</td> </tr> <tr> <td data-bbox="593 1308 1108 1356">  </td> <td data-bbox="1131 1308 1220 1356">80</td> <td data-bbox="1265 1308 1332 1356">15</td> <td data-bbox="1332 1308 1467 1356">84</td> <td data-bbox="1473 1308 1608 1356">86</td> <td data-bbox="1615 1308 1780 1356">16</td> </tr> </tbody> </table>	Реакция	$T, ^\circ C$	$t, ч$	Конверсия, %						Мезопористый содалит	Мезопористый NaA	Микропористый NaX		80	12	96	95	88		80	12	95	91	84		80	12	83	85	27		100	3	90	92	87		120	12	86	89	23		80	12	94	91	83		80	15	84	86	16	[18] 2009 83
Реакция	$T, ^\circ C$	$t, ч$	Конверсия, %																																																					
			Мезопористый содалит	Мезопористый NaA	Микропористый NaX																																																			
	80	12	96	95	88																																																			
	80	12	95	91	84																																																			
	80	12	83	85	27																																																			
	100	3	90	92	87																																																			
	120	12	86	89	23																																																			
	80	12	94	91	83																																																			
	80	15	84	86	16																																																			

Реакция/ цеолит	Основные результаты			Ссылка/ год/ количество цитирований	
Бензилирование бензола/ MFI	Тип цеолита	$S_{БЭТ}, м^2/г$ $V_{мезопор}, см^3/г$	Si/Al		[19] 2008 61
	Мезопористый цеолит	520 0,44	20		
	Мезопористый цеолит	375 0,09	20		
Этерификация 5-гидрокси- метил-2- фураальдегида/ MFI	Тип цеолита	Количество бренstedовски х кислотных центров, 10^{-5} моль/ г	Si/Al		[20] 2012 147
	Мезопористый цеолит	28,8	75		
	Сравнительны й цеолит (кристаллы 0,1-1 мкм)	37,4	43		

Реакция/ цеолит	Основные результаты		Ссылка/ год/ количество цитирований	
Изомеризация глюкозы во фруктозу, изомеризация лактозы в лактулозу/ Sn/BEA, Sn/SPP	Тип цеолита Мезопористый цеолит Sn-SPP <i>Нанопластины MFI, соединенные через MEL</i>	Si/Sn 186	<div style="text-align: center;">  <p>Глюкоза Фруктоза</p> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Выход фруктозы, % Конверсия глюкозы, %</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Выход фруктозы, % Время реакции, ч</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  <p>Лактоза Лактулоза</p> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Выход лактулозы, % Конверсия лактозы, %</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Выход лактулозы, % Время реакции, ч</p> </div> </div>	<p>[21] 2015 3</p>
	Сравнительный цеолит Sn-BEA	125		

Реакция/ цеолит	Основные результаты						Ссылка/ год/ количество цитирований			
Этерификация глицерина с трет-бутиловым спиртом/MFI	Тип цеолита	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$ $V_{\text{общий}}, \text{см}^3/\text{г}$ $V_{\text{микропор}}, \text{см}^3/\text{г}$	Si/Al				Конверсия глицерина, %	Выход 1, %	Выход 2+3, %	Выход 4, %
	Мезопористый цеолит <i>Случайно упакованные нанопластины MFI</i>	532 0,82 0,097	50	79	61	11	9			
	Сравнительный цеолит	367 0,17 0,105	50	6	3	1	1			

[22]
2016
0

1.2. ДИЗАЙН ИЕРАРХИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

1.2.1. Механизм кристаллизации силикалита-1

Рассмотрим современные представления о механизме кристаллизации силикалита-1 из прозрачного раствора, полученного путем смешения тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в качестве источника кремния и тетрапропиламмония гидроксида (ТПАОН) – структурообразующего агента. Данная система выбрана для обсуждения, поскольку, во-первых, она наиболее широко изучена благодаря возможности использования широкого набора физико-химических методов *in situ* в прозрачном растворе предшественников для наблюдения за процессом кристаллизации [23], во-вторых, в рамках данной работы бóльшая часть цеолитов синтезирована именно из растворов, полученных с использованием ТЭОС и ТПАОН.

Согласно литературным данным в процессе кристаллизации силикалита-1 линейному росту кристаллов всегда предшествует индукционный период – время, необходимое для формирования стабильных зародышей цеолитной фазы (Рис. 5, 12, 13). В ряде исследований методами динамического рассеяния света *in situ* [24,25], малоуглового рентгеновского рассеяния *in situ* [26,27] и крио ПЭМ [25] показано, что для различных соотношений компонентов на протяжении всего процесса кристаллизации, как зародышеобразования, так и роста кристаллов силикалита-1, в растворе присутствуют наночастицы размером 3-5 нм (Рис. 5).

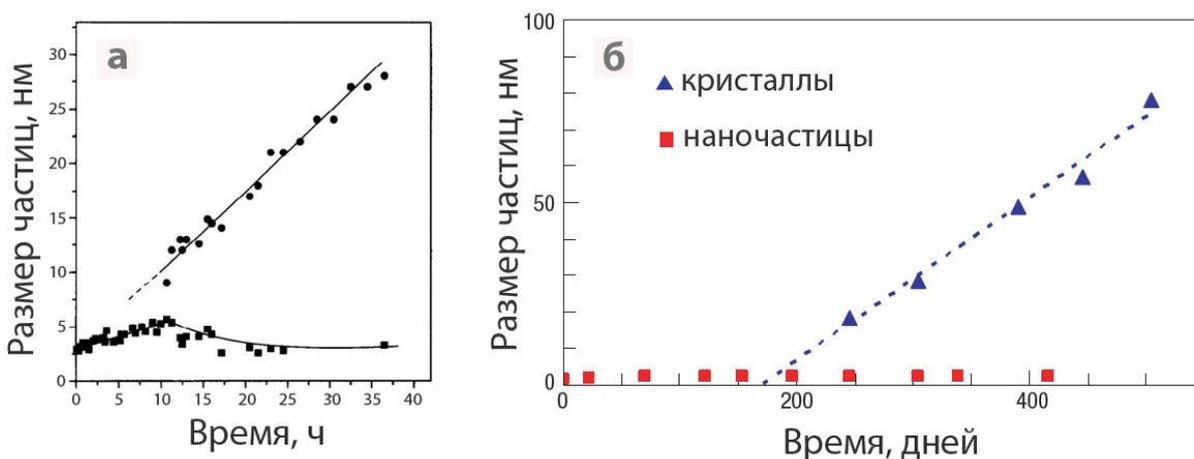


Рис. 5. Зависимости размера частиц от времени синтеза: а) ТПАОН:25 SiO₂:480 H₂O:100 EtOH; T = 70 °C, метод: динамическое рассеяние света *in situ* [24]; б) малоугловое рентгеновское рассеяние *in situ*, динамическое рассеяние света *in situ*, 20 SiO₂ : 9 ТПАОН : 8100 H₂O : 80 EtOH, 25 °C [27].

Существуют различные гипотезы о роли наночастиц в формировании силикалита-1. По одной из версий наночастицы аморфны и являются источником кремния [28], по другой – наночастицы принимают участие в процессе роста кристалла и их

присоединение является скорость-лимитирующей стадией [26], и по третьей версии наночастицы не только присоединяются к растущему кристаллу, но и имеют структуру силикалита-1 [29].

Дэвис с соавторами провели тщательное исследование процесса кристаллизации силикалита-1 при комнатной температуре в течение 504 дней и предложили механизм, не противоречащий трем вышеизложенным гипотезам. Схема механизма представлена на Рис. 6: в реакционной смеси присутствуют аморфные наночастицы SiO_2 , которые в период зародышеобразования перестраиваются в частицы с близкой к силикалиту-1 структурой, вследствие чего теряют коллоидную стабильность и агрегируют, образуя зародыши кристаллов, начальная стадия роста кристалла происходит за счет присоединения наночастиц к растущему кристаллу.

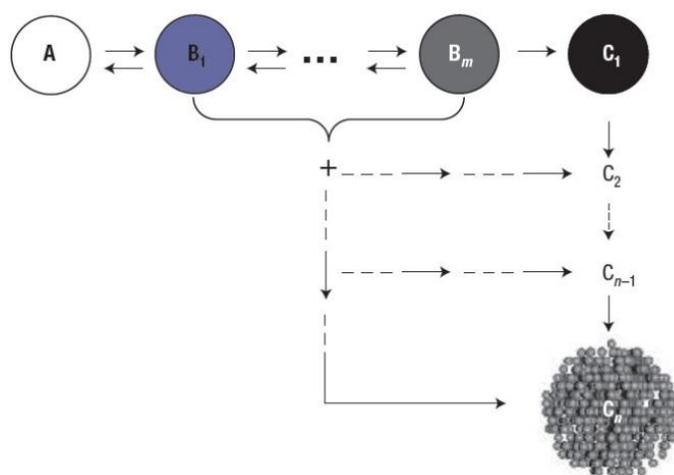


Рис. 6. Механизм кристаллизации силикалита-1 по Дэвису [27].

Рассмотрим доказательства, поддерживающие реализацию гетерогенного механизма зародышеобразования и начальной стадии роста силикалита-1, собранные из ряда литературных источников.

Методом *in situ* атомно-силовой микроскопии (АСМ) было показано, что наночастицы в течение синтеза претерпевают изменения, а именно в процессе кристаллизации снижается их коллоидная стабильность, которую определяли по средству наночастиц к поверхности слюдяной подложки, модифицированной ОН-группами [27]. Коллоидная стабильность наночастиц изменяется вследствие постепенного преобразования аморфного SiO_2 в более упорядоченную структуру, близкую к структуре силикалита-1. По данным Федейко и соавторов, наночастицы спонтанно образуются в смесях ТЭОС и алкиламмониевых оснований выше определенной «критической концентрации агрегации», и представляют собой аморфные частицы SiO_2 , стабилизированные катионами алкиламмония [30]. С другой стороны, Шуман выделил наночастицы после старения геля состава 9 ТПАОН : 25 SiO_2

: 480 H₂O : 100 EtOH в течение 24 ч и исследовал полученный порошок [31]. Данные рамановской спектроскопии выделенного образца указывают на присутствие катионов тетрапропиламмония, встроенных в силикатную структуру. ИК-спектры выделенных наночастиц содержат полосу поглощения при 560 см⁻¹, которую обычно относят к разупорядоченным сдвоенным кольцам из шести атомов структуры MFI.

Аргументом в пользу протекания процесса зародышеобразования путем агрегации наночастиц является резкое появление в растворе частиц бóльшего размера (Рис. 5). Частицы второго поколения, кристаллические по данным РФА, являются стабильными зародышами кристаллов, поскольку далее наблюдается линейный рост их размера. По данным ПЭМ, монокристаллы силикалита-1 на начальной стадии синтеза построены из немного разориентированных доменов размером около 5 нм (Рис. 7), что также указывает на рост кристаллов за счет присоединения наночастиц [32]. По данным большинства исследований энергия активации роста кристаллов силикалита-1 из раствора, полученного смешением ТПАОН и ТЭОС лежит в области 70-110 кДж/моль (Таблица 2, строки 1–4). Такие величины E_a являются признаком кинетического контроля процесса присоединения наночастиц и растущему кристаллу.

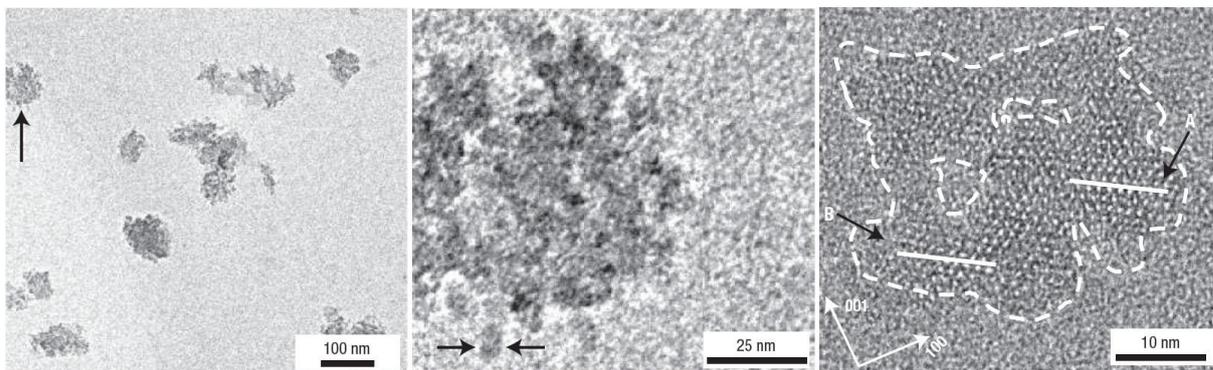


Рис. 7. Снимки ПЭМ кристаллов силикалита-1, синтезированных из раствора предшественников с соотношением реагентов 20 SiO₂ : 9 ТПАОН : 8100 H₂O : 80 EtOH при 25 °С в течение 305 дней [27].

Частицы силикалита-1 на конечной стадии синтеза превращаются в компактные гладкие кристаллы [27], что указывает на заметный вклад созревания по Оствальду на поздней стадии роста кристаллов, благодаря увеличению площади поверхности кристаллов, увеличению рН [33] и уменьшению концентрации наночастиц.

Таблица 2. Энергии активации и скорость роста кристаллов силикалита-1.

№	Соотношение компонентов	Энергия активации роста кристалла, кДж/моль		Скорость роста кристалла, нм/ч T=100 °C	Ссылка/ год/ количество цитирований
		Грань	E _a , кДж/моль		
1	* 20 SiO ₂ : 18 ТПАОН : 18400 H ₂ O : 80 EtOH		84	45	[26] 2000 121
	* 20 SiO ₂ : 9 ТПАОН : 9500 H ₂ O : 80 EtOH		87	28	
	* 20 SiO ₂ : 4,5 ТПАОН : 4750 H ₂ O:80 EtOH		98	41	
	* 20 SiO ₂ : 3,6 ТПАОН : 3800 H ₂ O : 80 EtOH		99	40	
	* 20 SiO ₂ : 3 ТПАОН : 3167 H ₂ O : 80 EtOH		94	35	
	* 20 SiO ₂ : 2,25 ТПАОН : 2375 H ₂ O : 80 EtOH		83	24	
	* 20 SiO ₂ : 1,5 ТПАОН : 1583 H ₂ O : 80 EtOH		66	15	
2	20 SiO ₂ : 9 ТПАОН : 8100 H ₂ O : 80 EtOH		106	47	[27] 2006 211
3	20,0 SiO ₂ : 4,88 ТПАОН : 1,7 Na ₂ O : 228 H ₂ O		83	15	[34] 1999 173
4	20 SiO ₂ : 7,2 ТПАОН : 0,8 Na ₂ O: 360 H ₂ O		96	53	[35] 1994 109
	20 SiO ₂ : 7,2 ТПАОН : 0,8 Na ₂ O : 3600 H ₂ O		75	52	
5	20 SiO ₂ : 7,2 ТПАОН : 0,08 Na ₂ O: 384 H ₂ O : 80 EtOH		42	4	[36] 1994 98
6	20 SiO ₂ : 1,98 ТПАВr : 0,52 Na ₂ O : 496 H ₂ O	Грань	E _a , кДж/моль		[37] 1989 56
		(001)	65	68	
		(100)	47		
7	20 SiO ₂ : 1 ТПАВr : 0,33 Na ₂ O : 500 H ₂ O : 80 EtOH	(001)	79	19	[38] 1993 52
		(100)	62	10	
8	20 SiO ₂ : 2 ТПАВr : 0,1 Na ₂ O : 1600 H ₂ O	(001)	70	41	[39] 1996 29
		(100)	56	58	
		(010)	44	45	
	20 SiO ₂ : 2 ТПАВr : 0,1 Na ₂ O : 3000 H ₂ O	(001)	58	53	
		(100)	49	44	
		(010)	37	54	
	20 SiO ₂ : 2 ТПАВr : 0,1 Na ₂ O : 4000 H ₂ O	(001)	61	40	
		(100)	37	55	
		(010)	31	46	
	20 SiO ₂ : 2 ТПАВr : 0,1 Na ₂ O : 6000 H ₂ O	(001)	52	32	
		(100)	28	24	
		(010)			

* добавление затравки – монодисперсных кристаллов силикалита-1 размером 80 нм

** пересчитана из экспериментальных данных на T = 100 °C

Данные извлекали из графиков в программе GetData Graph Digitizer 2.26.

Было установлено, что силикалит-1 не формируется в растворе предшественников с соотношением реагентов $5 \text{ SiO}_2 : 9 \text{ ТПАОН} : 8100 \text{ H}_2\text{O} : 20 \text{ EtOH}$, в котором не было обнаружено наночастиц, а весь SiO_2 находится в виде мономеров Si(OH)_4 и $\text{Si(OH)}_3\text{O}^-$. Вместо силикалита-1 в растворе сформировались гладкие плотные монокристаллы кварца. В работе Николакиса и соавторов по изучению роста кристаллов силикалита-1 в присутствии затравки, нанокристаллов силикалита-1, было показано, что в растворе состава $5 \text{ SiO}_2 : 9 \text{ ТПАОН} : 9500 \text{ H}_2\text{O} : 20 \text{ EtOH}$ в температурном диапазоне $60\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$ не происходит ни роста кристаллов, ни растворения затравки [26]. Необходимость содержания наночастиц SiO_2 в растворе предшественников для формирования силикалита-1 объясняется ускорением процесса формирования кристаллов при уменьшении расстояния между катионами ТПА^+ и силикатными частицами.

В ряде исследований показано, что в процессе синтеза силикалита-1 в случае более насыщенных растворов предшественников (соотношение $\text{H}_2\text{O/Si} < 20$) происходит формирование агрегатов бóльшего размера (10-15 нм) из первичных наночастиц [34,40].

Му с соавторами обнаружили, что формирование субколлоидных частиц размером 10 нм при соотношении компонентов $10 \text{ SiO}_2 : 2,44 \text{ ТПАОН} : x \text{ NaOH} : 114 \text{ H}_2\text{O}$ и температуре синтеза $125 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит при $\text{Si/OH} \geq 2,57$ [34].

Доктер и соавторы на основании наблюдений за процессом кристаллизации силикалита-1 из раствора предшественников с соотношением компонентов $20 \text{ SiO}_2 : 4,9 \text{ ТПАОН} : 1,8 \text{ NaOH} : 220 \text{ H}_2\text{O}$ методом малоуглового рентгеновского рассеяния *in situ* предложили механизм кристаллизации с участием первичных наночастиц и их агрегатов (Рис. 8). Механизм состоит из последовательных стадий агрегации – уплотнения: первичные наночастицы размером $< 3,2$ нм формируют агрегаты размером 6,4 нм, которые в процессе реорганизации за счет процессов растворения–конденсации уплотняются; частицы размером 7,2 нм соединяются в более крупные агрегаты размером > 50 нм, затем происходит их перестройка в плотные гладкие кристаллы. Авторы наблюдали начало кристаллизации в момент сборки частиц размером 7,2 нм.

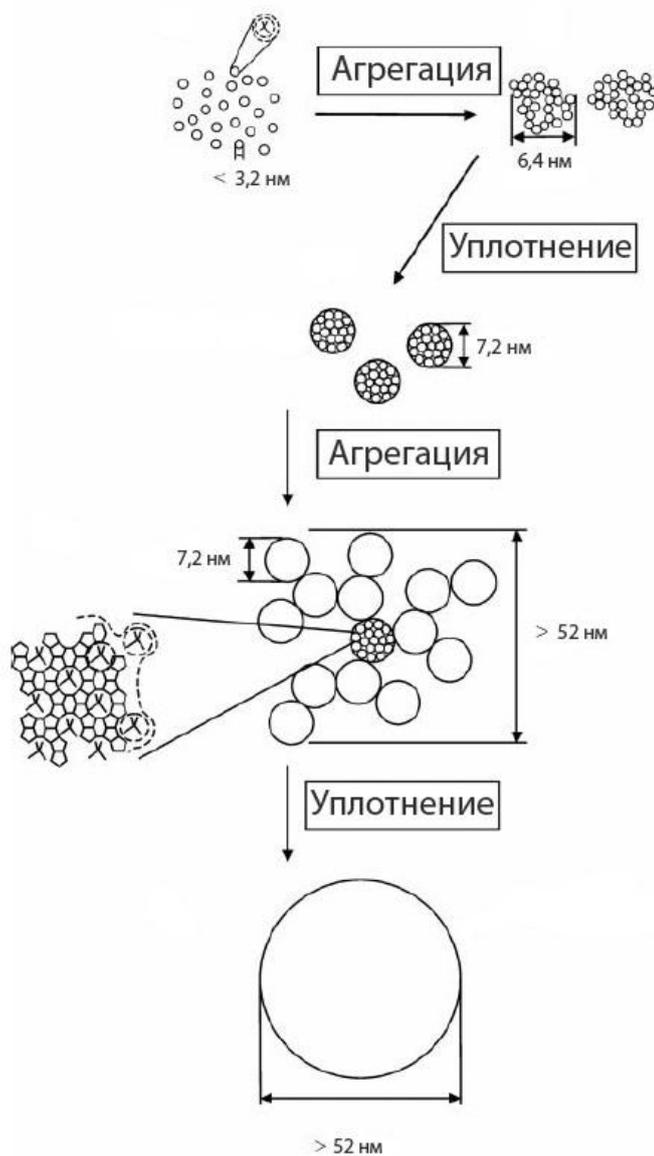


Рис. 8. Механизм кристаллизации силикалита-1 по Доктеру [41].

Таким образом, в процессах зародышеобразования и на начальной стадии роста кристаллов силикалита-1 из прозрачных растворов, полученных смешением ТЭОС и ТПАОН, участвуют наночастицы, и их присоединение является скоростью-лимитирующей стадией.

1.2.2. Влияние условий синтеза на размер и морфологию кристаллов цеолитов

Размер кристаллов зависит от соотношения скоростей зародышеобразования и роста кристаллов, морфология – от соотношения скоростей роста граней кристалла. В замкнутой системе увеличение количества стабильных ядер способствует уменьшению размера кристаллов [42]. Рассмотрим, как различные условия синтеза влияют на размер и морфологию кристаллов цеолитов.

Молекулярный темплат: соотношение $\text{SiO}_2/\text{ТПАВr}$

Определяющую роль в процессе формирования структуры MFI имеют органические темплаты (четвертичные аммониевые основания), организующие вокруг себя силикатные ионы [43], которые постоянно перестраиваются в реакционной смеси благодаря процессам растворения – конденсации в присутствии гидроксид-ионов [44].

Количество катионов ТПА^+ , встроенных в структуру силикалита-1 во время синтеза, постоянно – элементарная ячейка силикалита-1 $(\text{SiO}_2)_{96}$ содержит четыре катиона ТПА^+ , расположенных в местах пересечения каналов [45]. Это означает, что только при $\text{SiO}_2/\text{ТПАВr} \leq 24$, в растворе достаточно ТПА^+ для формирования структуры MFI и полного использования SiO_2 .

Действительно, концентрация тетрапропиламмония влияет на выход целевого продукта, при увеличении соотношения $\text{SiO}_2/\text{ТПАВr}$ от 20 до 500 наблюдается линейный спад выхода силикалита-1 и кристалличности, в отсутствие ТПАВr кристаллическая фаза не образуется (Рис. 9 а, б), что подчеркивает ключевую роль катионов ТПА^+ в процессе кристаллизации силикалита-1 со структурой MFI.

Индукционный период, во время которого происходит процесс зародышеобразования, уменьшается при увеличении концентрации ТПАВr (Рис. 9 в). Ускорение процесса зародышеобразования приводит к формированию большего количества зародышей и поэтому к уменьшению размера кристаллов (Рис. 9 б). Скорость роста кристаллов увеличивается при повышении концентрации ТПА^+ до соотношения $\text{ТПАВr}/\text{SiO}_2 \approx 66$, далее до $\text{SiO}_2/\text{ТПАВr} = 20$ скорость роста кристаллов не меняется (Рис. 9 а).

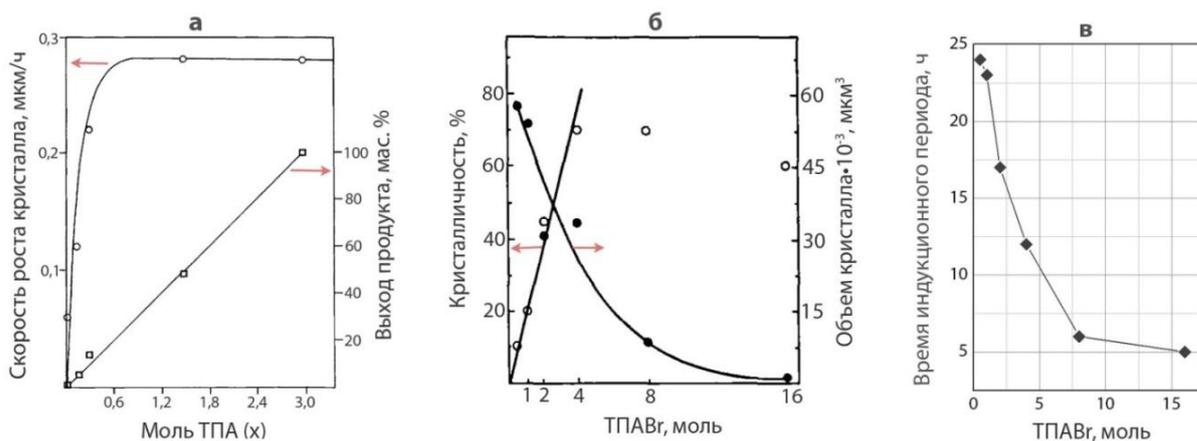


Рис. 9. а) Эффект концентрации ТПА⁺ на скорость роста кристаллов и выход продукта при 140 °С и соотношении компонентов 1,5 Na₂O : x ТПАВr : 60 SiO₂: 2250 H₂O : 240 EtOH, адаптировано из [38]. б) Зависимость кристалличности и среднего объема кристалла от количества ТПАВr, адаптировано из [46]. в) Зависимость длительности периода индукции кристаллизации от количества ТПАВr, график построен с использованием данных из [46]. Соотношение компонентов 1,4 Na₂O : x ТПАВr : 100 SiO₂ : 1000 H₂O, температура синтеза – 170 °С (б, в).

Время и температура синтеза

Размер кристаллов линейно растет с течением времени, пока в системе достаточно реагентов, скорость роста кристаллов пропорциональна температуре синтеза (Рис. 10) [26,47,48]. Энергия активации роста кристаллов силикалита-1 в присутствии ТПА⁺ при различных соотношениях компонентов по данным ряда исследований составляет 42-106 кДж/моль, скорость роста кристаллов при 100 °С находится в диапазоне 4–68 нм/ч (Таблица 2).

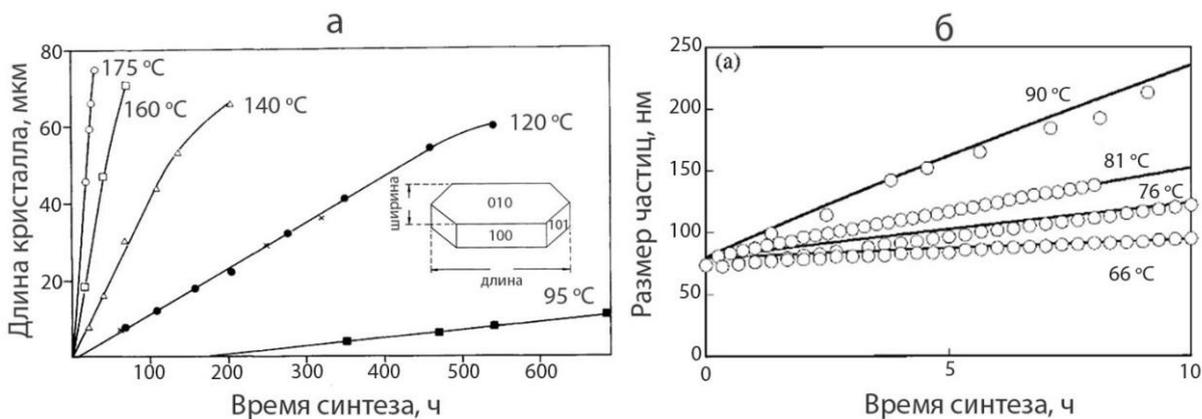


Рис. 10. Зависимость размера кристаллов силикалита-1 со структурой MFI от времени синтеза при варьировании температуры синтеза и соотношениях компонентов: а) 20 SiO₂ : 1 ТПАВr : 0,33 Na₂O : 500 H₂O : 80 EtOH, адаптировано из [38], б) 20 SiO₂ : 9

ТПАОН : 9500 H₂O : 80 EtOH и добавлении затравки – монодисперсных кристаллов силикалита-1 размером 80 нм [26].

Поскольку энергия активация роста кристалла для разных граней силикалита-1 отличается (Таблица 2), изменение температуры синтеза способствует изменению морфологии кристаллов. Например, согласно Феоктистовой и соавторов соотношение длина/ширина кристалла силикалита-1 линейно зависит от температуры гидротермального синтеза (Рис. 11.).

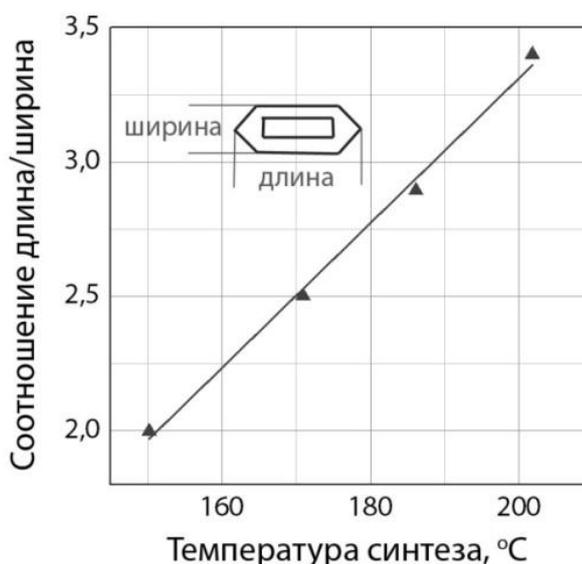


Рис. 11. Зависимость соотношения длина/ширина кристалла силикалита-1 от температуры синтеза, соотношение компонентов – 20 SiO₂ : 1,98 ТПАВr : 0,52 Na₂O : 496 H₂O адаптировано из [37].

Синтез наноцеолитов часто проводят при низких температурах < 100 °C [49], однако такой подход требует увеличения времени синтеза до 10 и более дней, а также не обеспечивает высокий выход целевого продукта [50]. Проблему низкого выхода решают путем многократного использования маточного раствора: периодического удаления нанокристаллов из реакционной среды и использования оставшегося маточного раствора в следующем цикле синтеза [51].

Соотношение H₂O/Si

Разбавление раствора предшественников силикалита-1 приводит к уменьшению pH, что способствует снижению скорости зародышеобразования при незначительном изменении скорости роста кристаллов. На Рис. 12 представлены кинетические кривые кристаллизации силикалита-1 при соотношениях H₂O/Si = 18 и 180, построенные по данным Тумей и соавторов [35]. Видно, что при увеличении соотношения H₂O/Si растёт длительность периода зародышеобразования, при этом скорости роста кристаллов

меняются незначительно (Таблица 2, строка № 4). Концентрация кристаллов силикалита-1 при 96 °С составила $5 \cdot 10^{11}$ и $3 \cdot 10^9$ см⁻³ при соотношениях H₂O/Si = 18 и 120, соответственно [35]. Таким образом, увеличение скорости зародышеобразования при уменьшении соотношения H₂O/Si способствует увеличению количества кристаллов, а значит уменьшению их размера.

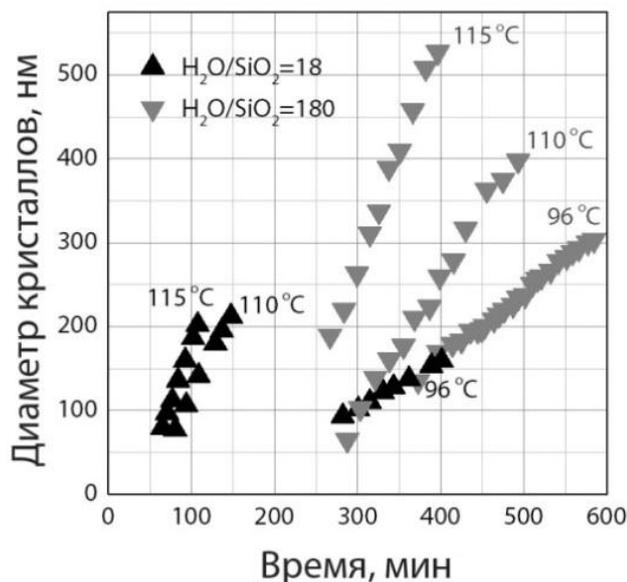


Рис. 12. Кинетические кривые кристаллизации силикалита-1 от времени синтеза при варьировании температуры и соотношения H₂O/Si, адаптировано из [35].

Таблица 3 демонстрирует аналогичную зависимость размера кристаллов цеолита со структурой MFI от соотношения H₂O/Si при различных условиях синтеза.

Таблица 3. Зависимость размера кристаллов цеолита со структурой MFI от соотношения H₂O/Si, время синтеза – 1 сутки.

Соотношение компонентов	Температура синтеза, °С	Размер кристаллов, нм	Ссылка/ год/ количество цитирований
20 SiO ₂ : 3,52 ТПАОН : 0,08 Na ₂ O : 420 H ₂ O : 80 EtOH	100	180	[52]
20 SiO ₂ : 3,52 ТПАОН : 0,08 Na ₂ O : 605 H ₂ O : 80 EtOH		220	2010
20 SiO ₂ : 3,52 ТПАОН : 0,08 Na ₂ O : 838 H ₂ O : 80 EtOH		260	55
20 SiO ₂ : 0,2 Al ₂ O ₃ : 5 ТПАОН : 1 Na ₂ O : 166 H ₂ O	170	106	[53]
20 SiO ₂ : 0,2 Al ₂ O ₃ : 5 ТПАОН : 1 Na ₂ O : 600 H ₂ O		253	
20 SiO ₂ : 0,2 Al ₂ O ₃ : 5 ТПАОН : 1 Na ₂ O : 800 H ₂ O		380	53
20 SiO ₂ : 0,2 Al ₂ O ₃ : 5 ТПАОН : 1 Na ₂ O : 2000 H ₂ O		935	

Старение раствора предшественников

Старение геля предшественников перед началом кристаллизации способствует уменьшению размера кристаллов цеолита вследствие формирования большего

количества зародышей. На Рис. 13 видно, что при увеличении времени старения увеличивается концентрация выросших кристаллов и скорость их роста.

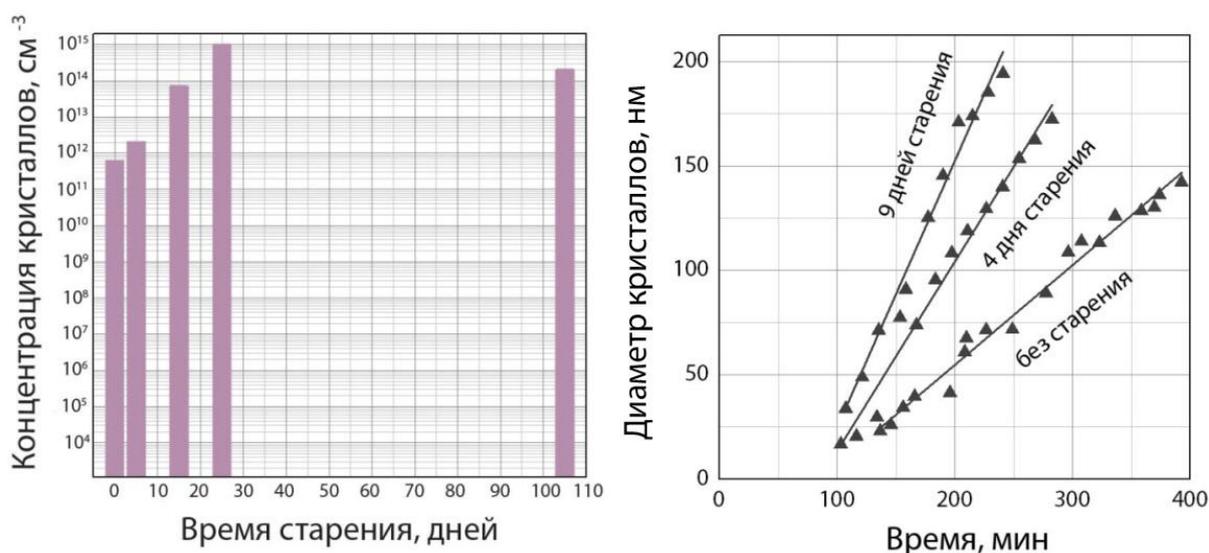


Рис. 13. Зависимость концентрации кристаллов силикалита-1 от времени старения раствора предшественников (а) и кинетические кривые кристаллизации силикалита-1 при разном времени старения (б). Соотношение компонентов – 20 SiO₂ : 7,2 ТПАОН : 0,8 Na₂O : 360 H₂O, T_{старения} – комнатная, T_{синтеза} – 96 °С, адаптировано из [35].

В Таблице 4 представлены данные Валтчева и соавторов по влиянию длительности и температуры старения на размер и выход кристаллов силикалита-1 [54]. Видно, что старение раствора предшественников способствует увеличению выхода кристаллов силикалита-1, уменьшению их размера и узкому распределению по размерам.

Таблица 4. Влияние длительности и температуры старения на размер и выход кристаллов силикалита-1. Соотношение компонентов – 25 SiO₂ : 0,27 Na₂O : 5 ТПАОН : 420 H₂O, температура старения – 25 °С, температура синтеза – 230 °С, время синтеза – 120 мин.

Время старения, дней	Размер кристаллов, нм	Выход продукта за разное время синтеза, %				
		15 мин	30 мин	45 мин	60 мин	120 мин
0	500–15000	0	0	0	26	77
14	3000–6000	0	23	89	91	99
23	300–2000	0	67	91	93	99
45	260	8	85	91	97	99
60	260	22	86	91	97	99

Таким образом, накопленные знания по влиянию условий синтеза на текстурные характеристики цеолитов – удобный инструмент для разработки методов синтеза новых катализаторов на основе наноцеолитов и иерархических цеолитов.

1.2.3. Методы синтеза иерархических цеолитов

Благодаря упорядоченной структуре микропор молекулярного размера цеолиты обладают большой удельной поверхностью ($350 - 450 \text{ м}^2/\text{г}$). Однако размер пор цеолитов ($0,25 - 1 \text{ нм}$) затрудняет транспорт молекул внутри кристалла, что приводит к неполному использованию поверхности цеолитных катализаторов и адсорбентов (см. главу 1.1.2). Поэтому в последние пятнадцать лет стали бурно развиваться методы синтеза наноцеолитов [42], и иерархических цеолитов [1,55], содержащих помимо микропор, дополнительную транспортную систему мезо- ($2 \text{ нм} < r < 50 \text{ нм}$) и/или макропор ($r > 50 \text{ нм}$).

Методы синтеза иерархических цеолитов имеют два концептуально разных направления: *top-down* – создание иерархической пористости путем частичной деструкции либо перестройки решетки кристаллов цеолита и *bottom-up* – формирование дополнительных пор непосредственно во время кристаллизации цеолита.

В подходе *top-down* можно выделить деалюминирование, десиликацию и перестройку слоев двумерных цеолитов.

Извлечение алюминия из решетки цеолитов проводят путем обработки кристаллов паром [56,57,58,59,60], кислотами [61,62,63], SiCl_4 [64,65,66] и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [67,68,69]. Удаление алюминия из решетки неизбежно влияет на кислотные свойства цеолитов – приводит к уменьшению количества брэнстедовских кислотных центров. В случае паровой обработки переход алюминия во внерешеточные позиции цеолита способствует формированию льюисовских кислотных центров [70]. Формирование мезопористости путем деалюминирования эффективно в первую очередь для цеолитов с относительно высокой концентрацией алюминия (низким модулем Si/Al).

Наиболее подходящий метод для формирования мезопористости высококремниевых цеолитов – частичное удаление кремния с помощью обработки цеолитов щелочами (NaOH , Na_2CO_3) или HF [71,72,73]. Примечательно, что чем меньше молярное соотношение Si/Al, тем ниже растворимость цеолитов под действием щелочей, поскольку отрицательно заряженные тетраэдры AlO_4^- подавляют гидролиз силиконовых связей [74]. Рис. 14 демонстрирует, как молярное соотношение Si/Al влияет на формирование мезопор при щелочной обработке цеолитов со структурой MFI: при соотношении $\text{Si/Al} < 15$ формирование мезопор затруднено, при оптимальном соотношении $25 < \text{Si/Al} < 50$ возникают мезопоры размером 5-20 нм, а при $\text{Si/Al} > 200$ наблюдается избыточное растворение цеолита с формированием крупных пор размером $> 50 \text{ нм}$.

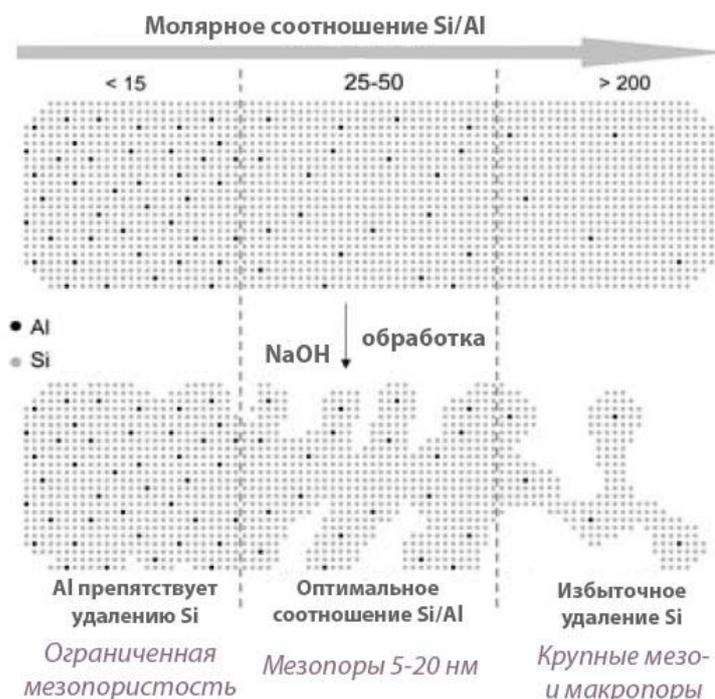


Рис. 14. Влияние молярного соотношения Si/Al на формирование мезопор при щелочной обработке цеолитов со структурой MFI (0,2 М NaOH, 65 °С, 30 мин). Рисунок адаптирован из [75].

Интересно, что в случае кристаллов ZSM-5, синтезированных в присутствии катионов ТПА⁺, наблюдается градиент концентрации алюминия от поверхности кристаллов к центру [76], что способствует неравномерному растворению цеолитов при щелочной обработке (Рис. 15).

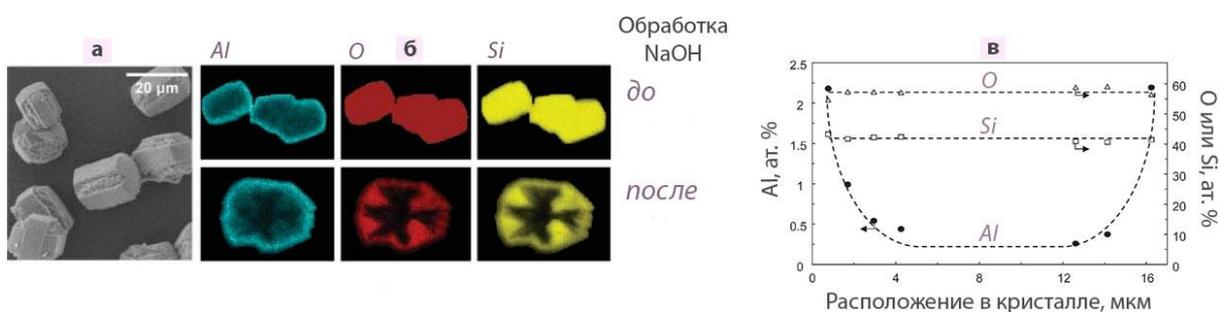


Рис. 15. а) Снимок СЭМ кристаллов цеолита ZSM-5. б) Распределение Al, O и Si в кристаллах цеолита до и после обработки щелочью (0,2 М NaOH, 65 °С, 30 мин) по данным ЭДС. в) Распределение Al, O и Si в кристаллах цеолита до обработки щелочью. Рисунки адаптированы из [76,77].

Эффект неравномерного распределения алюминия поспособствовал развитию методов синтеза полых наноцеолитов (Рис. 16) со структурой MFI [78,79,80].

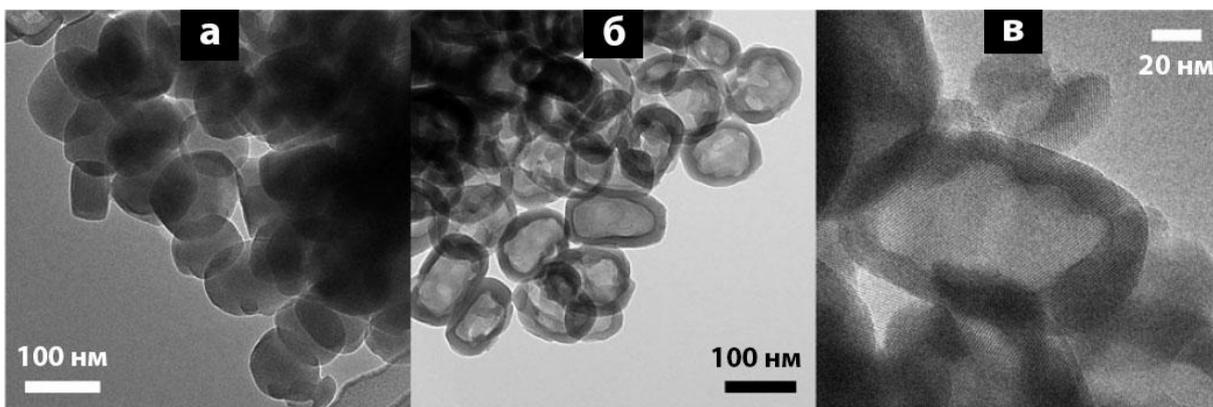


Рис. 16. Снимки ПЭМ нанокристаллов ZSM-5 до (а) и после (б, в) последовательной обработки щелочью и кислотой (0,1 М NaOH, 80 °С, 10 ч/ 0,1 М HCl, 65 °С, 6 ч).

Рисунок адаптирован из [80].

Top-down методы создания мезопористости для цеолитов со слоистой структурой, в которых двумерные слои соединены между собой через органические молекулы (MWW, FER) либо через атомы В (MWW) [81] или Ge (UTL [82,83], ITN, ITR, IWW), основываются на их расслоении с последующей перестройкой [84]. Цеолиты разделяют на слои при помощи обработки поверхностно-активными веществами, такими как бромид цетилтриметиламмония, затем разделенные слои случайным образом упаковывают путем ультразвукового воздействия либо заполняют пространство между слоями диоксидом кремния [85,86,87,88,89] (Рис. 17).

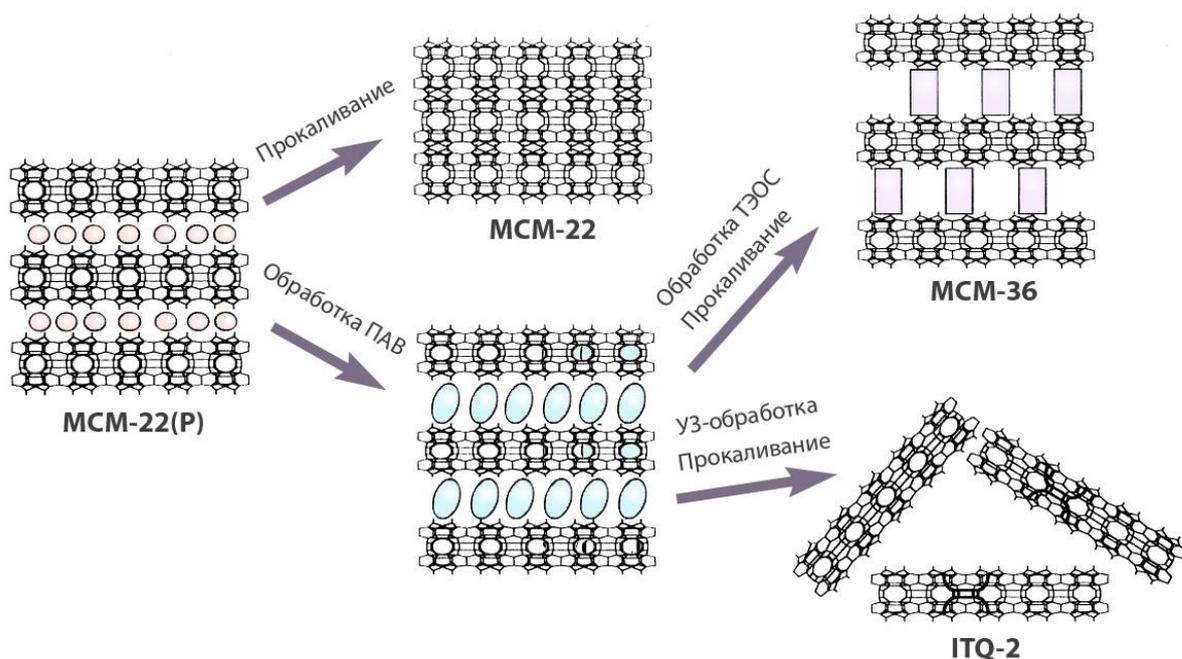


Рис. 17. Схема формирования иерархических цеолитов при помощи перестройки слоев двумерного цеолита со структурой MWW. Рисунок адаптирован из [89].

Итак, частичная деструкция решетки кристаллов цеолитов является простым и доступным способом синтеза иерархических цеолитов, однако применение такого подхода приводит к изменению кислотных свойств цеолитов и не позволяет точно контролировать размер пор.

Подход *bottom-up* для целенаправленного синтеза иерархических цеолитов с требуемыми текстурными характеристиками можно разделить на два направления: внедрение мезопор в структуру крупных кристаллов на стадии гидротермального синтеза и формирование мезо/макропористости путем синтеза материалов, состоящих из нанопластин либо нанокристаллов цеолитов. В большинстве случаев применение *bottom-up* подхода основывается на использовании темплатов – добавок, которые формируют систему мезо/макропор и затем удаляются с помощью прокаливания либо экстракции.

Первое направление, синтез крупных мезопористых кристаллов, было впервые реализовано в лаборатории компании Топсе [90], а затем развито в ряде работ [91,92,93] посредством проведения кристаллизации цеолита в порах инертной матрицы, состоящей из углеродных глобулярных наночастиц [90] или нанотрубок [94], с последующим выжиганием углерода в токе кислорода (Рис. 18).

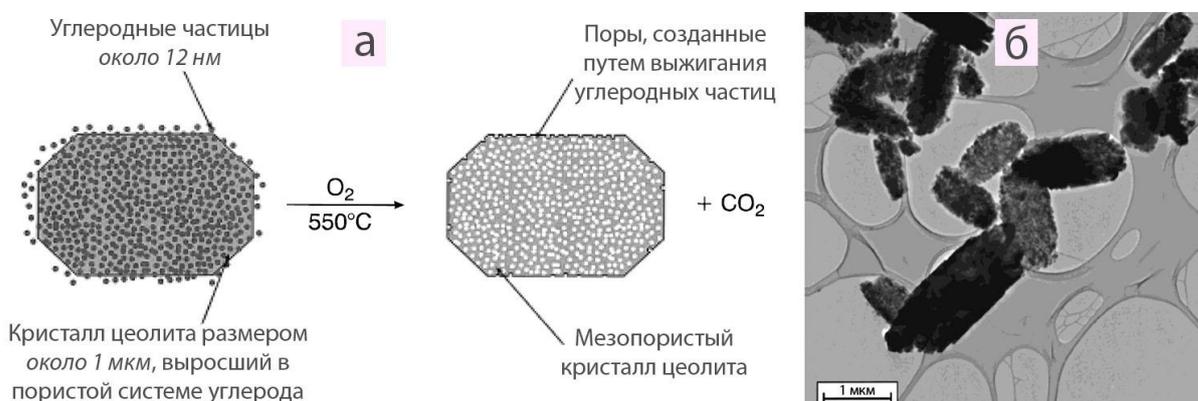


Рис. 18. Схема синтеза (а) снимок ПЭМ (б) мезопористых кристаллов ZSM-5. Рисунки адаптированы из [90].

Для синтеза мезопористых цеолитных кристаллов помимо углеродных наночастиц используют также полимеры (катионные полимеры [95,96], блок-сополимеры [97]), амфифильные кремнийорганические соединения [98,99], CaCO_3 [100], карамель [101] и сельскохозяйственные отходы [102].

Второе направление *bottom-up* подхода – синтез иерархически пористых материалов, состоящих из нанопластин либо нанокристаллов цеолитов. Синтез материалов из цеолитных нанопластин толщиной, равной размеру одной элементарной ячейки, впервые предложили Раю и соавторы, которые использовали ПАВ – $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-}$

$C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ в качестве темплата [16]. Группы четырехзамещенного аммония способствуют кристаллизации структуры MFI, а гидрофобная часть молекулы – формированию мицелл, что приводит к росту цеолитных нанопластин (см. Рис. 19).

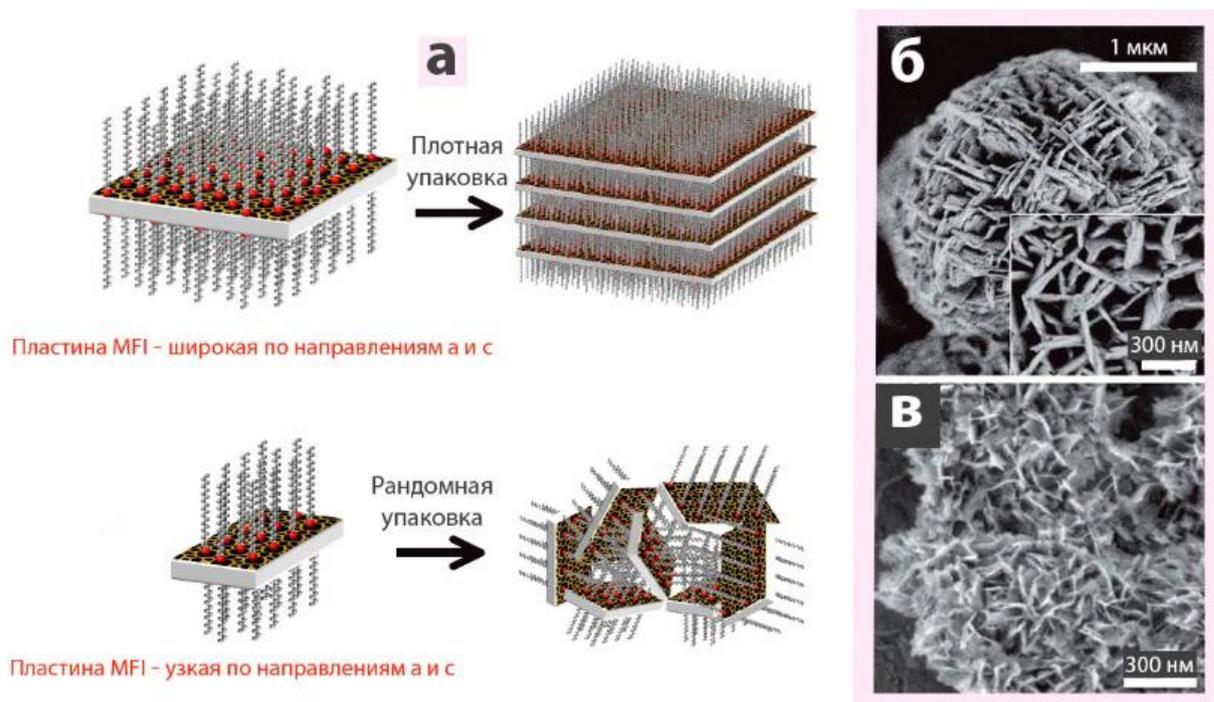


Рис. 19. Схема формирования нанопластин MFI (а), снимки ПЭМ плотно (б) и случайно (в) упакованных нанопластин. Рисунки адаптированы из [16].

Тсапатсис и соавторы предложили более простой и дешевый способ синтеза мезопористого цеолитного материала со структурой «карточный домик», состоящего из нанопластин MFI, соединенных между собой цепочками MEL (Рис. 20), используя в качестве молекулярного темплата гидроксид тетрабутилфосфония (ТБФ)/тетрабутиламмония (ТБА), способствующего эпитаксиальному прорастанию двух структур [103,104,105,106].

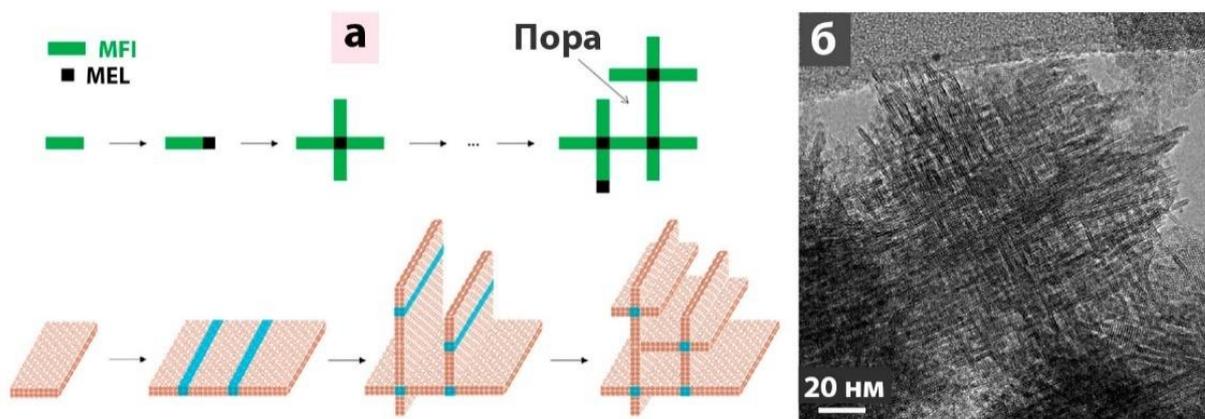


Рис. 20. Схема эпитаксиального прорастания структур MFI и MEL (а), снимок ПЭМ мезопористого цеолитного материала MFI/MEL (б). Условия синтеза: 1 SiO_2 : 0,3

ТБФОН : 10 H₂O : 4 EtOH, T – 115 °C, t – 40 ч. Рисунки (а) и (б) адаптированы из [103] и [104], соответственно.

Инаят и коллеги продемонстрировали возможность синтеза иерархических цеолитов, состоящих из нанопластин, с применением дешевых и доступных неорганических солей [107], что открывает возможности для их промышленного производства.

Синтез иерархически пористых материалов, построенных из наноцеолитов, может быть реализован следующими способами: 1) синтез нанокристаллов в виде суспензии с дальнейшим их структурированием, в том числе в присутствии темплатов, 2) синтез нанокристаллов непосредственно в порах инертной матрицы с последующим ее удалением, и 3) трансформация частиц аморфного SiO₂ в наноцеолитный материал.

В качестве темплатов для синтеза иерархически пористых наноцеолитных материалов используют кремнийорганические соединения [108,109,110,111], поверхностно-активные вещества [112], ионообменные смолы [113,114], органические аэрогели [115,116], полимерные микросферы [117,118,119,120], бактерии [121], бактериальную целлюлозу и аэрогель из хитозана [122], древесину [123], крахмал [124,125] и растения [126]. Удаление темплатов осуществляется путем прокаливания или экстракции. В качестве источников аморфного SiO₂ для трансформации в иерархически пористые материалы, состоящие из наноцеолитов, применяют диатомит [127,128], частицы SiO₂ размером 50-100 мкм [129], мезопористые микросферы из SiO₂ [130,131,132] и гексагональные полые микротрубки SiO₂ [133].

Структурирование наноцеолитов может быть реализовано путем их сушки или центрифугирования с последующим прокаливанием с формированием рыхлой и плотной упаковки частиц, соответственно [134].

Наноцеолиты «склеивают» между собой кремнийорганическими соединениями, например, такими как фениламинопропилтриметоксисилан (ФАПТМС), затем подвергают дополнительной гидротермальной обработке [108-111].

Наноцеолиты структурируют путем их концентрирования из суспензии на поверхности темплатов, затем полученный композит цеолит/темплат сушат и удаляют темплат. Темплаты покрывают наноцеолитами с помощью многократной пропитки [118], а также с применением методики *layer-by-layer* – последовательного осаждения противоположно заряженных слоев катионного полимера хлорида полидиаллилдиметиламмония (ПДДА) и наноцеолитов до получения покрытия требуемой толщины [119,120].

Структурирование наноцеолитов осуществляется методом коллоидной агрегации, индуцированной полимеризацией [135]. Суть метода заключается в смешении суспензии наноцеолитов с раствором, содержащим мочевины и формальдегид, с последующим добавлением соляной кислоты, которая вызывает полимеризацию мочевины с формальдегидом. В процессе полимеризации самопроизвольно формируются микросферы композита полимер/наноцеолиты. После выжигания полимера образуются микросферы из наноцеолитов.

Синтез нанокристаллов в порах инертной матрицы основан на пропитке темплата гелем предшественников с последующей гидротермальной кристаллизацией, сушкой и прокаливанием композита [117]. Схема процесса представлена на Рис. 21.

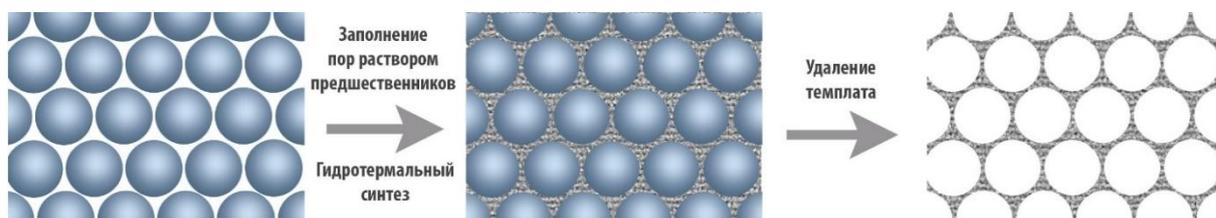


Рис. 21. Схема синтеза наноцеолитов в порах инертной матрицы.

Синтез иерархически пористых наноцеолитных материалов из частиц аморфного SiO_2 может осуществляться следующими способами: путем гидротермальной обработки аморфного материала в присутствии затравки нанокристаллов и/или молекулярного темплата [128-130] и с помощью обработки паром аморфного SiO_2 , предварительно пропитанного раствором щелочи и молекулярного темплата и затем высушенного [136,137].

Таким образом, за последние 15 лет появилось большое разнообразие методов синтеза иерархических цеолитов – нового класса материалов для науки и технологии.

1.3. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ИЕРАРХИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

Иерархические цеолиты, обладающие помимо микропор дополнительной системой транспортных мезо/макропор, представлены широким разнообразием форм (см. главу 1.2.3). Применение стандартных для цеолитов физико-химических методов анализа ограничено и/или недостаточно для всесторонней характеристики иерархических цеолитов. Рассмотрим ограничения существующих методов и новые возможности для изучения структуры, текстуры и состояния активных центров иерархических цеолитов.

1.3.1. Кристаллическая структура

Стандартным методом для изучения структуры цеолитов является рентгенофазовый анализ (РФА). Особенностью иерархических цеолитов является малый размер области когерентного рассеяния ($ОКР < 100$ нм). ОКР – это минимальный размер частицы вещества, имеющей правильное кристаллическое строение, на которой рентгеновские лучи рассеиваются когерентно, то есть с постоянной разностью фаз [138]. Малый размер ОКР приводит к уширению (10 нм $< ОКР < 100$ нм) либо исчезновению ($ОКР < 10$ нм) рефлексов на рентгенограмме. Уширение рефлексов наблюдается в случае мезопористых кристаллов и материалов, построенных из нанокристаллов и является дополнительным источником информации о размере доменов кристаллической фазы, поскольку ширина пиков на дифрактограмме обратно пропорциональна количеству рассеивающих центров вдоль данного направления (подробнее см. главу 1.3.2). Исчезновение части рефлексов в случае иерархических цеолитов, состоящих из нанопластин, происходит по направлению перпендикулярному плоскости пластины (Рис. 22).

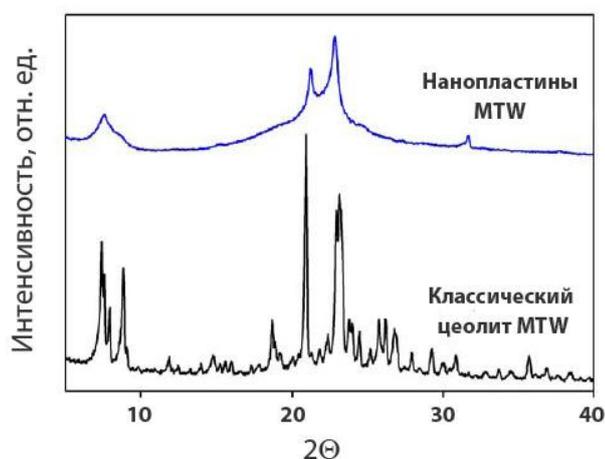


Рис. 22. Сравнение рентгенограмм иерархического цеолита MTW, состоящего из нанопластин, и классического. Рисунок адаптирован из [139].

Дополнительные рефлексы могут возникать в рентгенограммах иерархических цеолитов при малых углах. Наличие таких рефлексов является критерием узкого распределения по размерам и регулярного расположения мезопор в объеме образца [140,141,142]. По положению рефлексов на рентгенограмме можно оценить размер мезопор по закону Вульфа-Брэгга (Рис. 23).

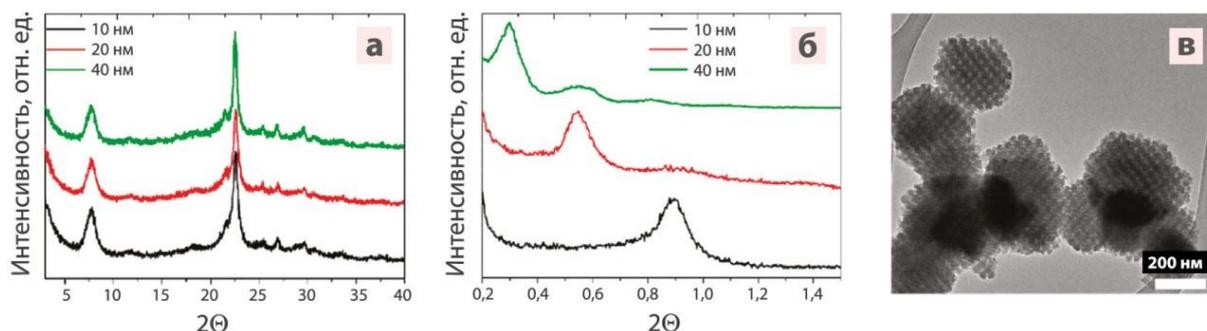


Рис. 23. Рентгенограммы мезопористых цеолитов ВЕА, состоящих из регулярно расположенных наночастиц размером 10, 20 и 40 нм (а, б). Снимок ПЭМ мезопористого цеолита ВЕА с размером первичных частиц 40 нм. Рисунок адаптирован из [141].

Получение более полного представления о структуре иерархических цеолитов, состоящих из доменов размером < 50 нм, требует привлечения методов электронной кристаллографии. Современные автоматизированные методы дифракционной томографии и вращательной электронной дифракции, основанные на накоплении данных электронной дифракции под разными углами, позволяют реконструировать трехмерную модель структуры цеолита [143,144,145].

1.3.2. Текстурные характеристики

Всестороннее изучение текстуры иерархических цеолитов требует определения распределения по размерам и морфологии кристаллов и/или агрегатов, а также пористых характеристик материала – количества, распределения по размерам, расположения и связности пор.

Распределение кристаллов и/или агрегатов цеолитов по размерам можно получить с применением методов лазерной дифракции [146,147], динамического рассеяния света [148,149], а также проточной цитометрии [150].

Оценку размера первичных строительных блоков иерархических цеолитов с помощью РФА проводят по уширению рефлексов на рентгенограмме, используя формулу Шеррера-Селякова [151,152,153,154]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где D_{hkl} – размер ОКР в направлении, перпендикулярном отражающей плоскости (hkl), λ – длина волны излучения, θ – угол рассеяния, β – физическое уширение линии на рентгенограмме, K – коэффициент формы частиц.

По данным метрологических исследований высокая точность оценки размера частиц по уравнению Шеррера-Селякова может быть обеспечена для кристаллитов размером менее 50–60 нм [155].

Средний размер цеолитных частиц можно также оценить по значению внешней поверхности кристалла. Для силикалита-1 наблюдается точное совпадение расчетных величин с экспериментальными данными в предположении кубической морфологии кристаллов [156]. Величины внешней поверхности определяют из данных низкотемпературной адсорбции азота на прокаленных и непрокаленных образцах с заблокированными микропорами, используя *t-plot* метод [157,158] и метод БЭТ [159,160], соответственно.

Методы сканирующей и просвечивающей микроскопии позволяют определить размер и морфологию кристаллов и/или агрегатов, однако они не дают информацию о распределении частиц по размерам во всем объеме материала.

Пористые характеристики иерархических цеолитов определяют методами низкотемпературной адсорбции азота и аргона. Причем, аргон предпочтительнее азота, поскольку он имеет меньший кинетический диаметр ($D_{Ar} = 0,34$ нм, $D_{N_2} = 0,37$ нм), большую температуру кипения ($T_{кип(Ar)} = 87$ К, $T_{кип(N_2)} = 77$ К) и меньше взаимодействует с материалом, что снижает возможные диффузионные ограничения и сдвигает адсорбцию внутри микропор в область более высоких давлений [161]. Метод низкотемпературной адсорбции аргона дает возможность получать распределение по размерам как мезо-, так и микропор [162].

Адсорбция аргона при пониженных температурах (77 и 65 К) сопровождается смещением гистерезиса в область меньших давлений, соответствующих заполнению мезопор размером менее 4 нм, что позволяет судить о связности пор в широком диапазоне размеров по форме гистерезиса, появление ступеней на десорбционной ветви гистерезиса означает сужение пор либо их доступность только через микропоры [145].

Создание эффективного катализатора на основе иерархических цеолитов требует соблюдения баланса между внешней поверхностью образца¹, необходимой для эффективного транспорта реагентов, и объемом микропор – критерием каталитической активности. Удобным инструментом для сравнения текстурных свойств иерархических цеолитов, независимо от метода их синтеза, является фактор иерархии (HF) [163]:

$$HF = \frac{V_{\text{микропор}}}{V_{\text{общий}}} \cdot \frac{S_{\text{внешняя}}}{S_{\text{БЭТ}}}$$

Увеличение фактора иерархии означает рост площади внешней поверхности без существенной потери объема микропор. На Рис. 24 приведены зависимости соотношения $\frac{S_{\text{внешняя}}}{S_{\text{общая}}}$ от $\frac{V_{\text{микропор}}}{V_{\text{общий}}}$ для факторов иерархии в диапазоне 0,05-0,3. Пористая

¹ Внешняя поверхность – это сумма поверхности мезо- и макропор и геометрической поверхности частиц.

структура материала определяет его расположение на графике, максимальные факторы иерархии составляют 0,15-0,2 для иерархических цеолитов, синтезированных методами структурирования нанокристаллов и десиликации.

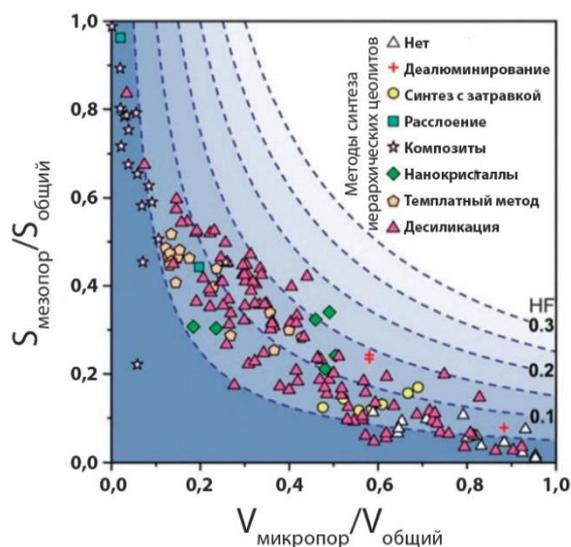


Рис. 24. Зависимости отношения $\frac{S_{\text{внешняя}}}{S_{\text{общая}}}$ от $\frac{V_{\text{микропор}}}{V_{\text{общий}}}$ для факторов иерархии в диапазоне 0,05-0,3. Текстуальные характеристики для широкого набора иерархических цеолитов, синтезированных различными методами нанесены на график. Рисунок адаптирован из [164].

Расположение и связность мезо/макропор иерархических цеолитов можно изучать с применением томографических методов, основанных на взаимодействии видимого света, рентгеновских лучей либо электронов с материалом, которые дают информацию о трехмерном строении образца в различных масштабах [165]. Арамбуро и коллеги продемонстрировали возможность применения конфокальной флуоресцентной микроскопии для визуализации мезопор крупных кристаллов цеолитов (100×20×20 мкм) до и после обработки паром [166,167]. Цеолиты пропитывали раствором красителей (профлавина, стильбена и нильского синего) и исследовали на конфокальном микроскопе, оснащенный лазерами с длинами волн, на которых красители поглощают излучение и флуоресцирует (Рис. 25).

Томографические методы, основанные на взаимодействии рентгеновского излучения с материалом, обеспечивают разрешающую способность выше 1 мкм. Использование синхротронного рентгеновского излучения увеличивает разрешение до 100 нм, что делает метод подходящим для объемной визуализации макропористой структуры цеолитных материалов [168].

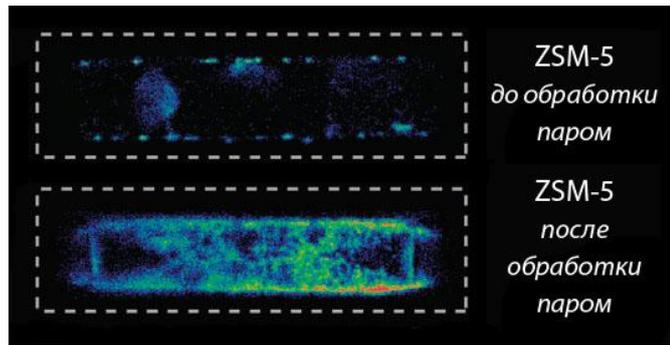


Рис. 25. Изображения конфокальной флуоресцентной микроскопии кристаллов цеолита ZSM-5 размером $100 \times 20 \times 20$ мкм, пропитанных профлавином. $\lambda_{\text{лазера}} = 488$ нм. Изображения представлены как термальные карты – чем теплее цвет, тем выше интенсивность сигнала флуоресценции. Рисунок адаптирован из [166].

Метод электронной томографии (3D ПЭМ) дает детальную информацию о размере, расположении и связности мезопор [169].

Количественный метод для изучения связности пор в объеме иерархически пористых материалов – спектроскопия аннигиляции позитронов, основанный на зависимости времени жизни позитронов от размера и связности пор [170]. Когда позитроны попадают в образец, они могут аннигилировать с выделением гамма-излучения либо связаться с электронами и образовать позитроний. Парапозитроний быстро распадается, а ортопозитроний может диффундировать в порах цеолита, а затем распадаться со временем жизни, пропорциональным размеру пор, либо покинуть пористое пространство и распадаться в вакууме (Рис. 26). Интенсивность сигнала от распада ортопозитрония в вакууме является критерием связности пор.

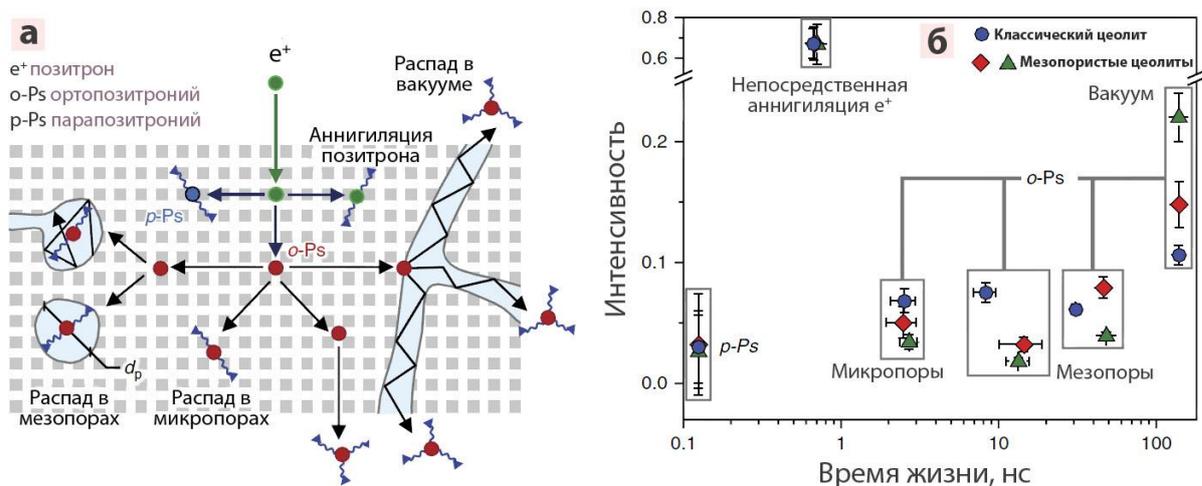


Рис. 26. а) Схема аннигиляции позитронов после их попадания в пористое пространство иерархических цеолитов. б) Времена жизни и интенсивности сигналов аннигиляции позитронов, распада парапозитрония и ортопозитрония внутри микро/мезопор и в вакууме. Рисунок адаптирован из [170].

1.3.3. Состояние активных центров

Внедрение дополнительных транспортных мезо/макропор изменяет кислотные свойства цеолитов – уменьшает концентрацию Бренstedовских кислотных центров и увеличивает концентрацию Льюисовских центров, независимо от типа решетки и метода синтеза цеолита, вследствие изменения координации алюминия на поверхности мезопор (Рис. 27).

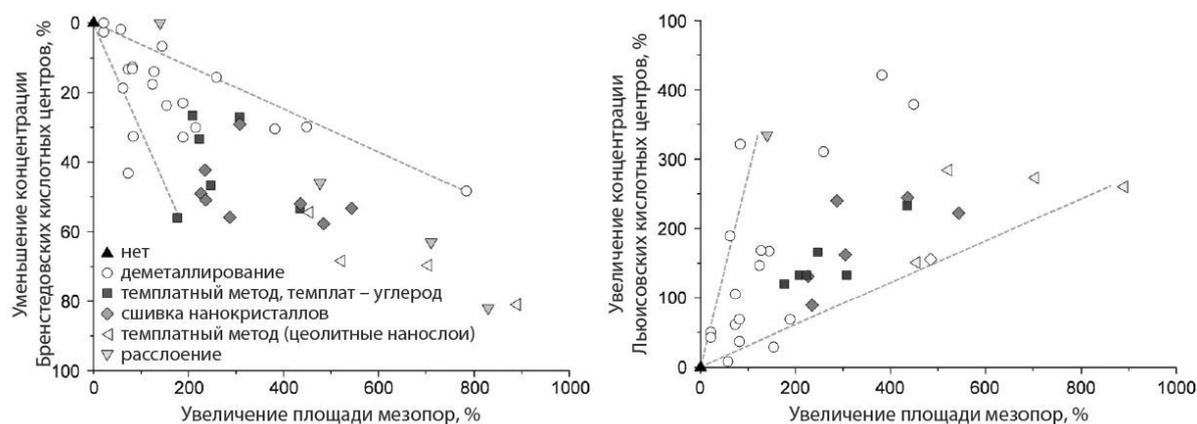


Рис. 27. Изменение концентрации кислотных центров при увеличении поверхности мезопор для иерархических цеолитов, синтезированных различными методами. Рисунок адаптирован из [171].

В случае иерархических цеолитов возникает задача поиска количества и силы кислотных центров на поверхности мезо/макропор, имеющих наибольшую каталитическую активность, особенно в реакциях с участием крупных молекул. Задача решается путем измерения концентрации адсорбированных оснований различного размера методами ИК спектроскопии [172] либо ЯМР [173]. Например, в качестве зондов для исследования кислотности цеолитов методом ИК используют пиридин (0,57 нм), 2,6-лутидин (0,67 нм) и 2,4,6-коллидин (0,74 нм) [174]. Относительное количество кислотных центров на поверхности мезо/макропор (индекс доступности) определяют как отношение количества кислотных центров, найденное по адсорбции 2,6-лутидина/2,4,6-коллидина, к общему количеству кислотных центров, измеренному по адсорбции пиридина [174].

Таким образом, стандартных для цеолитов физико-химических методов анализа недостаточно для всесторонней характеристики иерархических цеолитов, необходимо создание новых методов, а также привлечение подходов из смежных областей науки для получения полной информации о кристаллической структуре, текстуре и состоянии активных центров иерархических цеолитов – факторов, определяющих их адсорбционные и каталитические свойства.

1.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературы показал, что активность и стабильность иерархических цеолитов во многих процессах значительно выше относительно классических микропористых цеолитных катализаторов.

В литературном обзоре собран материал по влиянию условий синтеза (температуры, соотношения реагентов, старения) на размер и морфологию цеолитных кристаллов, который является удобным инструментом для разработки методов синтеза новых катализаторов на основе наноцеолитов и иерархических цеолитов.

В систематических исследованиях влияния условий синтеза на размер и морфологию кристаллов основное внимание исследователей сосредоточено на силикалите-1, а данные по Fe-силикалиту-1 в литературе отсутствуют. В представленной далее работе мы решили разработать метод синтеза материалов на основе иерархического Fe-силикалита, в том числе состоящих из монодисперсных нанокристаллов с требуемым размером частиц.

Рассмотрены два принципиально разных подхода к синтезу иерархических цеолитов: *top-down* – создание иерархической пористости путем частичной деструкции либо перестройки решетки кристаллов цеолита и *bottom-up* – формирование дополнительных пор непосредственно во время кристаллизации цеолита.

Для синтеза иерархических цеолитов мы выбрали *bottom-up* подход, поскольку его применение позволяет целенаправленно синтезировать иерархические цеолиты с высокой кристалличностью и требуемыми текстурными характеристиками.

Далее в тексте мы будем называть «Fe-силикалит-1» как «Fe-силикалит».

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. РЕАКТИВЫ

Тетраэтилортосиликат (ТЭОС, Ангара-реактив), диоксид кремния (SiO_2 , 99 мас. %, Aldrich), тетрапропиламмония гидроксид (ТПАОН, 25 мас. % водный раствор, Acros), тетрапропиламмония бромид (ТПАВr, Acros), тетраэтиламмония гидроксид (ТЭАОН, 20 мас. % водный раствор, Acros), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (> 99 мас. %, Merck), алюминия изопропоксид ($\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$, Acros), NaOH (98 мас. %, Теллура) и этанол (95 %, Фармацея) использовали для синтеза цеолитов, щавелевую кислоту ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Реахим) и аммиак водный (NH_4OH , ЧДА, База №1 Химреактивов) – для активации образцов Fe-силикалита и цеолита ZSM-5, соответственно.

Тетрабутиламмония гидроксид (ТБАОН, 40 мас. % водный раствор, Acros), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) и уксусную кислоту (Panreac) использовали для приготовления элюента и анализируемых проб при определении концентрации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ методом обращенно-фазовой ион-парной хроматографии.

Стирол (стабилизированный 1 мас. % гидрохинона, Ангара-реактив) и персульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Acros) использовали для синтеза полистирольного латекса в качестве темплата, формирующего макропористость.

Пероксид водорода (H_2O_2 , 30 мас. %, База №1 Химреактивов), фенол (ЧДА, Реахим), этилендиаминтетраацетат натрия (Трилон Б, Реахим), кларитромицина лактобионат (клацид, Abbott Laboratories), лигнин (lignin alkali, typical $M_w = 28000$, Aldrich), HNO_3 (ОСЧ, База №1 Химреактивов) и $^{60}\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ (Amersham International) использовали для каталитических испытаний.

Перманганат калия (KMnO_4 , Вектон), сульфат титанила (TiOSO_4 , ХЧ, Реахим) и H_2SO_4 (ОСЧ, Реахим) применяли для определения концентрации пероксида водорода. Кобальт хлористый шестиводный ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ч, Реахим) и HCl (ОСЧ, Сигма Тек) использовали для подготовки проб к анализу общего растворенного углерода в растворе.

2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА

Полистирольный (ПС) латекс получали методом эмульсионной полимеризации, для изучения влияния условий синтеза на размер частиц варьировали температуру синтеза и соотношение H_2O /стирол (Таблица 5). Требуемый объем дистиллированной воды помещали в термостатируемый четырехгорлый реактор, нагревали до необходимой температуры. Реактор с полезным объемом 2 л был снабжен роторной мешалкой с тефлоновыми лопастями, обратным холодильником, капельной воронкой для подачи

реагентов и капилляром для продувания азотом. Стирол для синтезов промывали 4 раза 1 М водным раствором NaOH равного объема для удаления стабилизатора, затем 4 раза дистиллированной водой равного объема. Промытый стирол приливали в реактор при перемешивании и продувании азотом и дожидались установления требуемой температуры водной эмульсии в течение 15 минут. В отдельной колбе готовили раствор инициатора: необходимую массу персульфата калия растворяли в 100 мл дистиллированной воды и нагревали до требуемой температуры (60–90 °С). Инициатор добавляли в водную эмульсию стирола. Полимеризацию проводили при постоянной температуре, постоянном перемешивании и продувании азотом в течение 15 ч. Для получения коллоидных кристаллов латекс сушили при 50 °С либо центрифугировали 12 часов при относительном центробежном ускорении 1500 g, а затем сушили при комнатной температуре.

Таблица 5. Условия синтеза полистирольного латекса.

Образцы	Объем воды, мл	Объем стирола (V_i), мл	Масса инициатора, г	Скорость перемешивания, об/мин	Температура полимеризации (T_i), °С
ПС латекс_ T_i	1800	220	0,66	250	60, 65, 70, 75, 80, 85, 90
ПС латекс_ V_i	2500	25, 50, 100, 150	2,00	300	90
ПС латекс <i>стандартный</i>	2000	200	0,66	250	90

2.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Образцы цеолитов ZSM-5, β , Fe-силикалита, композитов Fe–[аморфный SiO₂ + силикалит] и Fe–[аморфный SiO₂] синтезировали в гидротермальных (ГТ) условиях, молярные соотношения реагентов, температура и время синтезов указаны в Таблице 6. Для изучения влияния условий синтеза на размер и морфологию цеолитных кристаллов варьировали соотношение H₂O/Si, температуру синтеза, использовали различные молекулярные темплаты – ТПАОН и ТПАВr, источники кремния – SiO₂ и ТЭОС.

Приготовление ряда образцов цеолита ZSM-5 и Fe-силикалита с варьированием соотношения H₂O/Si и температуры гидротермального синтеза выполнили студенты – Ци Чжие (НГУ) и Антуан Монтиэль (École des Ponts ParisTech, Париж), соответственно.

Гель для синтеза цеолитов ZSM-5 с варьированием соотношения H₂O/Si и температуры гидротермального синтеза получали при комнатной температуре следующим образом. Растворяли 0,14 г Al(O-*i*-Pr)₃ в 1,4 мл ТПАОН при интенсивном перемешивании в течение 2 часов. Отдельно готовили раствор 0,13 г NaOH в 4,0 мл ТПАОН и дистиллированной воде (согласно молярному соотношению реагентов, указанному в Таблице 6). К полученному раствору NaOH и ТПАОН в воде по каплям

прибавляли 7,5 мл ТЭОС и перемешивали в течение 15 минут, затем прикапывали раствор $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$.

Концентрированный гель для синтеза нанокристаллов ZSM-5 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 7,3$) готовили согласно следующему протоколу. 0,34 г $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ растворяли в 14,5 мл ТПАОН при 0 °С и сильном перемешивании в течение 3 часов, затем в смесь прикапывали 18,6 мл ТЭОС и перемешивали еще 30 мин. Гель оставляли стареть на 41 ч при комнатной температуре, затем выпаривали из смеси этанол при 80 °С.

Приготовление гелей для ряда образцов Fe-силикалита с варьированием соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ при комнатной температуре проводили согласно следующей методике. 10,0 мл ТЭОС по каплям прибавляли к 10,0 мл ТПАОН и перемешивали в течение 10 мин, затем при сильном перемешивании прикапывали раствор 0,21 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 0,6 мл дистиллированной воды и перемешивали смесь 20 мин. Выпаривали из смеси этанол при 85 °С, дожидались охлаждения геля и добавляли при перемешивании дистиллированную воду в требуемом количестве (см. Таблицу 6).

Гель для синтеза Fe-силикалита с варьированием температуры гидротермального синтеза и стандартного синтеза нанокристаллов Fe-силикалита готовили по следующей методике. Раствор 10,0 мл ТЭОС и 10,0 мл этанола добавляли тонкой струйкой в раствор 10,0 мл дистиллированной воды и 10,0 мл ТПАОН при 90 °С и оставляли смесь при сильном перемешивании на 10 мин. Затем в смесь прикапывали раствор 0,21 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл дистиллированной воды и перемешивали еще 20 мин.

Гель для двухстадийного синтеза Fe-силикалита готовили согласно следующему протоколу. Раствор 40,0 мл ТЭОС и 40,0 мл этанола добавляли тонкой струйкой в раствор 40,0 мл H_2O , 8,0 мл 0,1 М NaOH и 40,0 мл ТПАОН и оставляли смесь при сильном перемешивании на 5 мин. Затем в смесь прикапывали раствор 1,5 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 7 мл дистиллированной воды и перемешивали еще 5 мин.

Приготовление гелей из маточных растворов осуществляли следующим образом. 10,0 мл ТЭОС тонкой струйкой добавляли к 30 мл маточного раствора, отделенного от кристаллов Fe-силикалита, синтезированных при 90 °С. Затем в смесь по каплям добавляли 0,2 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл дистиллированной воды и интенсивно перемешивали в течение 20 мин.

Гель для синтеза иерархического Fe-силикалита модифицировали добавлением 5 мас. % *стандартного ПС латекса* в качестве темплата, формирующего макропоры. Раствор 10,0 мл ТЭОС и 10,0 мл этанола, добавляли тонкой струйкой в раствор 10,0 мл дистиллированной воды и 10,0 мл ТПАОН и оставляли смесь при сильном перемешивании на 20 мин. Затем в смесь прикапывали раствор 0,21 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в

5,0 мл дистиллированной воды и перемешивали еще 20 мин. 10,0 мл ПС латекса добавляли в смесь предшественников и интенсивно перемешивали в течение часа.

Иерархический Fe-силикалит синтезировали с применением сухого ПС темплата, полученного путем центрифугирования образца *стандартного ПС латекса* с последующей сушкой и растиранием в ступке. 40,0 г порошка ПС темплата пропитывали последовательно 20,0 мл этанола и 20,0 мл ТЭОС, к пасте добавляли 20,0 мл ТПАОН и перемешивали 10 мин, затем к смеси прикапывали раствор 0,42 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 2,0 мл H_2O и перемешивали 10 мин.

Гель для синтеза микрокристаллов Fe-силикалита получали следующим образом при комнатной температуре. 5,00 г SiO_2 постепенно добавляли в водный раствор 0,67 г NaOH и 2,44 г ТПАВг при перемешивании и оставляли на 15 мин. После этого прикапывали раствор 0,65 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 1,0 мл дистиллированной воды, затем гель перемешивали 10 мин.

Синтез макропористых композитов Fe-[аморфный SiO_2 + силикалит] и Fe-[аморфный SiO_2] осуществляли следующим образом. 10,0 г сухого ПС темплата получали путем сушки образца *ПС латекс* 90°C при 50°C с последующим растиранием в ступке. ПС порошок промывали этанолом на воронке Бюхнера, затем высушивали при комнатной температуре. Затем темплат пропитывали раствором 0,15 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 5,0 мл этанола и высушивали в течение часа при 50°C при перемешивании каждые 10 мин. Затем для синтеза композита Fe-[аморфный SiO_2 + силикалит] пропитанный раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ темплат выдерживали над водяным паром в течение 30 мин, для синтеза образца Fe-[аморфный SiO_2] данную процедуру не проводили. Далее $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /ПС темплат смешивали с раствором, приготовленным путем добавления 5,0 г ТЭОС к 10,0 г ТПАОН с последующим перемешиванием в течение 10 мин, и помещали под пресс с давлением 0,5 атм на 5 мин.

Гель для синтеза наноцеолитов β готовили по следующей методике. Растворяли 9,0 г $\text{Al}(\text{O-i-Pr})_3$ в 112,0 мл ТЭАОН при интенсивном перемешивании в течение 2 часов. Последовательно растворяли 1,51 г NaOH и 80 г SiO_2 в 240,0 мл ТЭАОН, затем перемешивали гель 10 мин. К полученному гелю тонкой струйкой добавляли раствор $\text{Al}(\text{O-i-Pr})_3$ в ТЭАОН и перемешивали смесь 30 мин.

Полученные смеси помещали в автоклавах, снабженных тефлоновыми стаканчиками, в печь и оставляли при требуемых условиях (см. Таблицу 6).

Продукты синтеза отделяли от маточных растворов с помощью центрифугирования либо фильтрации в зависимости от размера частиц, затем промывали дистиллированной водой до $\text{pH} = 7$. Нанокристаллы промывали за три серии очистки,

состоящих из добавления воды, диспергирования в ультразвуковой ванне, центрифугирования и отделения жидкости. Остальные материалы промывали дистиллированной водой на воронке Бюхнера.

Для получения цеолитных пленок нанокристаллы цеолита β (водная суспензия 0,2 г/л) и Fe-силикалита (суспензия в этаноле, 0,06 г/л) наносили методом *spin coating* на подложки FTO (оксид олова, допированный фтором) и ITO (оксид олова, допированный индием) при скорости вращения 2500 об/мин.

Затем продукты синтеза высушивали при 100 °С в течение 12 часов. Часть *нанокристаллов* Fe-силикалита (стандартный синтез) сушили в виде суспензии нанокристаллов, другую – в виде монолитов, полученных после центрифугирования, для формирования рыхлой и плотной упаковки частиц, соответственно.

Высушенные образцы прокаливали при 500 или 550 °С в течение 5 ч в случае Fe-силикалита и цеолитов (ZSM-5 и β), соответственно, до температуры прокаливания нагревали линейно в течение 3 часов.

Активацию половины образцов нанокристаллов и микрокристаллов Fe-силикалита проводили в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном магнитной мешалкой. Порошки Fe-силикалита добавляли в 1 М раствор щавелевой кислоты, массовом соотношении порошок/раствор = 0,1 и затем перемешивали в течение 30 мин при 50 °С. Затем порошки отделяли с помощью фильтрации и промывали большим количеством воды, сушили 12 ч при 100 °С и затем прокаливали 3 ч при 500 °С (до температуры прокаливания нагревали линейно в течение 3 часов). Полученные порошки растирали в ступке и выделяли фракцию < 0,2 мм с помощью сита.

Для определения гидротермальной стабильности Fe-содержащих катализаторов суспензию 2 г образцов в 60 мл деионизованной воды помещали в тefлоновом стаканчике в автоклав и выдерживали в атмосфере аргона 8 ч при 190 °С и давлении 10 атм и/или в атмосфере воздуха 15 ч при 150 °С, давлении 4,7 атм. После обработки катализаторы отделяли центрифугированием, сушили 48 ч на воздухе, затем при 140 °С до постоянной массы.

Образцы цеолита ZSM-5 переводили в H-форму путем 15-часовой обработки порошков 0,1 М раствором NH_4OH при комнатной температуре и массовом соотношении порошок/раствор = 0,1. Порошки отделяли с помощью центрифугирования и промывали большим количеством воды путем последовательных шагов добавления воды, диспергирования, центрифугирования и отделения жидкости. Промытые образцы сушили 12 ч при 100 °С и затем прокаливали 3 ч при 550 °С.

Таблица 6. Условия синтеза материалов.

Образец	Мольное соотношение реагентов	Температура ГТ синтеза, °С	Время ГТ синтеза, ч
ZSM-5 $H_2O/Si=7$	1,00 SiO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,22 ТПАОН : 7,3 H ₂ O	160	72
ZSM-5 $H_2O/Si=10$	1,00 SiO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,2 ТПАОН : 0,05 Na ₂ O : 10,0 H ₂ O : 4,0 EtOH	160	72
ZSM-5 $H_2O/Si=25$	1,00 SiO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,2 ТПАОН : 0,05 Na ₂ O : 25,0 H ₂ O : 4,0 EtOH	160	72
ZSM-5 $H_2O/Si=50$	1,00 SiO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,2 ТПАОН : 0,05 Na ₂ O : 50,0 H ₂ O : 4,0 EtOH	160	72
ZSM-5 $H_2O/Si=100$	1,00 SiO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,2 ТПАОН : 0,05 Na ₂ O : 100,0 H ₂ O : 4,0 EtOH	160	72
ZSM-5 $H_2O/Si=150$	1,00 SiO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,2 ТПАОН : 0,05 Na ₂ O : 150,0 H ₂ O : 4,0 EtOH	160	72
ZSM-5 $H_2O/Si=300$	1,00 SiO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,2 ТПАОН : 0,05 Na ₂ O : 300,0 H ₂ O : 4,0 EtOH	160	72
ZSM-5 $T_{\text{синтеза}} = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$	1,00 SiO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,2 ТПАОН : 0,05 Na ₂ O : 10,0 H ₂ O : 4,0 EtOH	160	72
ZSM-5 $T_{\text{синтеза}} = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$	1,00 SiO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,2 ТПАОН : 0,05 Na ₂ O : 10,0 H ₂ O : 4,0 EtOH	160	72
ZSM-5 $T_{\text{синтеза}} = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$	1,00 SiO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,2 ТПАОН : 0,05 Na ₂ O : 10,0 H ₂ O : 4,0 EtOH	160	72
ZSM-5 $T_{\text{синтеза}} = 140 \text{ } ^\circ\text{C}$	1,00 SiO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,2 ТПАОН : 0,05 Na ₂ O : 10,0 H ₂ O : 4,0 EtOH	160	72
Fe-силикалит $H_2O/Si=11$	1,00 SiO ₂ : 0,28 ТПАОН : 0,006 Fe ₂ O ₃ : 11,0 H ₂ O	90	192
Fe-силикалит $H_2O/Si=20$	1,00 SiO ₂ : 0,28 ТПАОН : 0,006 Fe ₂ O ₃ : 20,0 H ₂ O	90	192
Fe-силикалит $H_2O/Si=36$	1,00 SiO ₂ : 0,28 ТПАОН : 0,006 Fe ₂ O ₃ : 36,0 H ₂ O	90	192
Fe-силикалит $H_2O/Si=61$	1,00 SiO ₂ : 0,28 ТПАОН : 0,006 Fe ₂ O ₃ : 61,0 H ₂ O	90	192
Fe-силикалит $T_{\text{синтеза}} = 90 \text{ } ^\circ\text{C}$	1,00 SiO ₂ : 0,28 ТПАОН : 0,005 Fe ₂ O ₃ : 7,7 EtOH : 23,0 H ₂ O	90	168
Fe-силикалит $T_{\text{синтеза}} = 150 \text{ } ^\circ\text{C}$	1,00 SiO ₂ : 0,28 ТПАОН : 0,005 Fe ₂ O ₃ : 7,7 EtOH : 23,0 H ₂ O	150	168
Fe-силикалит	1,00 SiO ₂ : 0,28 ТПАОН : 0,005 Fe ₂ O ₃ : 7,7 EtOH : 26,5 H ₂ O	Стадия 1 – 115	24
<i>Двухстадийный синтез</i>		Стадия 2 – 150	24

Fe-силикалит <i>Из маточного раствора</i>	Si/Fe = 100	150	168
Fe-силикалит <i>Из маточного раствора</i>	Si/Fe = 100	90	168
Fe-силикалит нанокристаллы	1,00 SiO ₂ : 0,28 ТПАОН : 0,005 Fe ₂ O ₃ : 7,7 EtOH : 23,0 H ₂ O	90	168
Fe-силикалит <i>иерархический</i> Темплат – ПС латекс	1,00 SiO ₂ : 0,28 ТПАОН : 0,005 Fe ₂ O ₃ : 7,7 EtOH : 23,0 H ₂ O m(SiO ₂)/m(ПС) = 5,38	90	168
Fe-силикалит <i>иерархический</i> Темплат – ПС коллоидный кристалл	1,00 SiO ₂ : 0,28 ТПАОН : 0,005 Fe ₂ O ₃ : 7,7 EtOH : 10,0 H ₂ O m(SiO ₂)/m(ПС) = 0,067	90	168
Fe-силикалит микрочристаллы	1,00 SiO ₂ : 0,1 Na ₂ O : 0,11 ТПАВr : 0,01 Fe ₂ O ₃ : 25,0 H ₂ O	160	72
Fe-[аморфный SiO ₂ +силикалит] Темплат – ПС коллоидный кристалл	1,00 SiO ₂ : 0,008 Fe ₂ O ₃ : 0,51 ТПАОН : > 17,4 H ₂ O m(SiO ₂)/m(ПС) = 0,13–1	110	40
Fe-[аморфный SiO ₂] Темплат – ПС коллоидный кристалл	1,00 SiO ₂ : 0,008 Fe ₂ O ₃ : 0,51 ТПАОН : 17,4 H ₂ O m(SiO ₂)/m(ПС) = 0,13	110	40
Цеолит β	1,00 SiO ₂ : 0,017 Al ₂ O ₃ : 0,11 ТЕАОН : 0,07 Na ₂ O : 8,7 H ₂ O	100	240

2.4. ПРИБОРЫ

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводил Богданов С.В. на дифрактометре D500 (Siemens), для записи спектров использовали монохроматизированное $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Гидродинамический диаметр частиц цеолита в суспензиях методом динамического рассеяния света определяли с помощью Zetasizer Nano (Malvern) в лаборатории бионанотехнологии ИХБФМ СО РАН. Средний размер частиц в суспензиях и распределение частиц по размерам измеряла Акимова Л.А. методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer-2000 (Malvern) с использованием лазера с длиной волны 470 нм.

Элементный состав образцов измеряли Яцко Н.П. и Сергеева Л.А. с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV (Perkin Elmer).

Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены Рудиной Н.А. на приборе JSM-6460LV (JEOL) с ускоряющим напряжением 15–20 кВ.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии сделаны Герасимовым Е.Ю. на приборе JEM-2010 (JEOL) с ускоряющим напряжением 200 кВ и в НГУ Хандархаевой С.Е. на приборе JEM-2200FS (JEOL) при 200 кВ.

Текстурные характеристики образцов определяли Аюпов А.Б. и Ефименко Т.Я. с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота и аргона при температурах $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ и $-186 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно, на приборах Autosorb-6B-Kr (Quantachrome) и ASAP-2400 (Micromeritics). Перед тестированием образцы подвергались тренировке путем откачивания воздуха и выдерживания при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Расчет удельной площади поверхности осуществляли из анализа адсорбционной ветви изотермы по методу БЭТ в области относительных давлений 0,05–0,20 [175]. Распределение мезопор по размерам вычисляли с помощью методов ВЖН [176] и NLDFT [177]. Объем микропор и площадь поверхности мезопор были рассчитаны по α_s -методу с использованием изотерм адсорбции азота и аргона на силикагеле LiChrospher Si-1000 [178,179]. Кислотность образцов измерял Лысиков А.И. методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH_3) с помощью лабораторного стенда. Газовая линия стенда схематично представлена на Рис. 28. В нее входят два регулятора расхода газа на аммиак и гелий (РРГ-12), реактор с анализируемым образцом, контролируемым разогревом (ΔU), измерительными хромель-алюмелевыми термопарами внутри слоя (ХА1) и на печке (ХА2), дросселем

для контролируемой скорости отбора пробы в камеру предварительного вакуумирования (Д), вакуумного регулятора давления для поддержания постоянного давления на входе масс-спектрометра 0,1 атм (РДДС), вакуумного насоса (ВН), дроссель-накателя для регулировки потока в аналитическую камеру масс-спектрометра RGA100 (Stanford Research System).

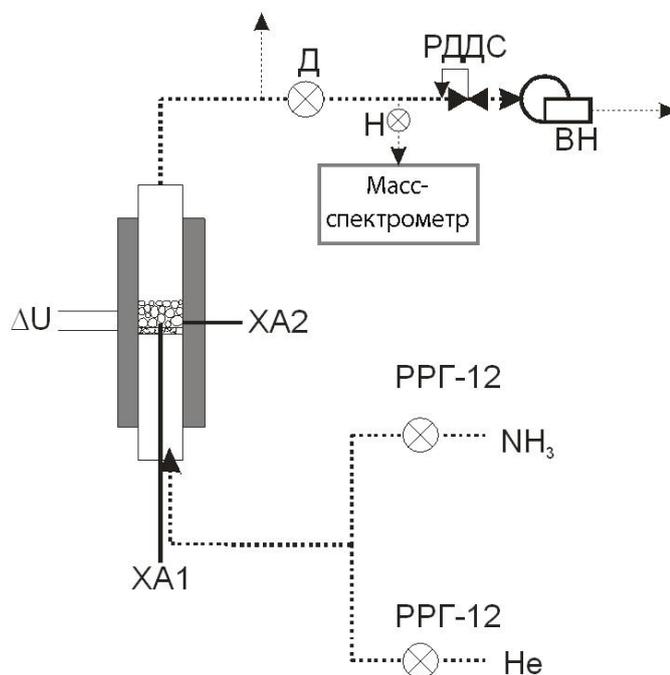


Рис. 28. Газовая линия установки для проведения анализа ТПД аммиака.

Измерение кислотности методом ТПД проводили в полуавтоматическом режиме в несколько последовательных этапов, подробнее описанных ниже.

1. Настройка измерительного блока масс-спектрометра

Перед началом измерений из камеры масс-спектрометра откачивали газовую атмосферу до давления 10^{-8} мБар и ниже, в камере предварительного вакуума устанавливали давление 0,1 Бар. После этого включали измерительный блок масс-спектрометра и ионизатор (24 В, 10Вт). Затем натекателем выставляли рабочее давление в измерительной камере (10^{-5} мБар).

2. Тренировка образца

0,2–1,0 г твердого образца помещали в реактор в зону термопары XA1 для контроля температуры на образце. Затем проводили предварительный нагрев образца до 500–550 °С в токе гелия (скорость подачи 1 мл/с), чтобы освободить поверхность образца от паразитных соединений, таких как вода, сероводород, углекислота и пр. После тренировки образец охлаждали до температуры 100 °С в токе гелия.

3. Адсорбция аммиака

При температуре 100 °С к газовому потоку гелия добавляли аммиак так, чтобы объемная доля аммиака составляла 50 % (скорость подачи 1 мл/с) в течение 5 минут. Затем поток аммиака перекрывали и ждали выхода пика проскока сигнала аммиака на масс-спектрометре.

4. Измерение ТПД NH₃

Измерение проводили при линейном разогреве слоя образца и постоянной скорости подачи гелия до конечной температуры. Скорость нагрева составляла 600 К/ч. После достижения критической температуры охлаждали реактор, вынимали образец и повторно взвешивали.

5. Обработка выходных кривых ТПД NH₃

Обработку кривых ТПД NH₃ осуществляли автоматически в программе, написанной в среде Labview, получали следующую зависимость:

$$h(T) = \overline{n_{NH_3}} \cdot \frac{dt}{dT} \text{ [моль/К/г]}$$

Дальнейшую обработку проводили в среде origin, кривую аппроксимировали как совокупность гауссиановских пиков:

$$h = \sum_i \frac{H_i}{w_i \sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{(T-T_{c,i})^2}{w_i^2}}$$

где H_i – интегральная кислотность i кислотной группы, T – температура, $T_{c,i}$ – характерная температура i кислотной группы, w_i – температурная полуширина i группы.

Общую интегральную кислотность определяли как сумму интегральных кислотностей всех групп:

$$H = \sum_i H_i .$$

Электронные спектры диффузного отражения снимала Ларина Т.В. на спектрофотометре UV-2501 PC (Shimadzu) в диапазоне 11000–54000 см⁻¹.

2.5. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

2.5.1. Определение концентрации пероксида водорода в растворе

Концентрацию пероксида водорода определяли спектрофотометрическим методом по величине оптического поглощения комплекса H₂O₂ с TiOSO₄ ($\epsilon = 725 \pm 20 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$; $\lambda = 400 \text{ нм}$). Для этого к аликвоте анализируемого раствора добавляли 5 мл TiOSO₄ (1,0 г/л) в 0,2 М серной кислоте, доводили объем до 10,0 мл и измеряли оптическую плотность.

Концентрацию пероксида водорода для построения калибровочного графика определяли титрованием растворов пероксида водорода раствором 0,1 N перманганата калия, приготовленного из фиксаля.

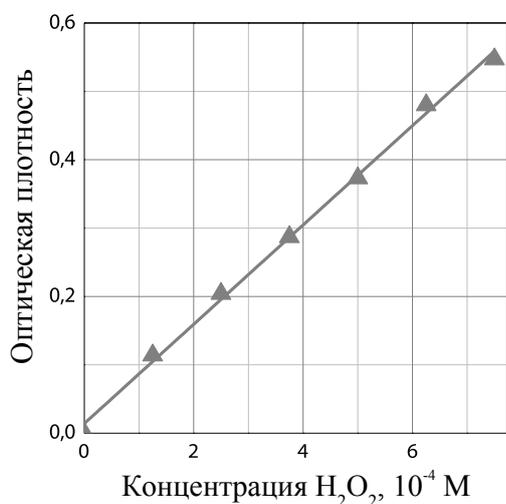


Рис. 29. Калибровочный график для определения концентрации пероксида водорода в воде.

2.5.2. Определение концентрации общего растворенного углерода в воде

Концентрацию общего растворенного углерода в растворе (ОРУ) определял Полухин А.В. с помощью анализатора общего органического углерода ТОС-V (Shimadzu) и масс-спектрометра RGA100 (HiCube). Перед анализом к аликвоте объемом 5 мл добавляли 100 мкл 0,5 М HCl для удаления неорганического углерода. Проба без неорганического углерода сжигается на платиновом катализаторе при температуре 600 °С, концентрация образующегося углекислого газа определяется с помощью ИК-детектора либо масс-анализатора.

2.5.3. Жидкостная хроматография

Измерение концентраций фенола, Na_2 ЭДТА и $Co(II)$ ЭДТА проводили на хроматографе «Милихром А-02» с использованием колонки 3357v ($d = 2$ мм, $L = 75$ мм) и сорбента – Pronto SIL-120-5-C18 AQ DB-2003 студенты НГУ – Тюлюкова И.А., Долгушев П.А., и НГТУ – Холупенко М.А. Режим измерения концентрации фенола следующий: длина волны – 230 нм, элюенты: вода 50 об. %, ацетонитрил 50 об. %, $T = 35$ °С, объем пробы – 2 мкл, скорость потока – 200 мкл/мин, время регенерации колонки – 5 мин, время анализа – 3 мин.

Для определения концентрации Na_2 ЭДТА и $Co(II)$ ЭДТА применяли метод обращенно-фазовой ион-парной хроматографии. Элюент готовили следующим образом: 1,2 г NaOH, 1,8 мл уксусной кислоты и 10 мл ТБАОН (40 мас. %)

последовательно добавляли к 0,8 л дистиллированной воды при перемешивании, затем доводили объем раствора дистиллированной водой до 1,0 л в мерной колбе. Раствор FeCl_3 готовили путем растворения 1,0 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 30,0 мл безводной уксусной кислоты с последующим доведением объема раствора дистиллированной водой до 100 мл в мерной колбе. Для определения концентрации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, к 1 мл анализируемой пробы добавляли 1 мл раствора FeCl_3 . Режим измерения концентрации Fe(III)ЭДТА : длина волны – 254 нм, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, объем пробы – 2 мкл, скорость потока – 300 мкл/мин, время регенерации колонки – 5 мин, время анализа – 2 мин. Режим измерения концентрации Co(II)ЭДТА : длина волны – 222 нм, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, объем пробы – 6 мкл, скорость потока – 400 мкл/мин, время регенерации колонки – 5 мин, время анализа – 5 мин.

2.6. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

2.6.1. Каталитическое разложение пероксида водорода

Каталитическую активность полученных Fe-содержащих материалов в реакции разложения пероксида водорода определяли барометрическим и волнометрическим методом по скорости выделения кислорода из смеси H_2O_2 /катализатор. Для определения скорости выделения кислорода использовали термостатируемый реактор объемом 5 мл, присоединенный к барометрической/волнометрической установке и оборудованный магнитной мешалкой. Каталитическую реакцию разложения H_2O_2 проводили при следующих условиях: $T = 20\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{жидкой фазы}} = 2,5\text{--}50$ мл, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,05\text{--}4,0$ М, $C_{\text{катализатора}} = 20,0$ г/л.

Стабильность катализаторов в реакции разложения пероксида водорода изучали по скорости выделения кислорода после удаления катализатора. Для этого реакцию проводили при $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{жидкой фазы}} = 5$ мл, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0$ М, $C_{\text{катализатора}} = 20,0$ г/л, через 10 мин после начала реакции суспензию фильтровали, затем 2,5 мл фильтрата помещали в термостатируемый реактор и измеряли скорость выделения кислорода на барометрической установке.

2.6.2. Адсорбционные испытания

Адсорбцию фенола, $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ и Co(II)ЭДТА и лигнина на Fe-силикалите и композите проводили при 20 или 30 $^\circ\text{C}$ в статическом реакторе объемом 20 мл. К 10,0 мл жидкой фазы с начальной концентрацией растворенного углерода 0–5,0 г/л прибавляли 0,2 г адсорбента, через 2 часа суспензию центрифугировали, концентрацию фенола и лигнина измеряли с помощью ТОС-V по ОРУ, концентрацию $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ и Co(II)ЭДТА определяли посредством жидкостной хроматографии.

2.6.3. Каталитическое окисление органических веществ пероксидом водорода

Каталитические реакции окисления фенола, $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, лактобионата кларитромицина (клацида) и лигнина пероксидом водорода проводили в открытом статическом реакторе, оснащённом магнитной мешалкой при следующих условиях: $T = 20\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{жидкой фазы}} = 50\text{--}100$ мл, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,05\text{--}4,0$ М, $C_{\text{кат}} = 20,0$ г/л, $[\text{Na}_2\text{ЭДТА}]_0 = 1,0$ г/л, $[\text{клацид}]_0 = 0,30$ г/л, $[\text{PhOH}]_0 = 0,40\text{--}0,50$ г/л, $[\text{лигнин}]_0 = 0,47$ г/л. Скорость полного окисления субстрата определяли по уменьшению концентрации общего растворенного углерода в растворе.

2.6.4. Удаление радиокобальта из растворов

Эксперименты по удалению радиокобальта из хелатов $^{60}\text{Co(II)-EDTA}$ проводила Лабко В.С. в Объединённом институте энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси. Раствор $\text{Co(NO}_3)_2$ с меткой Co-60 получали внесением $^{60}\text{Co(NO}_3)_2$ в раствор $\text{Co(NO}_3)_2$. Раствор Co(II)ЭДТА с меткой Co-60 получали смешением эквимольных растворов $\text{Co(NO}_3)_2$ с меткой Co-60 и $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$. Эксперименты по удалению радиокобальта из растворов проводили в два этапа: первый этап – разрушение комплексов Co(II)ЭДТА путем окисления ЭДТА пероксидом водорода в присутствии Fe-силикалита, второй этап – осаждение кобальта в виде Co(OH)_2 . Разрушение комплексов Co(II)ЭДТА с меткой Co-60 проводили в открытом статическом реакторе, оснащённом магнитной мешалкой при следующих условиях: $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{жидкой фазы}} = 12,5$ мл, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0$ М, $C_{\text{катализатора}} = 20,0$ г/л, $[\text{Co(II)ЭДТА}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М, $t_{\text{реакции}} = 90$ мин. Адсорбционные эксперименты проводили при условиях указанных выше, но без добавления пероксида водорода, холостой эксперимент – без добавления пероксида водорода и катализатора. Затем к растворам прибавляли гидроксид натрия до $\text{pH} = 11$, осадок гидроксида кобальта вместе с катализатором отделяли с помощью центрифугирования при относительном центробежном ускорении 6800 g в течение 30 мин. Эффективность удаления радиокобальта определяли с помощью измерения радиоактивности растворов с помощью гамма-спектрометра МКС-1315 (АТОМТЕХ).

ГЛАВА 3. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННОЙ ТЕКСТУРОЙ И ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ

3.1. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА РАЗМЕР И МОРФОЛОГИЮ КРИСТАЛЛОВ

Для изучения влияния соотношения H_2O/Si в смесях предшественников на размер и морфологию кристаллов, были синтезированы серии образцов цеолитов ZSM-5 и Fe-силикалита из смесей с соотношением H_2O/Si в диапазоне 7–300.

По данным рентгенофазового анализа (Рис. 30), образцы имеют кристаллическую фазу, соответствующую цеолиту со структурой MFI [180]. Относительную кристалличность образцов рассчитывали по площади рефлексов в диапазоне $22-25^\circ$ относительно наиболее окристаллизованного образца в серии (Таблица 7).

Средний размер кристаллов измеряли с помощью метода динамического рассеяния света и оценивали с применением методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии путем измерения размера 50 частиц на снимках и усреднения полученных величин (Таблица 7).

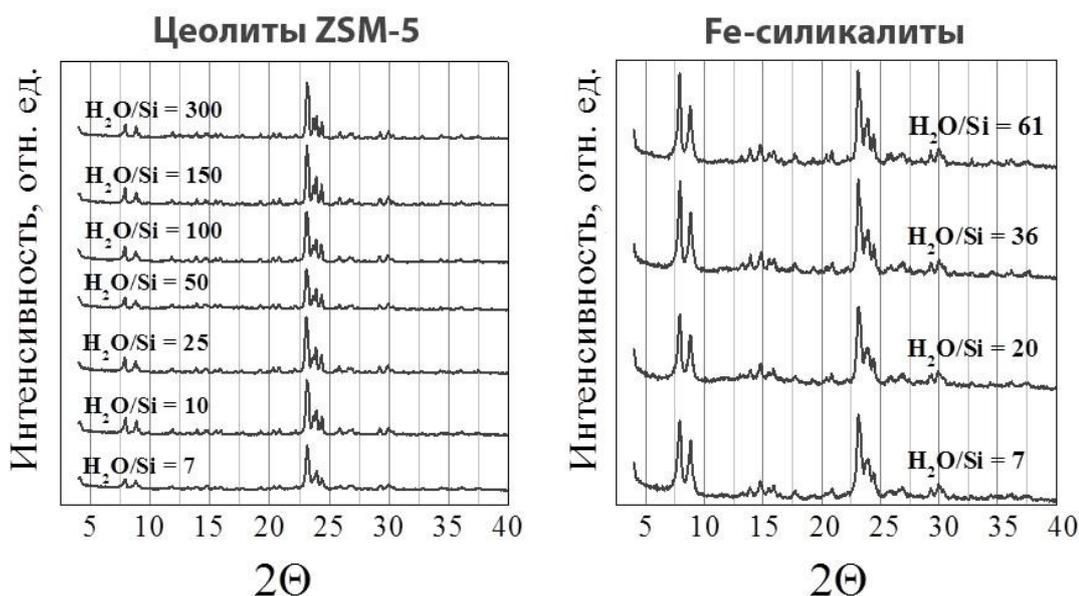


Рис. 30. Рентгенограммы образцов цеолитов ZSM-5 и Fe-силикалита, синтезированных из смесей предшественников с различным соотношением H_2O/Si .

Увеличение соотношения H_2O/Si в смесях предшественников цеолитов ZSM-5 и Fe-силикалита приводит к росту среднего размера кристаллов (Рис. 31, Таблица 7) вследствие уменьшения скорости зародышеобразования и концентрации зародышей [35]. Разбавление смеси предшественников вызывает спад pH, что ведет за собой уменьшение скорости зародышеобразования. В работе Шумана и соавторов по

варьированию количества ТПАОН в смесях предшественников силикалита-1 показано, что именно увеличение pH способствует формированию бóльшего количества зародышей, поскольку по мере частичной замены ТПАОН на ТПАВг наблюдалось увеличение размера кристаллов [36]. С другой стороны, разбавление смеси предшественников вызывает увеличение расстояния между силикатными предшественниками, что также может приводить к уменьшению скоростей зародышеобразования. Янг и соавторы обнаружили, что по мере увеличения количества раствора ТПАОН в воде в смеси предшественников с соотношениями x ТПАОН (40 мас. %) : 25 SiO₂ : 480 H₂O : 100 C₂H₅ОН ($x = 3-13$) за первоначальным уменьшением кристаллов силикалита-1 следует их рост [181]. При дальнейшем уменьшении концентрации силикатных ионов, при соотношении компонентов 5 SiO₂ : 9 ТПАОН : 8100 H₂O : 20 EtOH, процесс зародышеобразования силикалита-1 не происходит [27].

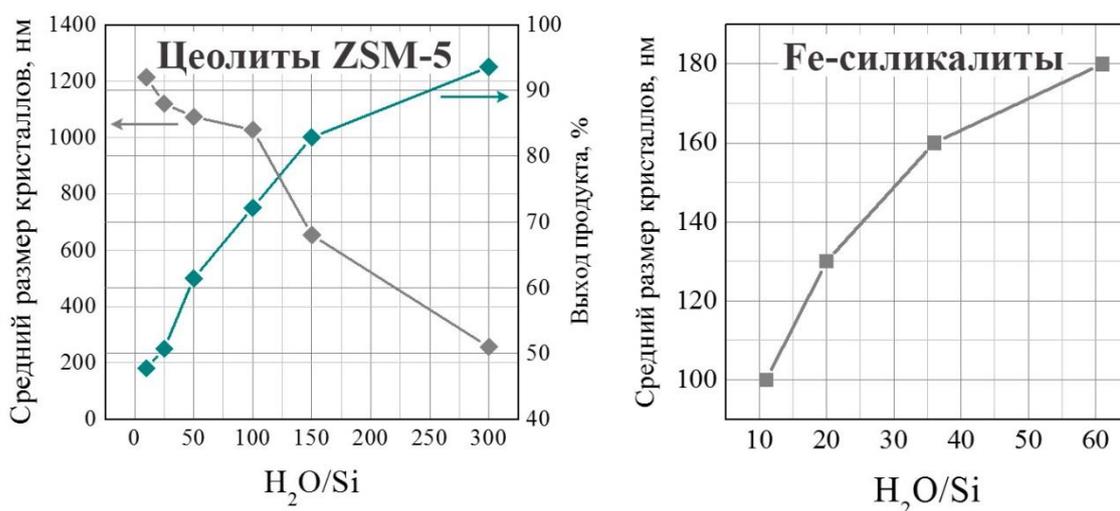


Рис. 31. Зависимости размера кристаллов и выхода продукта от соотношения H₂O/Si в смеси предшественников.

Концентрирование геля предшественника с H₂O/Si = 7 путем удаления этанола, образованного в результате гидролиза ТЭОС способствовало формированию наноцеолитов размером 30–50 нм, собранных в агрегаты размером 175 нм (Рис. 32). Увеличение соотношения H₂O/Si в смесях предшественников способствует уменьшению выхода целевого продукта (Таблица 7, Рис. 31) в результате уменьшения скорости зародышеобразования.

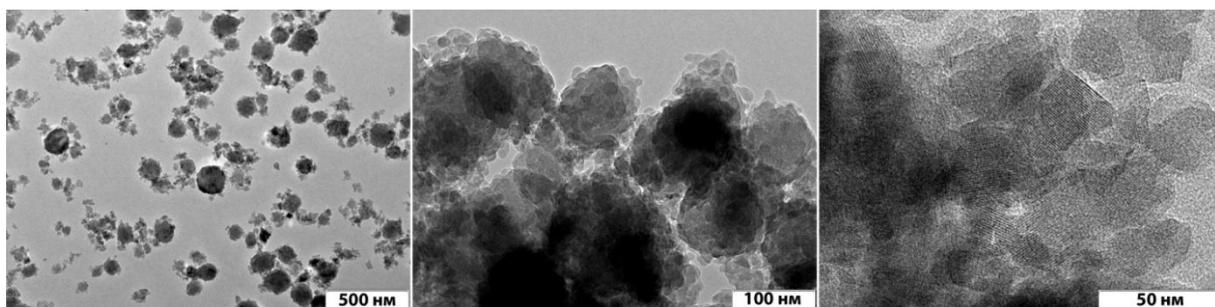


Рис. 32. Снимок СЭМ образца, синтезированного из смеси предшественников с соотношением $H_2O/Si = 7$ в отсутствие этанола.

Таблица 7. Характеристики синтезированных цеолитов.

Образец	Средний размер кристаллов, нм	Относительная кристалличность, %	Выход продукта, %
ZSM-5 $H_2O/Si = 7$	175 ^a /35 ^b	97	51
ZSM-5 $H_2O/Si = 10$	180 ^B	99	92
ZSM-5 $H_2O/Si = 25$	250 ^B	100	88
ZSM-5 $H_2O/Si = 50$	500 ^B	71	86
ZSM-5 $H_2O/Si = 100$	750 ^B	90	84
ZSM-5 $H_2O/Si = 150$	1000 ^B	98	68
ZSM-5 $H_2O/Si = 300$	1250 ^B	97	51
ZSM-5 $T_{\text{синтеза}} = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$	120 ^B	67	83
ZSM-5 $T_{\text{синтеза}} = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$	150 ^B	70	80
ZSM-5 $T_{\text{синтеза}} = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$	220 ^B	80	85
ZSM-5 $T_{\text{синтеза}} = 140 \text{ } ^\circ\text{C}$	250 ^B	93	88
Fe-силикалит $H_2O/Si=11$	100 ^a	77	—
Fe-силикалит $H_2O/Si=20$	130 ^a	76	—
Fe-силикалит $H_2O/Si=36$	160 ^a	80	—
Fe-силикалит $H_2O/Si=61$	180 ^a	77	—

Fe-силикалит $T_{\text{синтеза}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$	180 ^a	80	65
Fe-силикалит $T_{\text{синтеза}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$	450 ^b	100	79
Fe-силикалит $T_{\text{синтеза}} (1) = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{синтеза}} (2) = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$	330 ^a	100	65
Fe-силикалит Из маточного раствора $T_{\text{синтеза}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$	360 ^b	99	82
Fe-силикалит Из маточного раствора $T_{\text{синтеза}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$	265 ^a	88	84

^a по данным динамического рассеяния света

^b согласно ПЭМ

^в согласно СЭМ

Образцы Fe-силикалита, синтезированные из смесей предшественников с соотношением $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ в диапазоне 10–60, имеют узкое распределение частиц по размерам по данным динамического рассеяния света (Рис. 33). В случае цеолитов ZSM-5 по данным СЭМ при соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} < 100$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 300$ кристаллы имеют узкое распределение по размерам, в переходной области $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 150$ формируются полидисперсные кристаллы (Рис. 34).

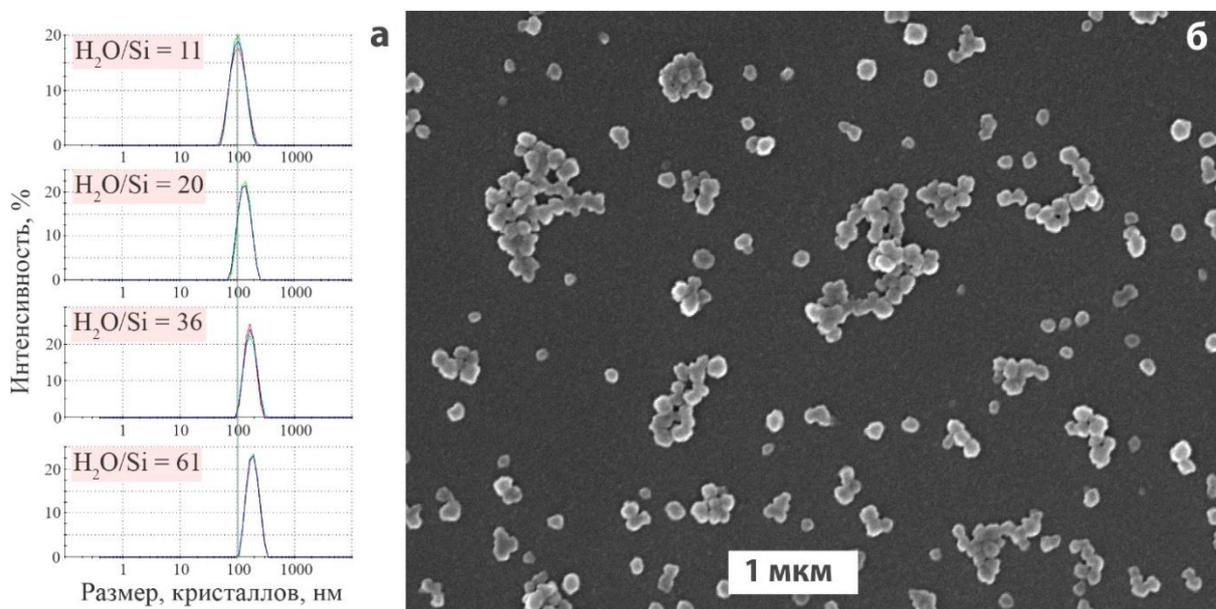


Рис. 33. а) Распределение кристаллов Fe-силикалита по размерам по данным динамического рассеяния света. б) Снимок СЭМ образца Fe-силикалита, синтезированного из смеси предшественников с соотношением $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 11$.

Морфология кристаллов также зависит от соотношения H_2O/Si в смеси предшественников (Рис. 34, 35, 36). При $H_2O/Si = 10$ и $H_2O/Si = 300$ образуются гладкие пластинчатые кристаллы. В диапазоне $25 < H_2O/Si < 100$ формируются агрегатоподобные эллипсоидные кристаллы. В переходной области при $H_2O/Si = 150$ наблюдается смесь гладких пластинчатых и агрегатоподобных кристаллов различной формы. По данным ПЭМ агрегатоподобные кристаллы являются монокристаллами (Рис. 36). Морфология кристаллов, по-видимому, связана с различными механизмами роста кристаллов в зависимости от состояния силикатных предшественников. Рост кристаллов при $25 < H_2O/Si < 100$ наиболее вероятно реализуется по механизму агрегации наночастиц, подробно рассмотренному в главе 1.2.1. В смесях с высоким рН ($H_2O/Si = 10$) и низкой концентрацией силикатных предшественников ($H_2O/Si = 300$) рост кристаллов может происходить за счет присоединения силикатных ионов, структурированных катионами ТПА⁺ [43].

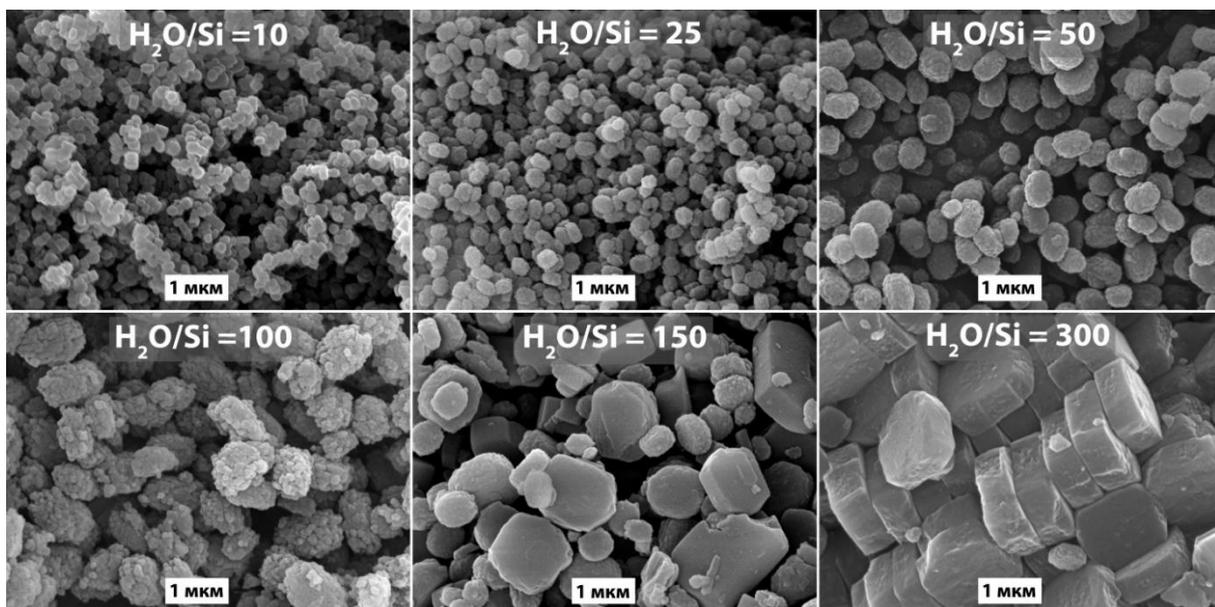


Рис. 34. Снимки СЭМ цеолитов ZSM-5, синтезированных из смесей предшественников с различным соотношением H_2O/Si .

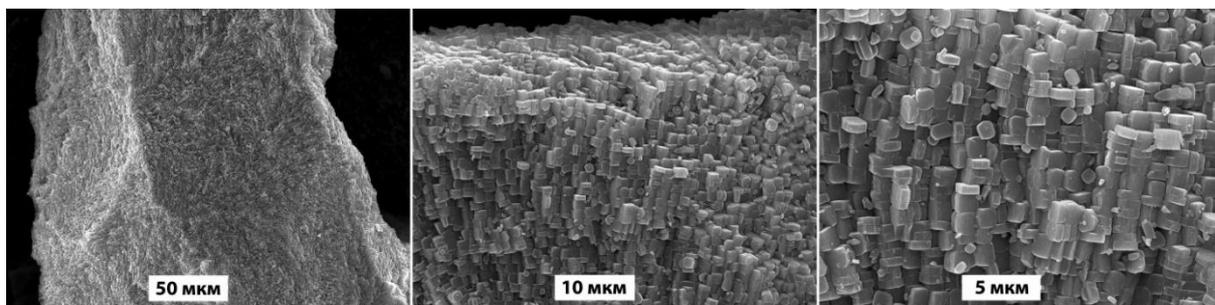


Рис. 35. Снимок СЭМ образца, синтезированного из смеси предшественников с соотношением $H_2O/Si = 300$.

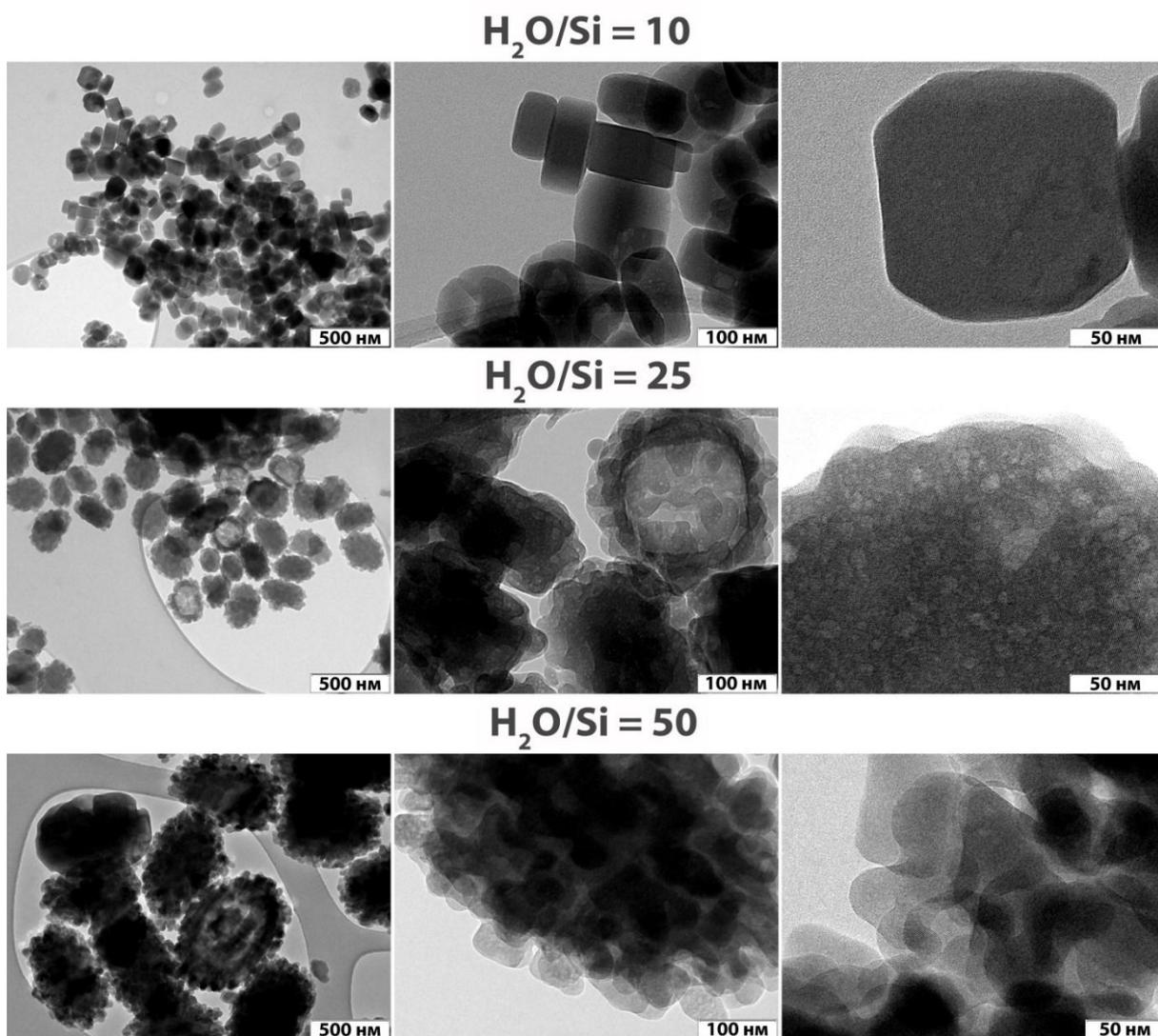


Рис. 36. Снимки ПЭМ цеолитов, синтезированных из смесей предшественников с различным соотношением H₂O/Si.

На снимках ПЭМ образцов ZSM-5, синтезированных из смесей предшественников с соотношением H₂O/Si = 25 и 50, наблюдаются мезопористые и полые кристаллы вследствие их частичного растворения в щелочной среде [77]. Склонность агрегатоподобных кристаллов к растворению может быть связана с дефектностью их структуры вследствие роста кристаллов по механизму агрегации наночастиц. Образование полых цеолитов обычно связано с градиентом концентрации алюминия, стабилизирующего решетку, от поверхности кристаллов к центру [76].

Для изучения влияния температуры гидротермального синтеза на размер и морфологию кристаллов, были синтезированы монодисперсные кристаллы цеолита ZSM-5 и Fe-силикалита при температурах 80–150 °С. Увеличение температуры гидротермального синтеза приводит к росту среднего размера кристаллов и кристалличности образцов (Таблица 7, Рис. 37).

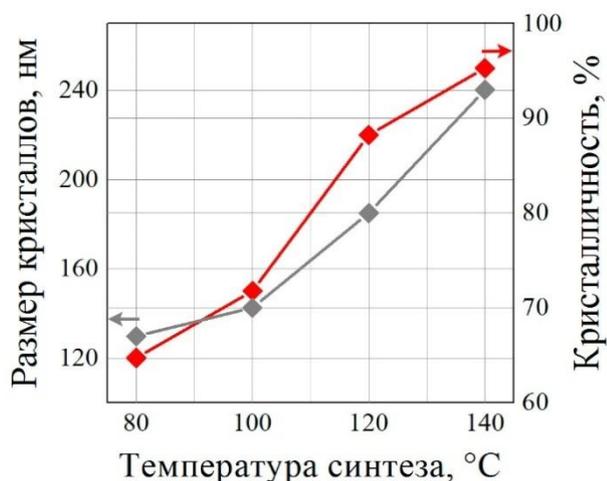


Рис. 37. Зависимости размера кристаллов и кристалличности от температуры гидротермального синтеза.

Средний размер кристаллов Fe-силикалита, синтезированных при 90 и 150 °C, составляет 180 и 450 нм, соответственно (Таблица 7, Рис. 38). Применение двухстадийного синтеза Fe-силикалита при температурах 115 °C и 150 °C позволяет получать моодисперсные кристаллы со средним размером 330 нм. Двухстадийный синтез позволяет существенно сократить время приготовления кристаллов требуемого размера. Температура первой стадии, при условии ее поддержания в течение всего индукционного периода, определяет концентрацию зародышей, и конечный размер кристаллов [182]. Понижение температуры первой стадии способствует удлинению индукционного периода и увеличению концентрации зародышей. Температура второй стадии определяет линейную скорость роста кристаллов, и ее увеличение сокращает время синтеза.

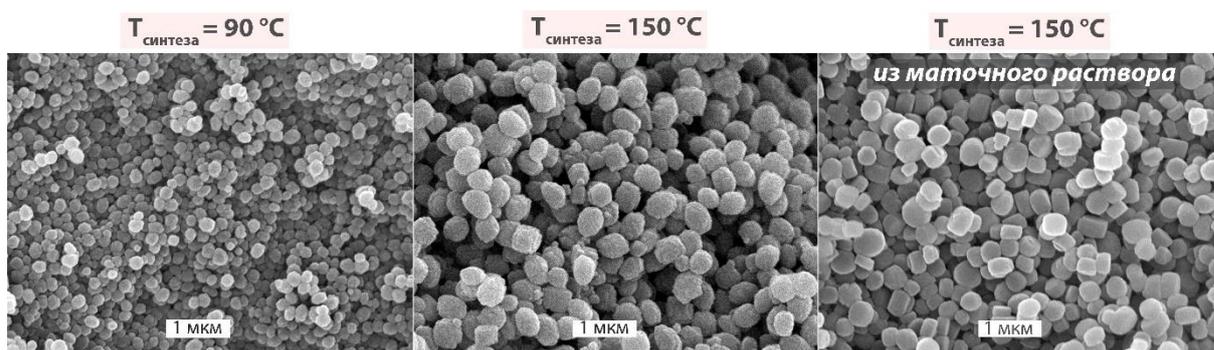


Рис. 38. Снимки СЭМ образцов Fe-силикалита, синтезированных при различных температурах.

Для экономного расходования реактивов, особенно молекулярного темплата – ТПАОН, маточные растворы, отделенные от кристаллов Fe-силикалита, использовали повторно. В результате были получены хорошо окристаллизованные моодисперсные

кристаллы Fe-силикалита с выходом продукта > 80 % и средним размером 265 и 360 нм при температурах синтеза 90 и 150 °С, соответственно (Таблица 7, Рис. 38).

Текстуальные характеристики цеолитов, синтезированных из смесей предшественников с различным соотношением H_2O/Si представлены в Таблице 8. При увеличении соотношения H_2O/Si на изотермах адсорбции наблюдается постепенное исчезновение гистерезиса (Рис. 39), общий объем пор уменьшается (Рис. 40) в результате уменьшения вклада объема мезопор между упакованными кристаллами в общий объем пор по мере увеличения размера кристаллов. Площадь внешней поверхности цеолитов при увеличении соотношения H_2O/Si сначала растет, достигает максимума для образца, синтезированного из смеси предшественников с соотношением $H_2O/Si = 50$, затем падает до минимального значения (Рис. 40). Высокие значения площади внешней поверхности образцов, синтезированных из гелей с соотношениями $H_2O/Si = 25, 50, 100$, можно объяснить наличием мезопор размером 5–20 нм.

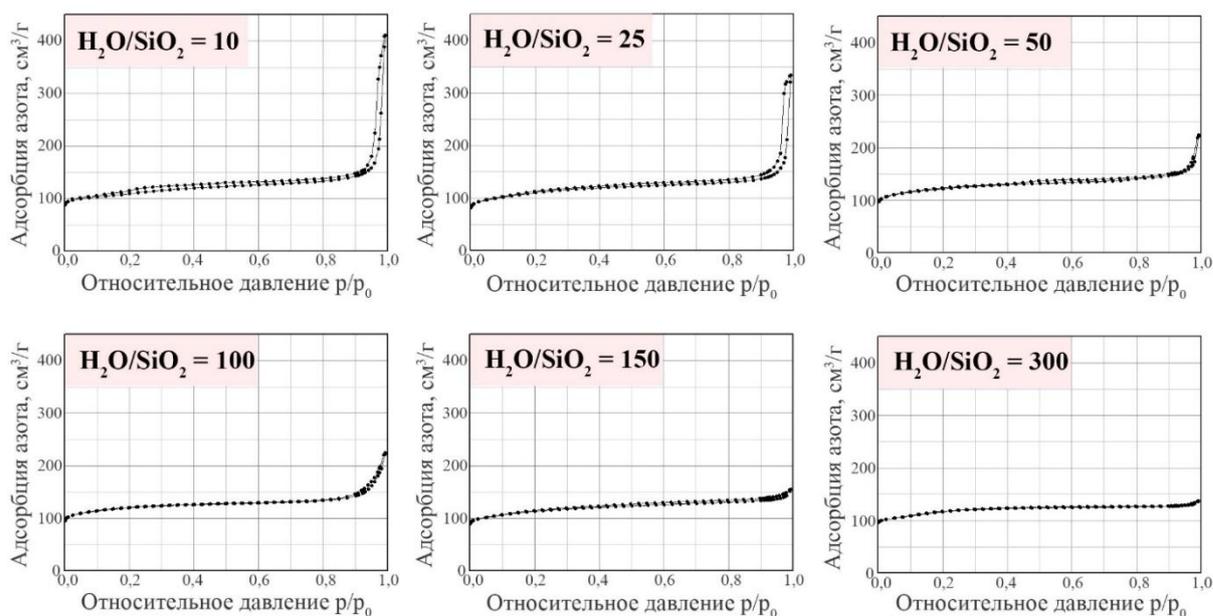


Рис. 39. Изотермы адсорбции азота на цеолитах, синтезированных из смесей предшественников с различным соотношением H_2O/Si .

Таблица 8. Текстуальные характеристики цеолитов ZSM-5.

Образец	$S_{БЭТ}, M^2/Г$	$S_{мезопор}, M^2/Г$	$V_{общий}, CM^3/Г$	$V_{микропор}, CM^3/Г$
$H_2O/Si = 10$	415	110	0,64	0,12
$H_2O/Si = 25$	402	141	0,52	0,11
$H_2O/Si = 50$	460	146	0,35	0,13
$H_2O/Si = 100$	456	137	0,35	0,13
$H_2O/Si = 150$	422	108	0,24	0,12
$H_2O/Si = 300$	435	82	0,21	0,14

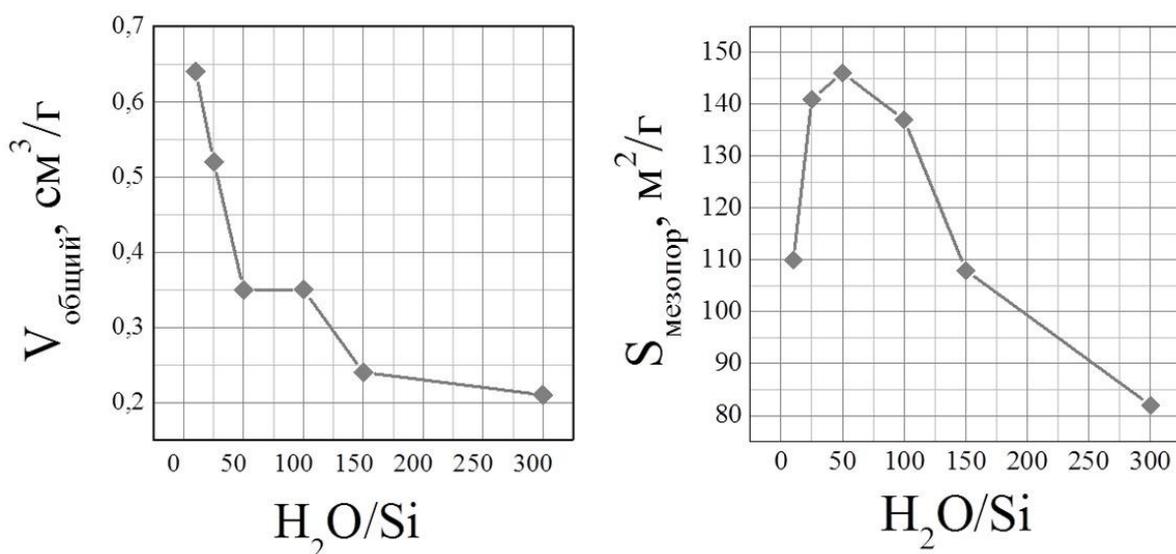


Рис. 40. Зависимость общего объема пор и площади внешней поверхности цеолитов от соотношения H₂O/Si в смеси предшественников.

Мольные соотношения Si/Al для цеолитов, синтезированных при различных соотношениях H₂O/Si по данным рентгенофлуоресцентного анализа (Таблица 9) меньше расчетных величин, за исключением образца, синтезированного из смеси предшественников с соотношением H₂O/Si – 300. По литературным данным соотношение Si/Al в продукте синтеза зависит от pH смеси предшественников: чем выше pH, тем больше алюминия встраивается в решетку цеолита [183].

Кривые ТПД NH₃ для цеолитов в Na- и H-форме, разложенные на функции Гаусса, приведены на Рис. 41. Количества адсорбированного NH₃ рассчитывали путем интегрирования кривых ТПД NH₃ и отдельных пиков, соответствующих кислотным центрам разной силы (Таблица 9). Сила и концентрация кислотных центров цеолитов в Na-форме отличается в зависимости от содержания Na⁺ в образцах: по мере увеличения содержания ионов натрия уменьшается концентрация сильных и увеличивается концентрация средних и слабых кислотных центров (Таблица 9). Перевод цеолитов в H-форму приводит к формированию сильных кислотных центров, способствующих появлению высокотемпературных пиков в диапазоне 415–430 °С на кривых ТПД NH₃. Концентрация сильных кислотных центров для всех цеолитов близка и находится в диапазоне 0,04–0,08 ммоль/г.

Таким образом, разработаны методы синтеза кристаллов цеолита ZSM-5 и Fe-силикалита с требуемым размером в диапазоне от 30 до 5000 нм и морфологией.

Таблица 9. Кислотные характеристики цеолитов ZSM-5, приготовленных из гелей предшественников с различным соотношением H₂O/Si. T_{старения} = 25 °C.

Образец	Si/Al ^a	Si/Al ^b	Na, % <i>Цеолит в Na-форме</i>	a _m (NH ₃) ^b , ммоль/г <i>Цеолит в Na-форме</i>	a _m (NH ₃) ^b , ммоль/г <i>Цеолит в H-форме</i>	<i>Цеолит в Na-форме</i>		<i>Цеолит в H-форме</i>	
						T _{max} , °C	n (NH ₃) ^г , ммоль/г	T _{max} , °C	n (NH ₃) ^г , ммоль/г
H ₂ O/Si = 10	50	36	1,82	0,20	0,31	140	0,03	154	0,11
						176	0,04	221	0,15
						263	0,13	445	0,05
H ₂ O/Si = 20	50	33	1,92	0,35	0,36	140	0,05	146	0,10
						184	0,10	218	0,18
						291	0,20	414	0,08
H ₂ O/Si = 50	50	32	1,39	0,37	0,35	158	0,16	154	0,10
						256	0,21	222	0,18
H ₂ O/Si = 100	50	28	0,97	0,39	0,23	432	0,07	432	0,07
						154	0,14	146	0,06
						228	0,18	222	0,13
H ₂ O/Si = 150	50	37	0,59	0,30	0,28	442	0,07	422	0,04
						151	0,13	154	0,01
						213	0,12	216	0,13
H ₂ O/Si = 300	50	69	0,08	0,28	0,17	385	0,05	423	0,05
						155	0,12	152	0,06
						209	0,10	206	0,09
						431	0,06	428	0,04

^a по соотношению реагентов

^b по данным рентгенофлуоресцентного анализа

^b адсорбционная емкость образцов по отношению к NH₃,

^г количество NH₃, адсорбированного на кислотных центрах разной силы, рассчитанное по площади пиков на кривых ТПД-NH₃ с максимумами при T_{max}.

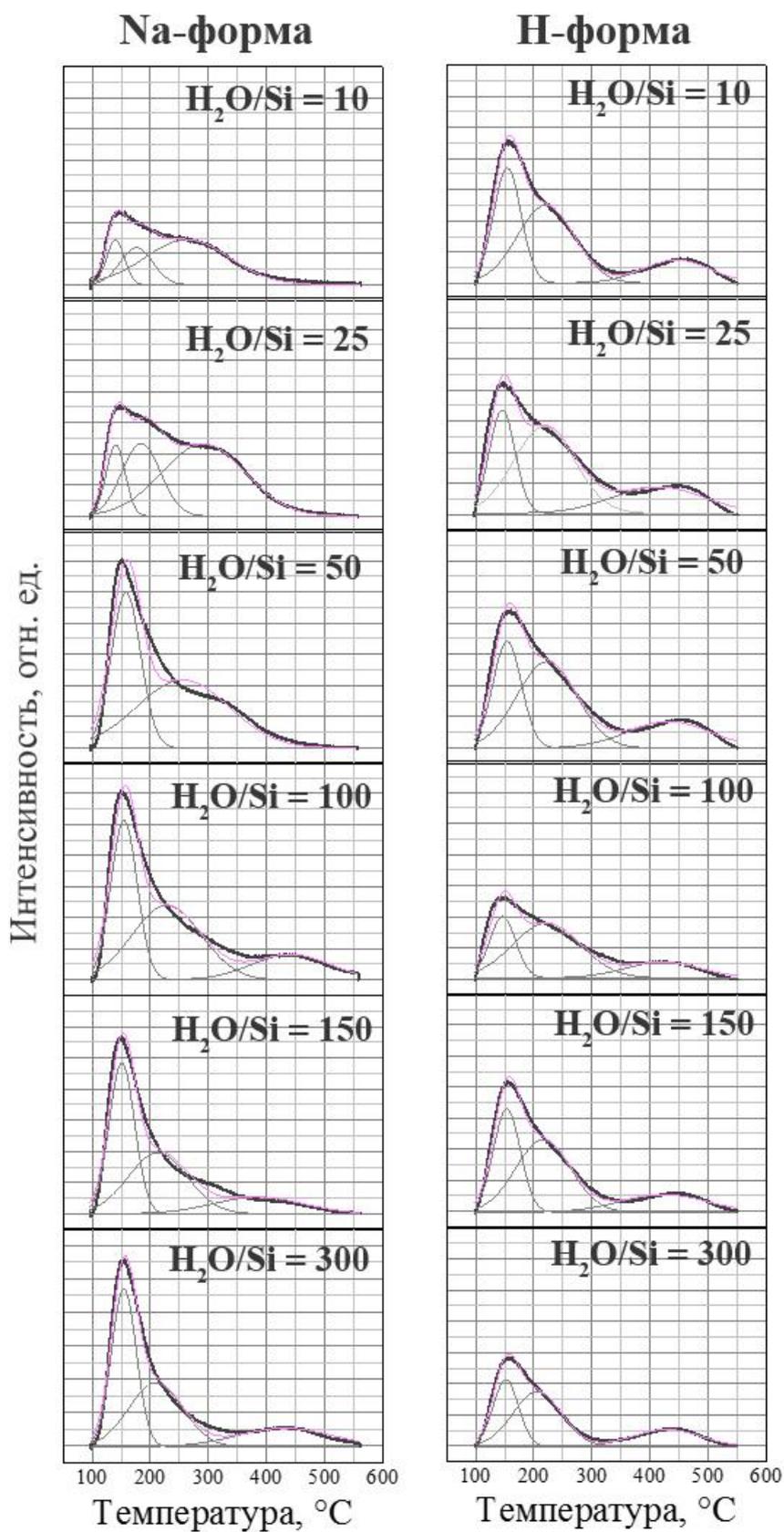


Рис. 41. Кривые термопрограммируемой десорбции аммиака с цеолитов, синтезированных при различном соотношении H_2O/Si в смеси предшественников. Приведены также кривые деконволюции.

3.2. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СБОРКИ НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ТЕКСТУРНЫЕ

ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЕРАРХИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

Для формирования иерархически пористых материалов методом структурирования нанокристаллов использовали суспензии хорошо окристаллизованных частиц цеолита β и Fe-силикалит с узким распределением кристаллов по размерам и средним гидродинамическим диаметром 80 и 180 нм, соответственно (Рис. 42).

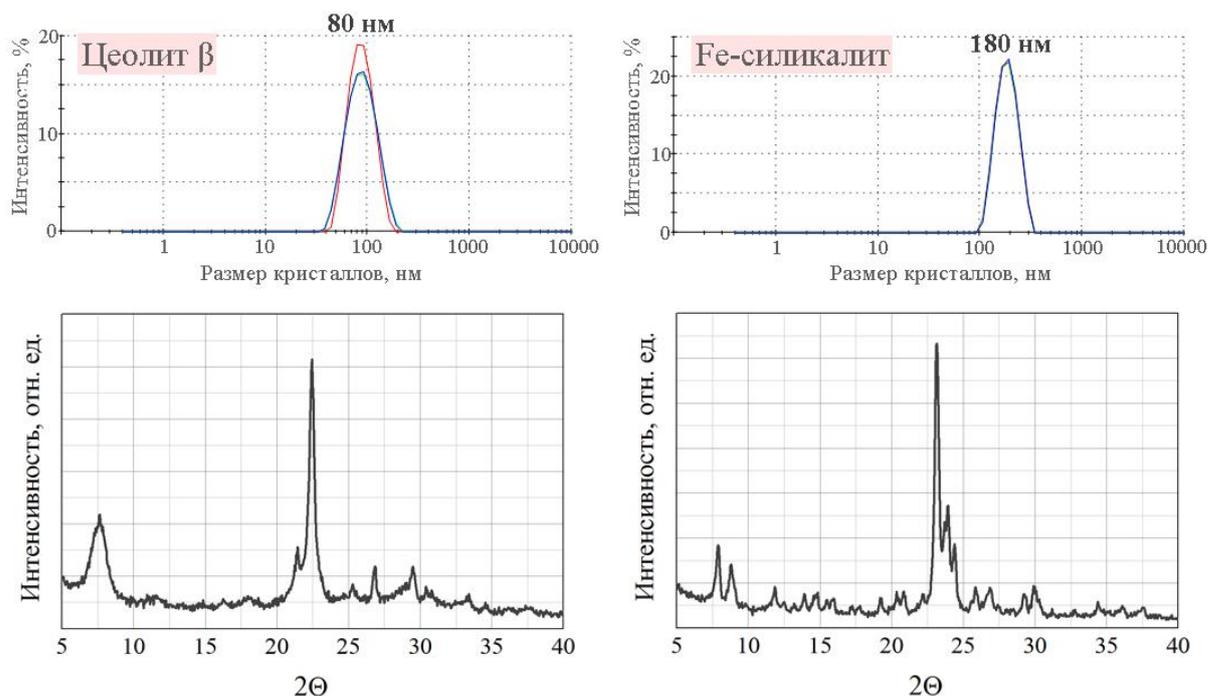


Рис. 42. Распределение кристаллов по размерам в суспензиях цеолита β и Fe-силикалит по данным динамического рассеяния света и рентгенограммы соответствующих порошков, полученных из суспензий.

По данным ПЭМ частицы цеолита β и Fe-силикалит являются монокристаллами с агрегатоподобной морфологией, что свидетельствует в пользу формирования кристаллов по механизму агрегации наночастиц (Рис. 43). Структурирование кристаллов проводили путем центрифугирования суспензий с последующей сушкой и либо непосредственно с помощью сушки при 50 °С. В результате были получены прозрачные опалесцирующие частицы размером 2–5 мм (Рис. 44, 45), которые затем тщательно растирали в ступке либо оставляли в неизменном виде и прокаливали для удаления молекулярного темплата и связывания кристаллов за счет реакции дегидратации с участием Si–ОН групп соседних частиц [184]. Прокаливание опалесцирующих блоков и порошка способствовало формированию агрегатов с плотной и рыхлой упаковкой кристаллов, соответственно. Причем последующее растирание прокаленных крупных блоков приводило к уменьшению размера частиц

при сохранении плотной упаковки кристаллов, что подтверждается узким распределением пор по размерам с максимумом при 25–30 нм (Рис. 46) и данными СЭМ (Рис. 44).

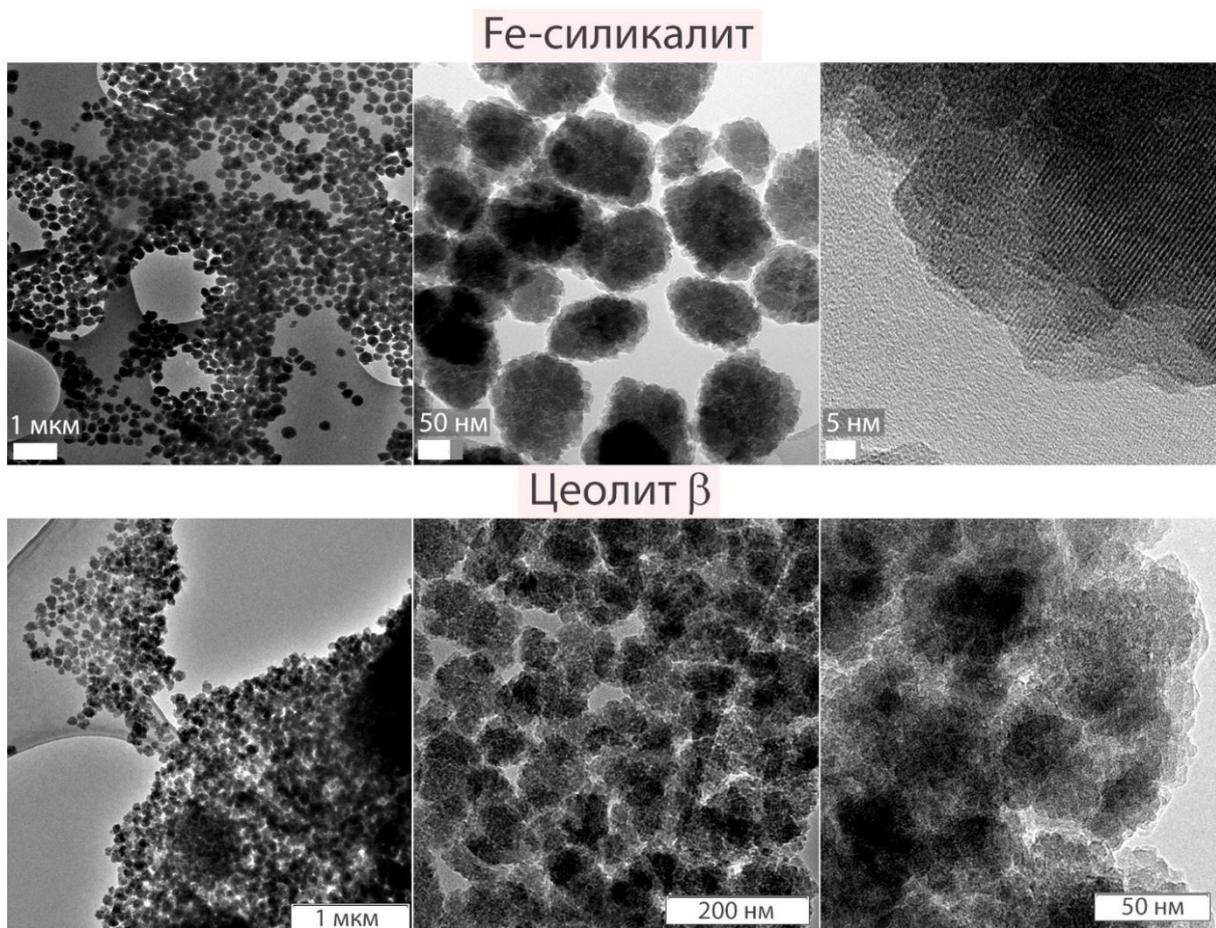


Рис. 43. Снимки ПЭМ строительных блоков для формирования иерархически пористых материалов – кристаллов цеолита β и Fe-силикалита.

Интересно, что прокаленные частицы размером 2–5 мкм, состоящие из плотно упакованных кристаллов, оказались достаточно стабильны к редиспергированию в бензоле и воде. Стабильность частиц при ультразвуковой обработке в течение двух часов в бензоле значительно выше, вследствие гидрофильности их поверхности. В воде частицы Fe-силикалита оказались стабильны в течение проведения жидкофазного окисления лактобионата кларитромицина пероксидом водорода при 50 °С несмотря на образование пузырьков водорода.

На сайте <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ta/c4ta02904f/unauth#!divAbstract> в разделе *Supplementary info* можно посмотреть короткий фильм, в котором показано погружение частиц Fe-силикалита в бензол. При заполнении пор бензолом частицы становятся прозрачными, что позволяет невооруженным взглядом наблюдать смачивание частицы цеолита бензолом, идущее от поверхности к центру частицы.

В качестве реперного образца были получены микрокристаллы Fe-силикалита различной морфологии со средним размером 5 мкм. Основная часть кристаллов имеет форму шара со ступенчатой поверхностью, также встречается морфология частиц типа «гробик» и «объемный крест» с гладкой и ступенчатой поверхностью. Прокаленный образец микрокристаллов Fe-силикалита состоит преимущественно из агрегатов размером < 0,2 мм и небольшого количества отдельных частиц.

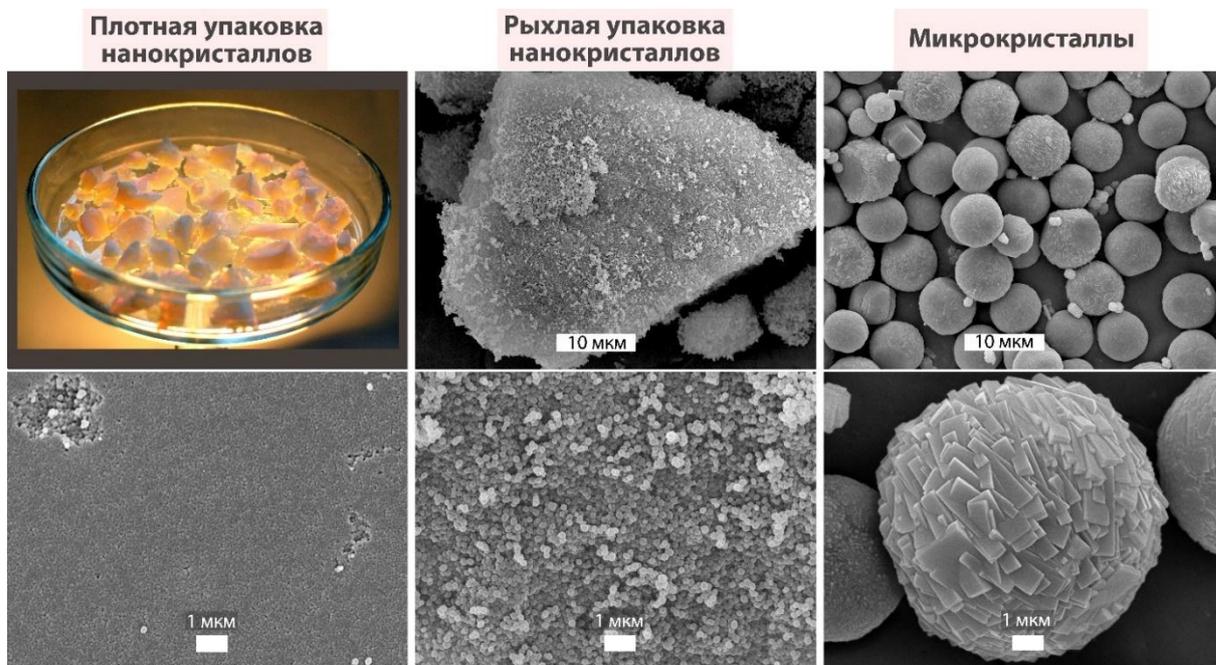


Рис. 44. Фотография и снимки СЭМ различных образцов Fe-силикалита.

Распределения пор по размерам, полученные для синтезированных материалов с помощью методов ВЖН (N_2) и NLDFТ (Ar), представлены на Рис. 46. Использование аргона в качестве адсорбата позволило нам получить распределение микропор по размерам. Для всех материалов наблюдается узкое распределение микропор по размерам и средний размер пор 0,61 и 0,55 нм в случае цеолита β и Fe-силикалита, соответственно. Также для Fe-силикалита наблюдали менее интенсивные пики при 0,8–0,9 нм, которые являются артефактами и появляются вследствие фазового перехода адсорбата [185,186]. Распределение мезопор по размерам зависит от упаковки кристаллов в агрегатах (Рис. 46). В случае плотной упаковки кристаллов Fe-силикалита и цеолита β большая часть мезопор находится в диапазоне 10–40 нм, на распределениях мезопор по размерам наблюдаются максимумы при 25–30 нм для Fe-силикалита, при 16 и 20 нм для цеолита β .

Для агрегатов с рыхлой упаковкой кристаллов Fe-силикалита видно широкое распределение пор по размерам в диапазоне от 10 до 80 нм, большая часть мезопор находится в диапазоне 40–70 нм. Образец микрокристаллов Fe-силикалита содержит

небольшое количество мезопор размером 10–20 нм, которые, по-видимому, представляют собой дефекты структуры.

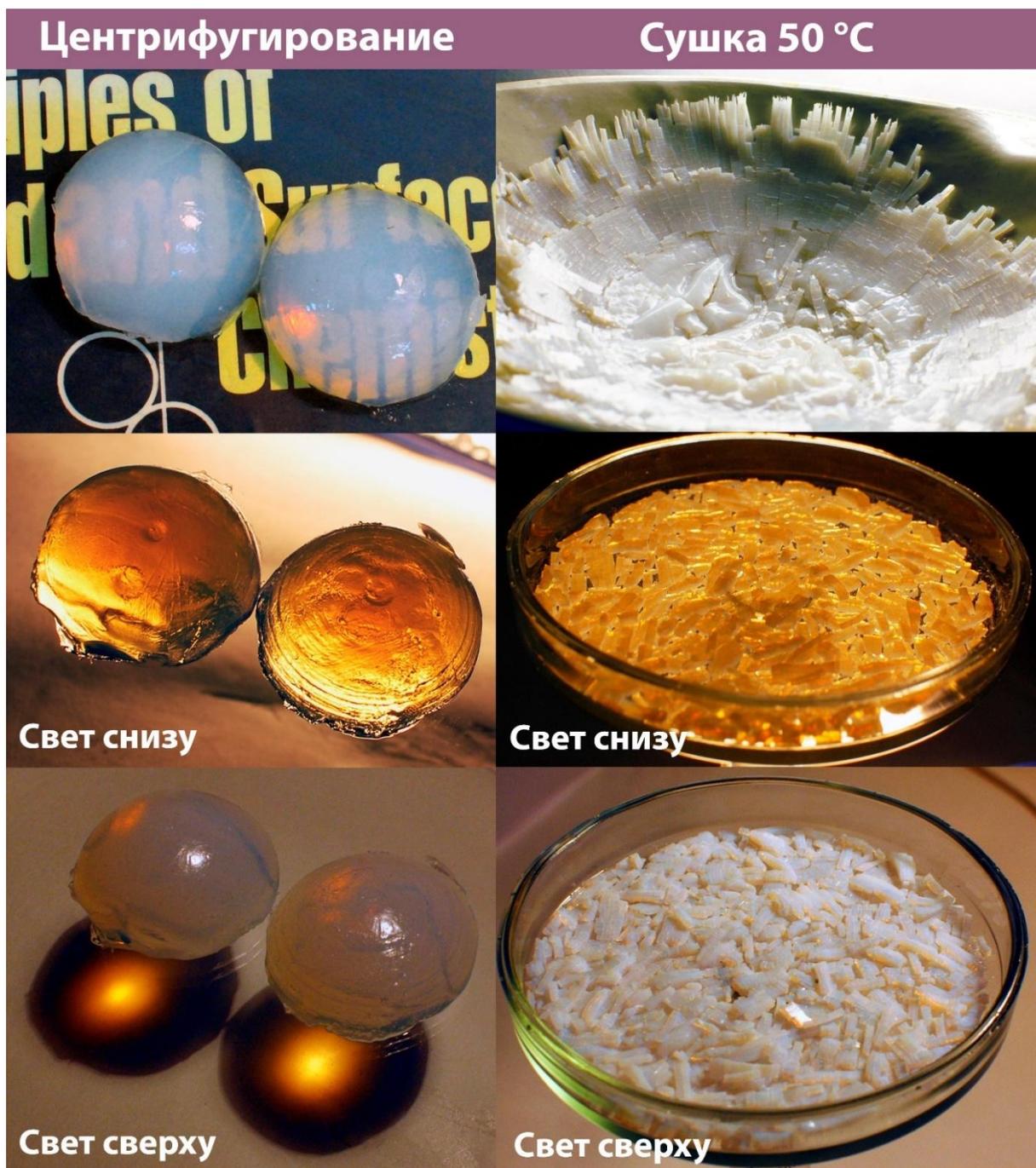
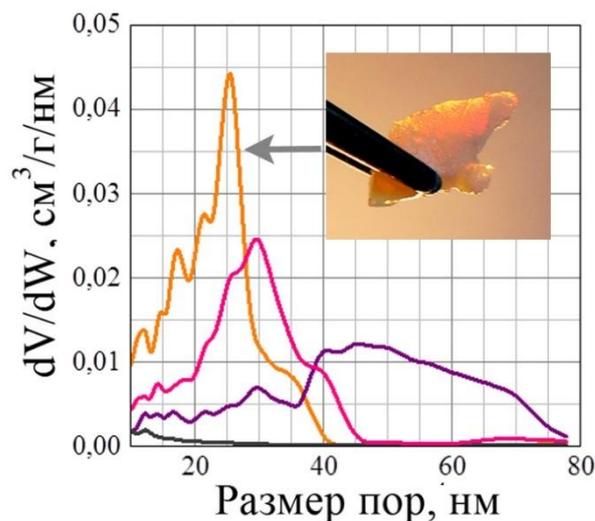
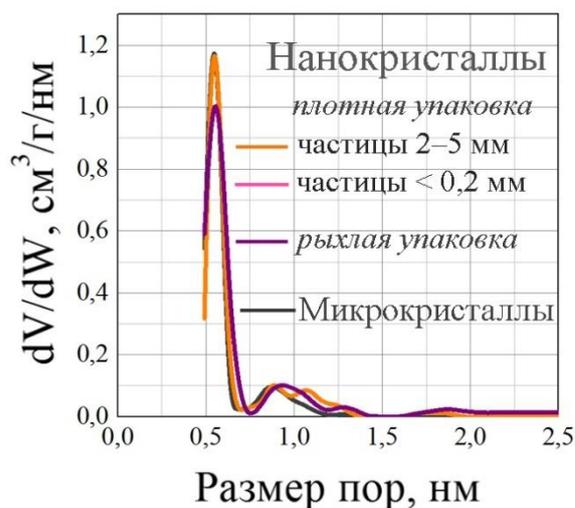


Рис. 45. Фотографии агрегатов из цеолитов β , полученных путем центрифугирования и сушки суспензии нанокристаллов.

Fe-силикалиты



β цеолиты

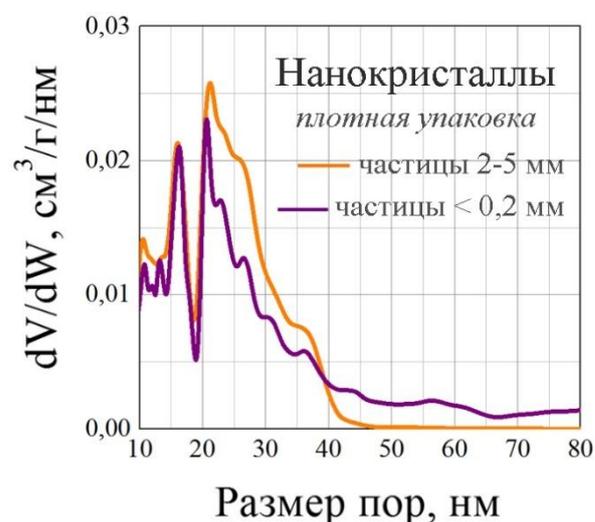
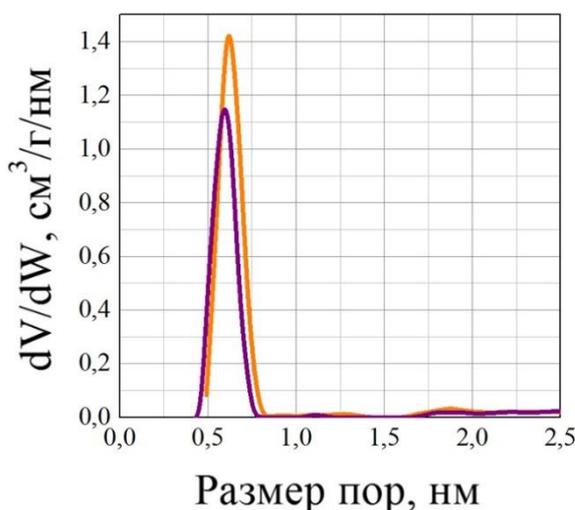


Рис. 46. Распределения микропор по размерам, рассчитанные с помощью метода NLDFIT (Ar) и распределения мезопор по размерам, полученные с применением методов ВЖН (N₂) и NLDFIT (Ar) для образцов Fe-силикалита и цеолита β, соответственно.

Текстурные характеристики агрегатов, построенных из нанокристаллов, и микрокристаллов представлены в Таблице 10. Все образцы имеют большую удельную поверхность и большой объем микропор. Общий объем пор и площадь поверхности мезопор агрегатов из нанокристаллов значительно выше по сравнению с микрокристаллами.

Таблица 10. Физико-химические характеристики иерархически пористых образцов Fe-силикалита и цеолита β , полученных путем структурирования нанокристаллов. Текстульные характеристики рассчитаны по данным низкотемпературной адсорбции аргона.

Образец	Fe, вес. %	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{мезопор}$, м ² /г	$V_{общий}$, см ³ /г	$V_{микропор}$, см ³ /г	Относительная кристалличность, %
Микрочастицы	1,95	380	79	0,20	0,11	100
Нанокристаллы рыхлая упаковка	1,28	516	178	0,64	0,15	92
Нанокристаллы плотная упаковка	1,28	512	147	0,59	0,15	92
Нанокристаллы β плотная упаковка частицы < 0,2 мкм	Si/Al = 20	530	328	0,73	0,11	100
Нанокристаллы β плотная упаковка частицы 2-5 мкм	Si/Al = 20	656	356	0,77	0,15	100

На Рис. 47 показаны снимки СЭМ пленок из упакованных нанокристаллов цеолита β и Fe-силикалита на поверхности FTO и стекла, соответственно, полученных методом *spin-coating*.

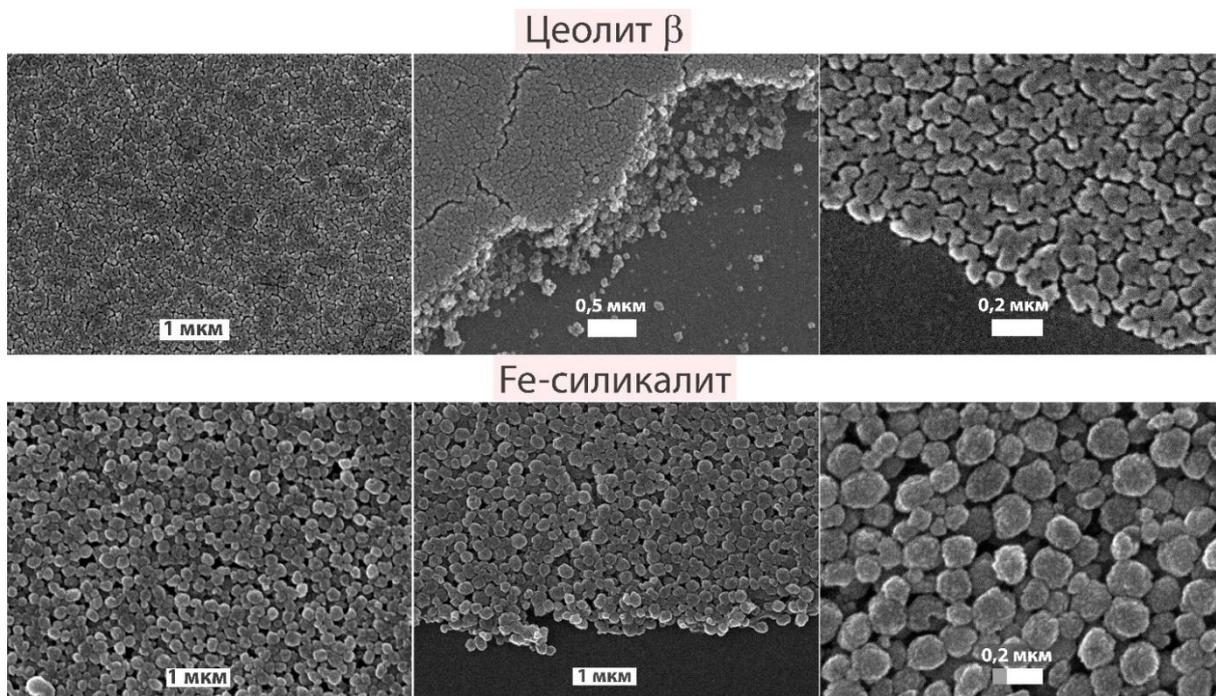


Рис. 47. Снимки СЭМ пленок из упакованных нанокристаллов цеолита β и Fe-силикалита, полученных методом *spin-coating*.

Метод заключается в нанесении суспензии по каплям на быстро вращающуюся подложку (1500–3000 об/мин), что способствует ее распределению ровным слоем и

мгновенному высыханию. Толщина пленок может регулироваться с помощью изменения концентрации или объема суспензии, или скорости вращения подложки.

Таким образом, иерархически пористые цеолиты с высокой кристалличностью могут быть получены методом структурирования нанокристаллов, размер кристаллов и их упаковка определяют текстурные характеристики материалов.

3.3. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА НА КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ И ТЕКСТУРУ МАКРОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для формирования макропористости цеолитных и оксидных материалов были синтезированы монодисперсные полистирольные латексы методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации стирола. Выбор метода синтеза был обусловлен его простотой, выбор полимера – возможностью регулировать размер частиц в широком диапазоне путем варьирования условий процесса. Известно, что зависимость размера полимерных сфер, полученных методом эмульсионной полимеризации, от температуры синтеза уменьшается в ряду: полистирол (ПС) > полибутилметакрилат (ПБМА) > полиэтилметакрилат (ПЭМА) > полиметилметакрилат (ПММА) [187]. Сильное влияние температуры синтеза на размер полистирольных сфер связано с низкой растворимостью стирола в водной фазе, где происходит инициирование радикальной полимеризации.

На Рис. 48 представлены зависимости размера полистирольных сфер от условий эмульсионной полимеризации, а именно температуры и объемного соотношения H_2O /стирол. Полистирольные сферы имеют узкое распределение по размерам по данным динамического рассеяния света, размер сфер регулируется в диапазоне 140–1150 нм. Рост температуры синтеза вызывает уменьшение размера полистирольных сфер вследствие формирования большего количества зародышевых частиц из-за увеличения растворимости стирола. Увеличение объемного соотношения H_2O /стирол при постоянной температуре приводит к уменьшению размера полистирольных сфер, поскольку при одинаковом количестве зародышевых частиц происходит снижение количества мономера в смеси.

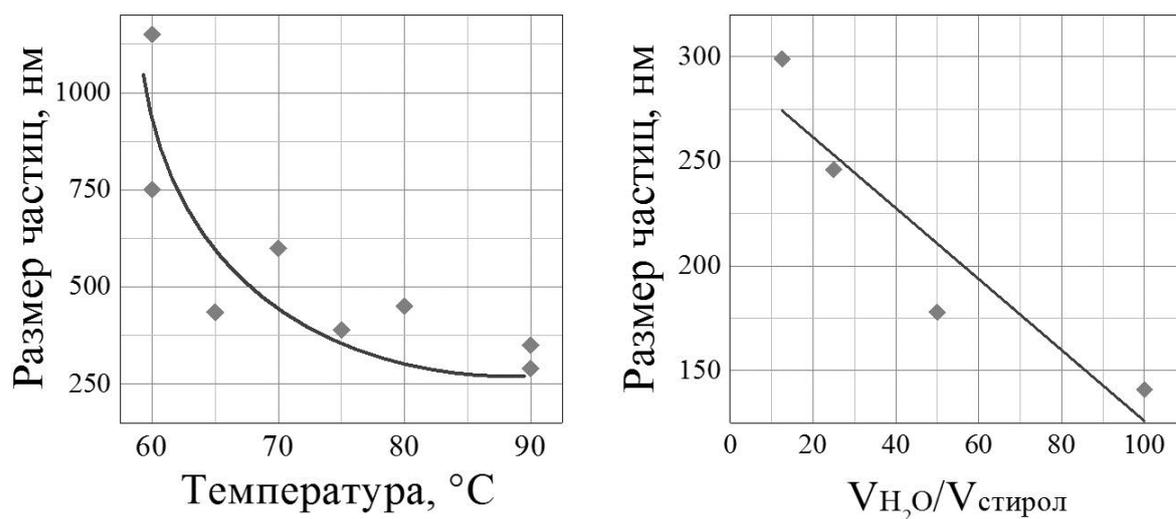


Рис. 48. Зависимости размера полистирольных сфер от температуры эмульсионной полимеризации и объемного соотношения H_2O /стирол при $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$.

Структурирование полистирольных сфер проводили путем сушки латекса при $50\text{ }^\circ\text{C}$ либо центрифугирования и последующей сушки, в результате были получены коллоидные кристаллы с плотнейшей гексагональной и кубической упаковкой частиц (Рис. 49). Упорядоченная упаковка полистирольных сфер, имеющих размер в диапазоне длин волн видимого света, обуславливает радужный перелив цветов поверхности, получаемых темплатов, напоминающий игру цвета опалов. Затем коллоидные кристаллы растирали в ступке с получением белого порошка, который впоследствии использовали для синтеза макропористых цеолитных и оксидных материалов в качестве сухого темплата.

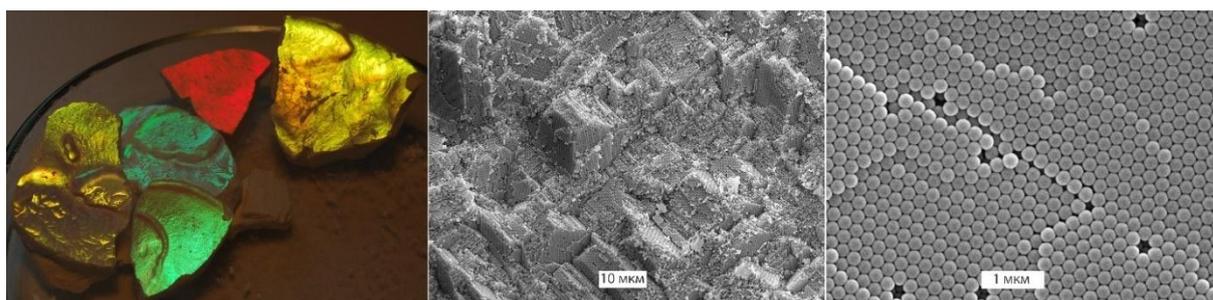


Рис. 49. Фотография и снимки СЭМ коллоидных кристаллов, полученных путем центрифугирования и последующей сушки полистирольного латекса.

На Рис. 50 представлены снимки СЭМ иерархически пористых катализаторов – образцов Fe-силикалита и композита Fe-[силикалит + SiO_2], синтезированных с применением ПС сфер. Синтез образцов Fe-силикалита осуществляли путем добавления полистирольного латекса в смесь предшественников либо с помощью пропитки сухого темплата смесью предшественников с последующей гидротермальной

обработкой при 90 °С в течение 168 ч, в результате которой получали композиты Fe-силикалит/ПС, который затем промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали для удаления ПС темплата. Образцы Fe-силикалита, синтезированные как с применением ПС латекса, так и с использованием сухого темплата, имеют однородную губчатую макропористую текстуру, стенки образцов состоят из плотно упакованных монодисперсных кристаллов. По данным СЭМ средний размер кристаллов составляет 150 и 200 нм для образцов, синтезированных с применением латекса при $H_2O/Si = 10$ и сухого ПС темплата при $H_2O/Si = 23$ в смесях предшественников, соответственно. Увеличение соотношения H_2O/Si в смесях предшественников приводит к росту среднего размера кристаллов (см. главу 3.1).

Образование губчатой текстуры при использовании ПС темплатов возникает в результате формирования кристаллов в промежутках между агрегированными ПС сферами. При использовании латекса ПС сферы мгновенно агрегируют при попадании в щелочную реакционную среду из-за потери коллоидной стабильности. Следует заметить, что вследствие низкой концентрации латекса в реакционной среде за пределами ПС агрегатов происходит формирование суспензии нанокристаллов, причем размер кристаллов в суспензии и в композите совпадает, что свидетельствует об отсутствии пространственных ограничений для роста кристаллов в условиях синтеза.

Синтез композитов Fe-[силикалит + SiO_2] проводили путем заполнения пор ПС темплата пропитанного раствором $Fe(NO_3)_3$ и выдержанного предварительно над водяным паром в течение 30 мин, смесью предшественников под давлением с последующей гидротермальной обработкой при 110 °С в течение 40 ч, промыванием, сушкой и прокаливанием образца. Полученные композиты имеют развитую макропористую текстуру, на снимках СЭМ встречаются участки реплик ПС сфер (Рис. 50). Композитные образцы состоят из кристаллов силикалита-1 с широким распределением по размерам в диапазоне 20–500 нм, соединенных между собой аморфной силикатной фазой (Рис. 51). В отсутствие ПС темплата при прочих равных условиях, образуются кристаллы размером 1–2 мкм. Таким образом, уменьшение размера кристаллов и широкое распределение по размерам происходит благодаря пространственным ограничениям для их роста, в порах ПС коллоидного кристалла размер кристаллов может достигать 50 нм, между ПС агрегатами – 500 нм.

Синтез образцов Fe-аморфный SiO_2 проводили по вышеописанной методике для композитов с исключением стадии выдерживания над паром. Полученные образцы состоят из глобул аморфного SiO_2 с широким распределением по размерам в диапазоне 50–1000 нм (Рис. 51). Отсутствие стадии выдерживания над паром, по-видимому,

приводит к неравномерному проникновению смеси предшественников в поры гидрофобного ПС темплата и пространственному разделению структурообразующих катионов TPA^+ , необходимых для образования кристаллической фазы, и силикатных предшественников.

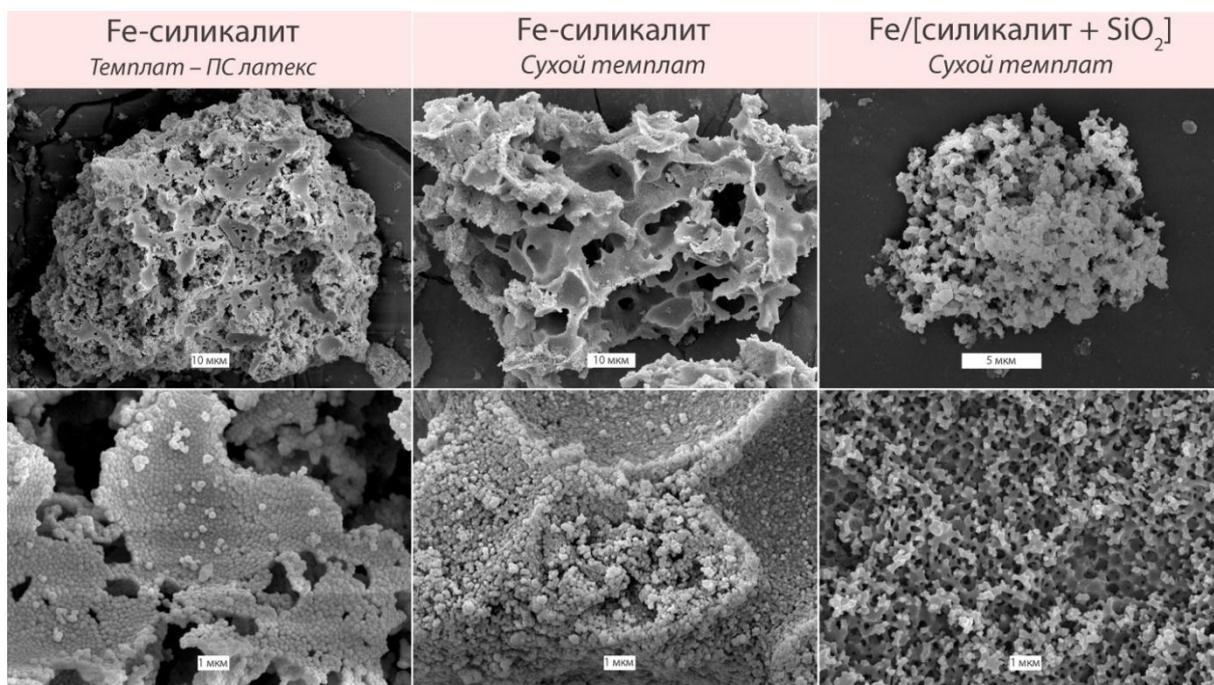


Рис. 50. Снимки СЭМ иерархически пористых катализаторов, синтезированных темплатным методом с применением ПС сфер.

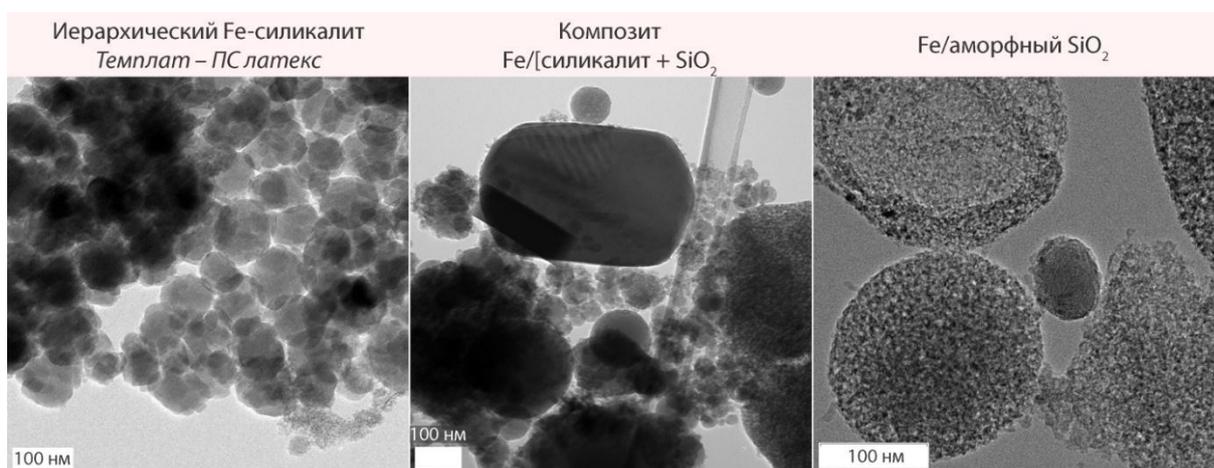


Рис. 51. Снимки ПЭМ катализаторов, синтезированных темплатным методом с применением ПС сфер.

Текстурные характеристики катализаторов, синтезированных темплатным методом с использованием ПС сфер, приведены в Таблице 11. Все образцы имеют большую удельную площадь поверхности БЭТ (454–838 $\text{м}^2/\text{г}$), площадь поверхности мезопор (218–410 $\text{м}^2/\text{г}$) и объем пор (0,52–0,79 $\text{см}^3/\text{г}$).

Таблица 11. Характеристики материалов, синтезированных темплатным методом с использованием ПС сфер.

Образец	Fe, вес. %	S _{БЭТ} , м ² /г	S _{мезопор} , м ² /г	V _{общий} , см ³ /г	V _{микропор} , см ³ /г	Относительная кристалличность, % ^в
Fe-силикалит <i>иерархический</i> Темплат – ПС <i>латекс</i>	1,06 ^а	545	224	0,59	0,14	92
Fe-силикалит <i>иерархический</i> Темплат – ПС <i>коллоидный</i> <i>кристалл</i>	1,05 ^б	485	218	0,78	0,12	93
Fe-[аморфный SiO ₂ + силикалит] Темплат – ПС <i>коллоидный</i> <i>кристалл</i>	1,29– 2,70 ^а	454–548	245–410	0,52–0,76	0,07–0,11	30–60
Fe-[аморфный SiO ₂] Темплат – ПС <i>коллоидный</i> <i>кристалл</i>	1,89 ^а	838	475	0,79	0,16	0

^а по данным рентгенофлуоресцентного анализа

^б по соотношению реагентов

^в кристалличность оценивали относительно микрокристаллов Fe-силикалита.

Существенным преимуществом темплатного метода синтеза иерархических цеолитов по сравнению с методом структурирования нанокристаллов является простота и высокая скорость отделения и дальнейших обработок продуктов синтеза (водой, аммиаком, органическими кислотами). При использовании темплатного метода синтеза связывание нанокристаллов в крупные агрегаты происходит на стадии гидротермального синтеза, что дает возможность использовать процедуру фильтрации для их отделения. Выделение нанокристаллов из суспензий и их промывание до pH = 7 требует проведения нескольких серий центрифугирования/УЗ редиспердирования, в лабораторных условиях занимающих не менее недели. С другой стороны, существуют другие способы отделения наночастиц от растворителя (высаливание, вымораживание и т. д.), практическое применение которых может быть целесообразным.

3.4. СТАБИЛЬНОСТЬ ТЕКСТУРЫ И СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

Для изучения стабильности текстуры и структуры катализаторов были проведены тесты – гидротермальная обработка образцов при 150 и 190 °С и активация 1 М щавелевой кислотой при 50 °С. Характеристики катализаторов до и после тестов приведены в Таблица 12.

Таблица 12. Характеристики катализаторов до и после тестов на стабильность.

Образец	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мезопор}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общий}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микропор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Относительная кристалличность, %
Гидротермальная обработка – 190 °С, 8 ч, 10 атм					
Fe-силикалит <i>микрористаллы</i> ДО	349	54	0,23	0,14	94
Fe-силикалит <i>микрористаллы</i> ПОСЛЕ	436	82	0,26	0,16	100
Композит Fe-[силикалит + SiO ₂] ДО	472	245	0,59	0,11	66
Композит Fe-[силикалит + SiO ₂] ПОСЛЕ	137	96	0,24	0,02	67
Гидротермальная обработка – 150 °С, 15 ч, 4,7 атм					
Fe-силикалит <i>микрористаллы</i> ДО	419	72	0,21	0,14	100
Fe-силикалит <i>микрористаллы</i> ПОСЛЕ	343	21	0,20	0,14	—
Нанокристаллы <i>рыхлая упаковка</i> ДО	518	86	0,63	0,20	92
Нанокристаллы <i>рыхлая упаковка</i> ПОСЛЕ	344	93	0,65	0,11	—
Нанокристаллы <i>плотная упаковка</i> ДО	551	204	0,75	0,13	92
Нанокристаллы <i>плотная упаковка</i> ПОСЛЕ	280	67	0,78	0,10	—
Fe-силикалит <i>иерархический</i> Темплат – ПС <i>латекс</i> ДО	545	224	0,59	0,14	95

Fe-силикалит <i>иерархический</i> Темплат – ПС латекс ПОСЛЕ	334	74	0,59	0,12	—
Активация 1 М щавелевой кислотой при 50 °С в течение 30 мин					
Fe-силикалит <i>микрористаллы</i> ДО	398	107	0,19	0,12	100
Fe-силикалит <i>микрористаллы</i> ПОСЛЕ	437	117	0,22	0,13	94
Нанокристаллы <i>плотная упаковка</i> ДО	524	234	0,68	0,12	96
Нанокристаллы <i>плотная упаковка</i> ПОСЛЕ	480	205	0,69	0,11	96

После гидротермальной обработки при 190 °С и давлении 10 атм величина удельной поверхности композита Fe-[силикалит + SiO₂] снижается, однако степень кристалличности образцов остается неизменной (Таблица 12). Уменьшение удельной поверхности образца связано со спеканием микропористых мелких частиц аморфной силикатной фазы, из которых после гидротермальной обработки образуются непористые глобулы размером до 1 мкм (Рис. 52).

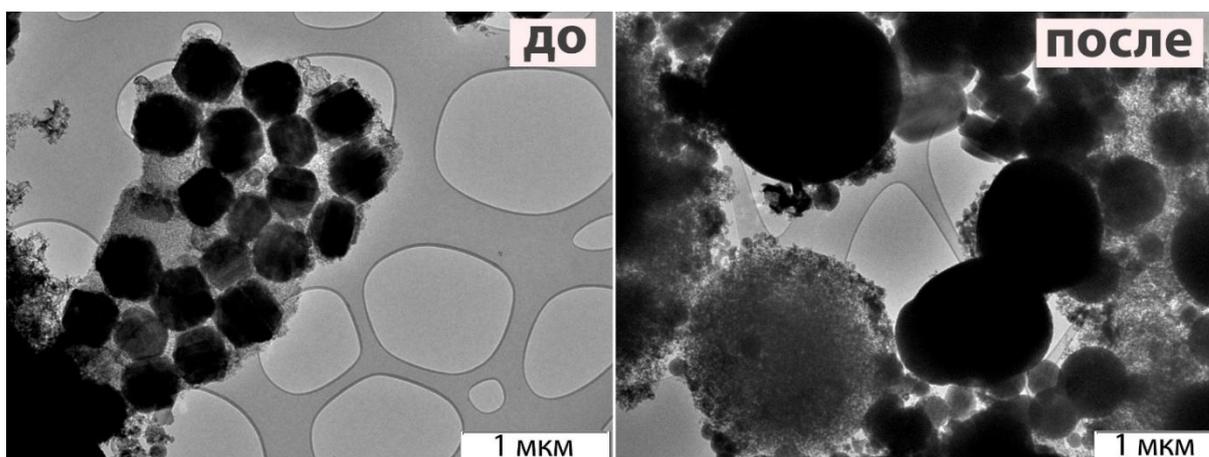


Рис. 52. Снимки ПЭМ композита Fe-[силикалит + SiO₂] до и после гидротермальной обработки в атмосфере аргона при 190 °С в течение 8 ч.

Для микрористаллов Fe-силикалита после гидротермальной обработки при 190 °С и давлении 10 атм наблюдается одновременное возрастание удельной поверхности и поверхности мезопор, общего объема пор, объема микропор и кристалличности, по-

видимому в результате вымывания аморфной фазы, которая присутствовала в небольшом количестве в образце.

Гидротермальная обработка хорошо окристаллизованных микрокристаллов Fe-силикалита при 150 °С, давлении 4,7 атм в течение 15 ч не влияет на общий объем пор и объем микропор, однако снижает удельную поверхность и поверхность мезопор образца.

Удельная поверхность иерархически пористых материалов, построенных из нанокристаллов Fe-силикалита, после гидротермальной обработки при 150 °С, давлении 4,7 атм в течение 15 ч уменьшается на 35–50 % за счет уменьшения объема микропор, при этом иерархичность и общий объем пор образцов сохраняются (Рис. 53).

Активация микрокристаллов Fe-силикалита приводит к небольшому уменьшению кристалличности, увеличению удельной поверхности, поверхности мезопор и общего объема пор из-за формирования дефектов решетки. Общий объем пор и распределение мезопор по размерам сохраняются после кислотной активации иерархически пористых материалов, построенных из нанокристаллов Fe-силикалита (Рис. 53).

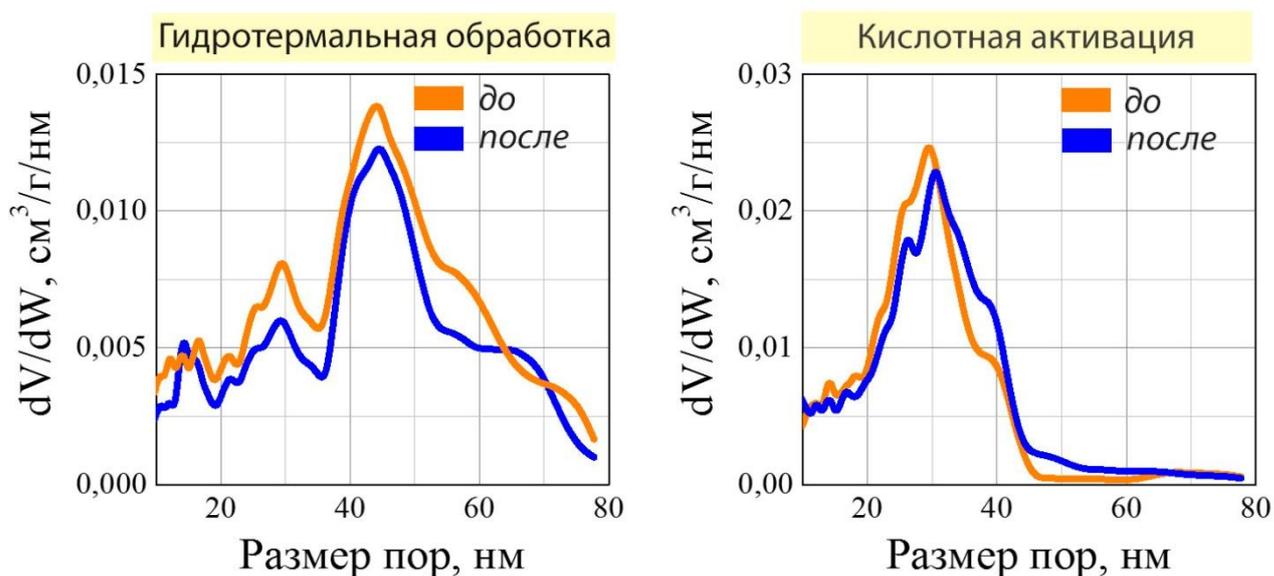


Рис. 53. Распределения мезопор по размерам в иерархически пористых материалах, построенных из плотно упакованных нанокристаллов Fe-силикалита, до и после гидротермальной обработки при 150 °С в течение 15 ч и активации 1 М щавелевой кислотой при 50 °С в течение 30 мин.

Таким образом, иерархичность пор материалов, построенных из нанокристаллов Fe-силикалита, сохраняется после достаточно жестких воздействий – гидротермальной обработки и кислотной активации.

ГЛАВА 4. АДсорбЦИОННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Адсорбционные свойства полученных образцов были изучены по отношению к фенолу, Na₂ЭДТА, Co(II)-ЭДТА и лигнину в водных растворах.

Изотермы адсорбции фенола на образцах Fe-силикалита и композите Fe-[силикалит + SiO₂] (Рис. 54) можно описать уравнением Ленгмюра:

$$a = a_m \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C},$$

где a — адсорбция, C — равновесная концентрация адсорбируемого вещества в суспензии, K — константа адсорбции, a_m — предельная адсорбционная емкость катализатора.

Для определения констант адсорбции и адсорбционных емкостей образцов использовали программное обеспечение OriginPro 8.5, где экспериментальные данные аппроксимировали, используя функцию вида $y = B \cdot \frac{Ax}{1+Ax}$.

В соответствии с уравнением Ленгмюра найдены константы адсорбции и адсорбционные емкости образцов по отношению к фенолу (Таблица 13).

Для материалов, содержащих аморфную фазу, наблюдаются высокие адсорбционные емкости по отношению к фенолу относительно образцов Fe-силикалита. Для микропористых образцов характерны высокие константы адсорбции фенола, наибольшая величина константы адсорбции (7,0 л/г) наблюдается для нанокристаллов Fe-силикалита (Таблица 13). Для сравнительного мезопористого образца 1 мас. % Fe-[SiO₂], любезно предоставленного Ангелом Беренгуэром из Университета Аликанте, константа адсорбции фенола составляет 0,12 л/г.

Исходя из величин адсорбционных емкостей образцов и приближения, что молекула фенола занимает площадь равную 0,55 нм² [188], была оценена поверхность, занимаемая фенолом при монослойном покрытии образцов (Таблица 13).

Таблица 13. Адсорбционные параметры образцов в водном растворе фенола, T = 30 °C.

Образец	K, л/г	a_m , мг/г	S _{PhOH} , м ² /г	S _{PhOH} /S _{БЭТ}
Микрокристаллы	2,9±0,7	45±3	158	0,38
Нанокристаллы	7,0±1,4	51±3	180	0,35
Fe-[силикалит + SiO ₂]	2,4±0,5	112±6	395	0,76
Fe-[SiO ₂]	2,5±0,2	234±43	824	0,98
Fe-[SiO ₂] испанский	0,12±0,07	123±48	433	1,84

Фенол адсорбируется на внешней поверхности сравнительного испанского образца Fe-SiO₂ полислоино (Таблица 13).

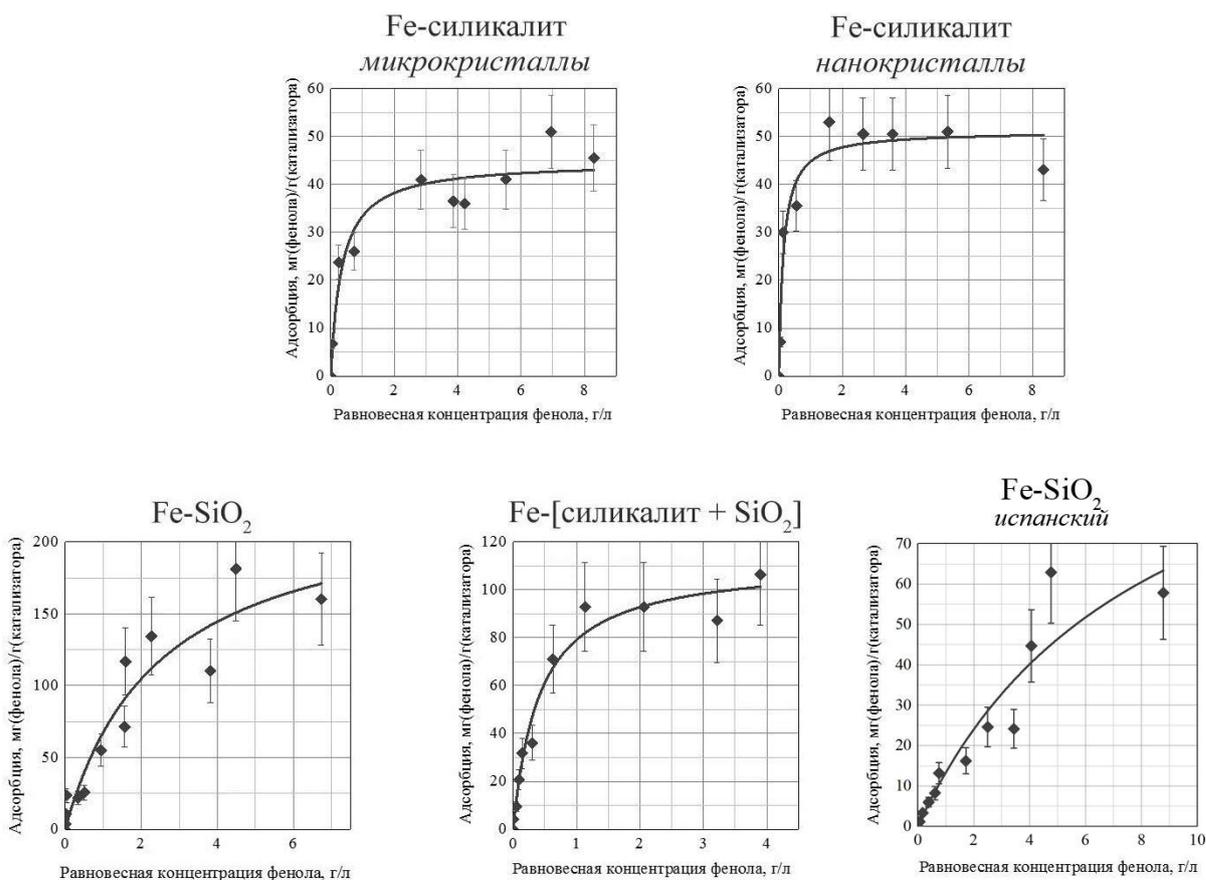


Рис. 54. Изотермы адсорбции фенола из водных растворов на Fe-содержащих образцах.

T = 25–30 °C, t = 1 ч.

Величины адсорбции Na₂ЭДТА и Со(II)-ЭДТА находятся в пределах ошибки измерения.

В Таблице 14 приведены константы адсорбции и адсорбционные емкости цеолита по отношению к некоторым органическим соединениям. Из таблицы видно, что константы адсорбции более окисленных веществ меньше констант адсорбции менее окисленных реагентов (фенола и диметилгидразина). Следовательно, в условиях окислительной реакции можно ожидать десорбцию промежуточных продуктов окисления с поверхности цеолита в присутствии исходного органического субстрата. В работе [189] определена константа адсорбции H₂O₂ на FeZSM-5 – 0,22 M⁻¹, из которой видно, что при используемых в работе концентрациях H₂O₂ возможна конкуренция органических субстратов и пероксида водорода за адсорбционные места на поверхности цеолита.

Таблица 14. Адсорбционные свойства FeZSM-5 в водных растворах органических веществ [190].

Адсорбат	Адсорбционная емкость, ммоль/Г _{кат.}	Константа адсорбции, М ⁻¹
C ₆ H ₅ OH	0,48–0,54*	273*
(CH ₃) ₂ NNH ₂	0,6	200
(CH ₃) ₂ CO	0,03	72
(CH ₃) ₂ NO	1,2	41
C ₂ H ₅ OH	1,4	26

*определены в данной работе

Изотерма адсорбции лигнина на микрокристаллах Fe-силикалита приведена на Рис. 55.

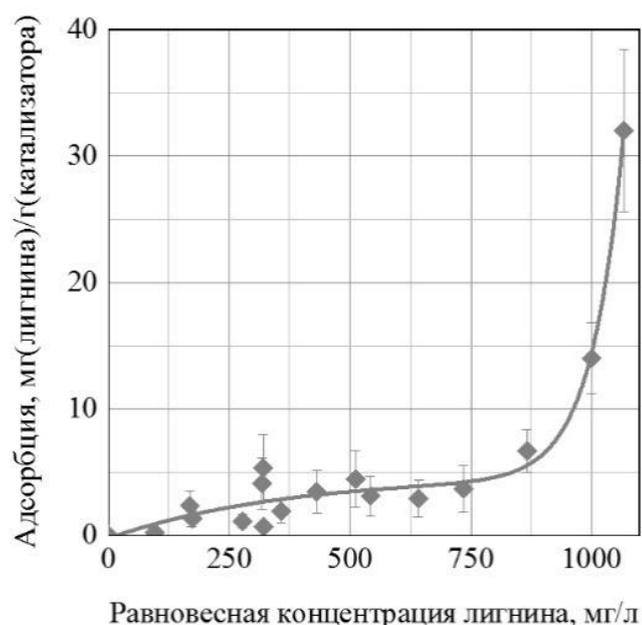


Рис. 55. Изотерма адсорбции лигнина из водных растворов на микрокристаллах Fe-силикалита, T = 25 °C, t = 1 ч.

Для лигнина максимальная наблюдаемая адсорбция составляет 32 мг/Г_{кат.}. Если посадочную площадку молекулы лигнина считать равной 20 нм, то предельная адсорбционная емкость образца, имеющего внешнюю поверхность 30 м²/г, составляет 2 мг/Г_{кат.}. Следовательно, лигнин адсорбируется на внешней поверхности полислоино, что можно объяснить склонностью молекул лигнина к коагуляции при pH = 4–4,5.

Максимальная наблюдаемая адсорбция лигнина на композите Fe-[силикалит + SiO₂] составляет 1,3 мг/г_{кат.} Лигнин адсорбируется на внешней поверхности композита монослойно.

4.2. ВЗАИМОСВЯЗЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И СОСТОЯНИЯ

АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРА

Состояние железа в свежеприготовленных и прокаленных образцах Fe-силикалита, композита Fe-[силикалит + SiO₂] и Fe-SiO₂ изучали методами электронной спектроскопии диффузного отражения и просвечивающей электронной микроскопии.

Спектры ЭСДО всех образцов содержат полосы поглощения при 41000 и 46000 см⁻¹, соответствующие переносу заряда O²⁻ лиганд → металл, t₁→e и t₁→t₂, характерные для Fe³⁺ в тетраэдрическом и/или октаэдрическом кислородном окружении (Рис. 56).

В спектрах ЭСДО свежеприготовленных белых образцов Fe-силикалита наблюдаются слабые полосы поглощения при 22900, 24500 и 26800 см⁻¹, которые соответствуют запрещенным d-d переходам ⁶A₁→⁴T₁, ⁶A₁→⁴T₂, и сумме переходов ⁶A₁→⁴A₁ и ⁶A₁→⁴E для изолированного высокоспинового иона Fe³⁺ в тетраэдрическом кислородном окружении [191]. Таким образом, ионы Fe³⁺ в свежеприготовленных образцах встроены в решетку силикалита-1.

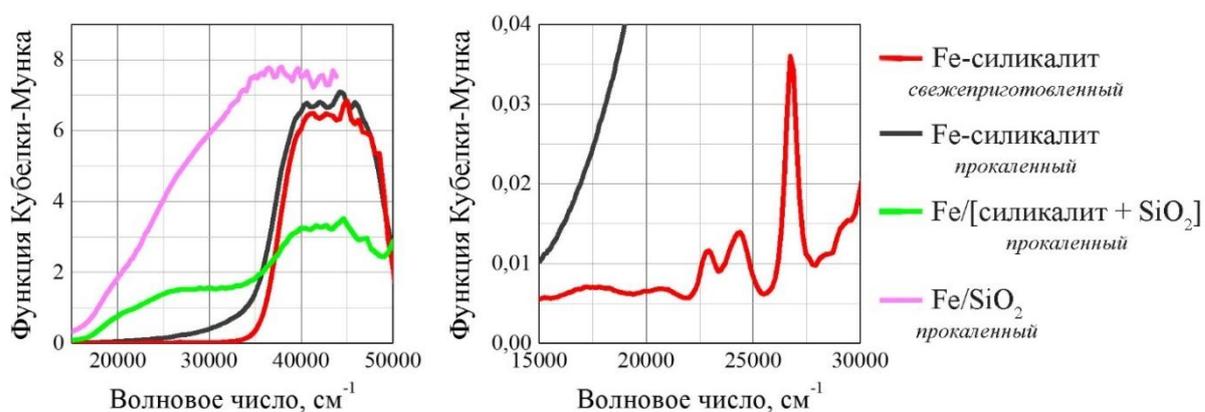


Рис. 56. Электронные спектры диффузного отражения Fe-содержащих образцов с различной кристалличностью.

После прокаливания образцы Fe-силикалита приобретают светло-бежевый цвет и в спектрах ЭСДО появляются интенсивные полосы поглощения при 31000–33000 см⁻¹, свидетельствующие о формировании небольших кластеров, содержащих Fe³⁺ в октаэдрическом окружении [190,192]. Прокаливание способствует миграции Fe³⁺ из решетки силикалита-1 с формированием кластеров во вне решеточных позициях.

Наличие полосы поглощения при 25000 см⁻¹ в спектре ЭСДО образца Fe-SiO₂ свидетельствуют о нахождении железа в массивных оксидных агрегатах.

Спектр ЭСДО композита Fe-[силикалит + SiO₂] может быть рассмотрен как сумма полос поглощения небольших кластеров, расположенных в мезопорах кристаллического силикалита и массивных оксидных агрегатов на поверхности аморфного SiO₂.

Снимки ПЭМ подтверждают наличие оксигидрокомплексов железа размером 3-4 нм в составе образца прокаленного Fe-силикалита и присутствие железосодержащих частиц с широким распределением по размерам в случае композита Fe-[силикалит + SiO₂] и Fe-SiO₂ (Рис. 57).

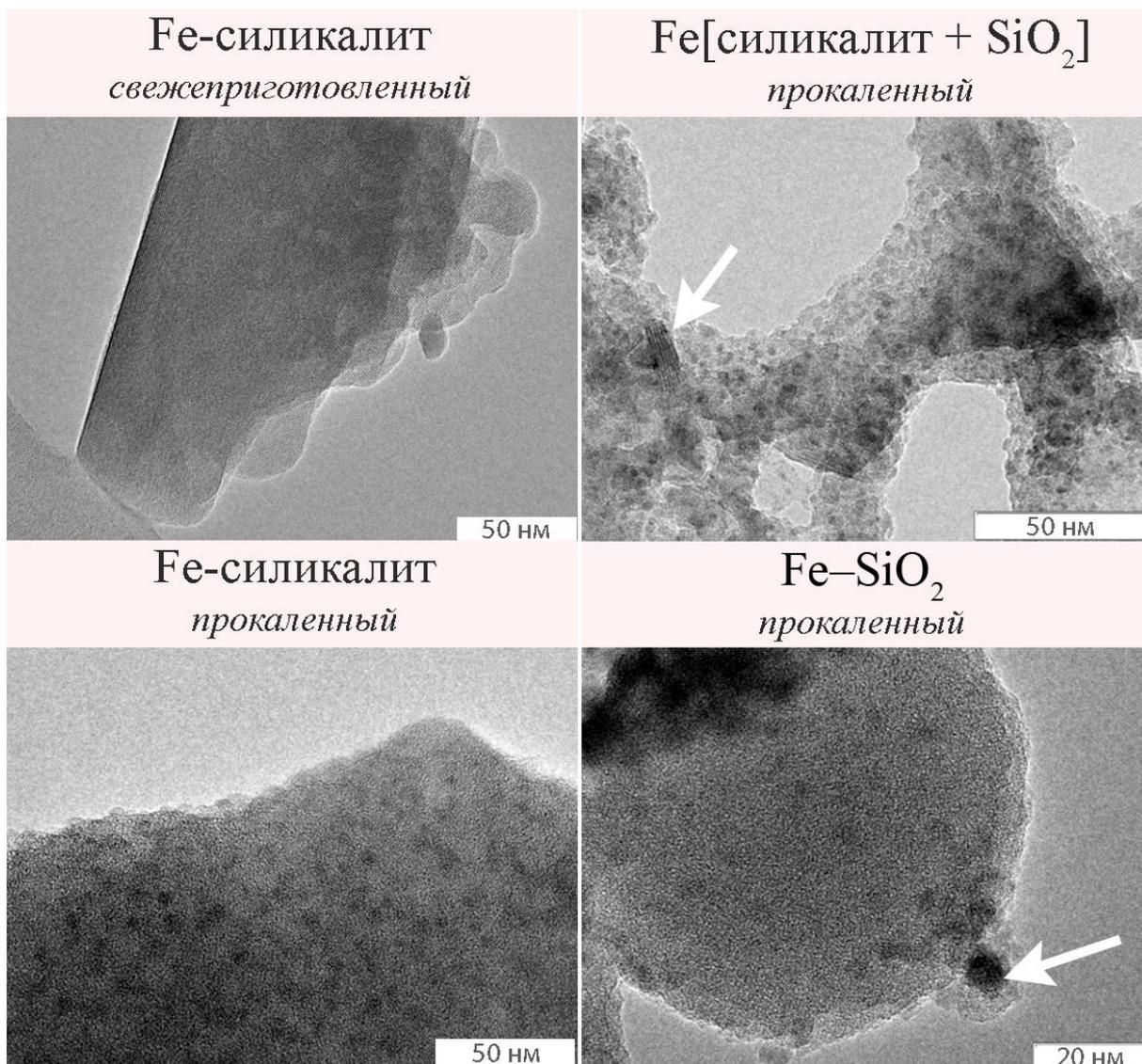


Рис. 57. Снимки ПЭМ Fe-содержащих образцов с различной кристаллическостью.

Итак, синтез хорошо окристаллизованного цеолита является необходимым условием получения активного гетерогенного катализатора Фентона. Предшественники активных центров – изоморфно встроенные в решетку цеолита ионы Fe³⁺, которые после прокаливания/кислотной активации формируют активные центры – оксигидрокомплексы Fe³⁺ [193]. В случае аморфного силикагеля или цеолита с

низкой степенью кристалличности активные центры не образуются, а формируются малоактивные массивные частицы Fe_2O_3 на поверхности носителя, которые быстро смываются в результате воздействия реакционной среды (низких pH, промежуточных продуктов окисления субстрата).

4.3. ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ FE-СИЛИКАЛИТА

Физико-химические свойства микро- и нанокристаллов Fe-силикалита до и после активации щавелевой кислотой представлены в Таблице 15. Количество железа в составе микрокристаллов Fe-силикалита после кислотной обработки не изменяется, с нанокристаллов смывается 15 % железа.

На Рис. 58 приведены электронные спектры диффузного отражения прокаленных и активированных щавелевой кислотой кристаллов Fe-силикалита различного размера. Полосы поглощения кластеров оксидов железа в составе Fe-силикалитных нанокристаллов сдвинуты примерно на 2000 см^{-1} в синюю область, по-видимому, из-за увеличения ширины запрещенной зоны Fe_2O_3 вследствие квантово-размерного эффекта [194]. Действительно, снимки ПЭМ демонстрируют, что размер кластеров оксидов железа в нанокристаллах менее 1 нм (Рис. 59), в то время как Fe-силикалитные микрокристаллы содержат частицы размером 3–4 нм, расположенные в мезопорах и на поверхности кристаллов (Рис. 57).

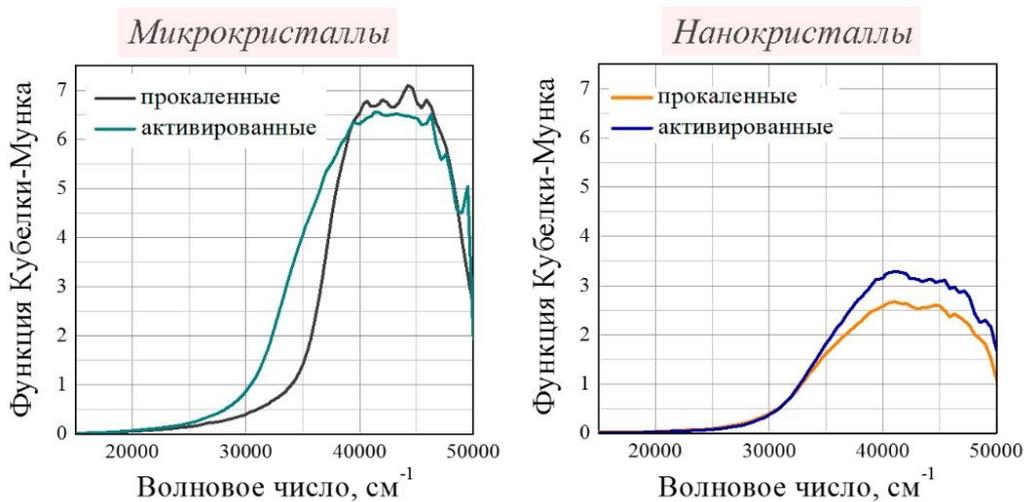


Рис. 58. Электронные спектры диффузного отражения прокаленных и активированных щавелевой кислотой кристаллов Fe-силикалита различного размера.

Таблица 15. Физико-химические свойства образцов Fe-силикалита.

Fe-силикалит	Fe ^a , вес. %	T _{max} , °C	n (NH ₃) ^b , ммоль/г	a _m (NH ₃) ^B , ммоль/г
Микрокристаллы <i>прокаленные</i>	1,42	145	0,01	0,11
		180	0,05	
		265	0,05	
Микрокристаллы <i>активированные</i>	1,42	150	0,04	0,16
		190	0,09	
		370	0,03	
Нанокристаллы <i>прокаленные</i>	1,32	158	0,07	0,16
		200	0,07	
		425	0,02	
Нанокристаллы <i>активированные</i>	1,20	162	0,03	0,11
		200	0,05	
		370	0,03	

^a по данным рентгенофлуоресцентного анализа

^b количество NH₃, адсорбированного на кислотных центрах разной силы, рассчитанное по площади пиков на кривых ТПД-NH₃ с максимумами при T_{max}

^B адсорбционная емкость образцов по отношению к NH₃

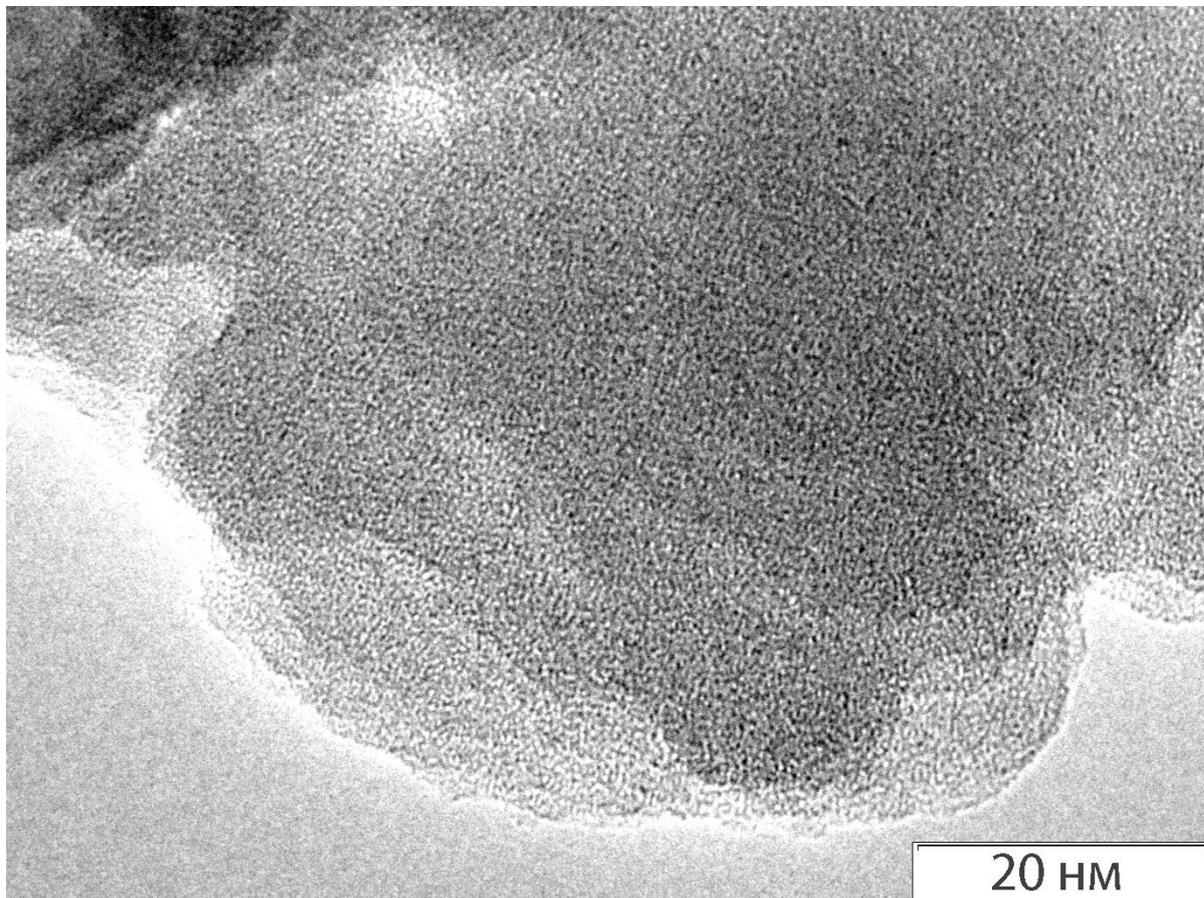


Рис. 59. Снимок ПЭМ активированного нанокристалла Fe-силикалита.

Активация микрокристаллов обработкой щавелевой кислотой приводит к дальнейшей миграции железосодержащих частиц и их последующей агрегации, что подтверждается появлением полосы поглощения при 33000 см^{-1} , в то время как для активированных нанокристаллов дополнительных полос поглощения не наблюдается.

Таким образом, для активации нанокристаллов – формирования наибольшего количества оксигидрокомплексов железа – достаточно процедуры прокаливания, кислотная обработка прокаленных нанокристаллов способствует смыванию активных центров, а для максимальной активации микрокристаллов требуется дополнительная кислотная обработка.

Кривые ТПД NH_3 для микро- и нанокристаллов Fe-силикалита, разложенные на функции Гаусса, приведены на Рис. 60. Адсорбционные емкости образцов по отношению к NH_3 и количества NH_3 , адсорбированного на кислотных центрах разной силы, представлены в Таблице 15. Для нанокристаллов Fe-силикалита высокотемпературный пик при $420\text{ }^\circ\text{C}$ сдвигается в область более низких температур к $370\text{ }^\circ\text{C}$. Исчезновение самых сильных кислотных центров, по-видимому, связано с частичной миграцией Fe^+ из решеточных позиций с образованием вне решеточных ионов Fe^+ , оксигидрокомплексов и дефектов структуры. Перес-Рамирес и соавторы наблюдали уменьшение силы и концентрации кислотных центров для цеолитов FeZSM-5 после паровой обработки [195,196,197]. Уменьшение силы центров может быть связано с замещением протонов вне решеточными ионами Fe^{3+} [198]. Для цеолитов FeZSM-5, полученных с помощью ионного обмена, по мере увеличения содержания железа уменьшается концентрация сильных кислотных центров и растет концентрация средних и слабых, вследствие возрастания количества вне решеточных ионов Fe^{3+} [199,200].

С другой стороны, для прокаленных микрокристаллов Fe-силикалита кислотная активация приводит к появлению высокотемпературного пика при $370\text{ }^\circ\text{C}$ в результате перевода образца из Na-формы в H-форму [201,202]. Следует заметить, что микрокристаллы Fe-силикалита были синтезированы с применением NaOH и ТПАВr, тогда как для приготовления нанокристаллов использовали ТПАОН. Поэтому прокаленные нанокристаллы Fe-силикалита изначально были в H-форме, и микрокристаллы – в Na-форме.

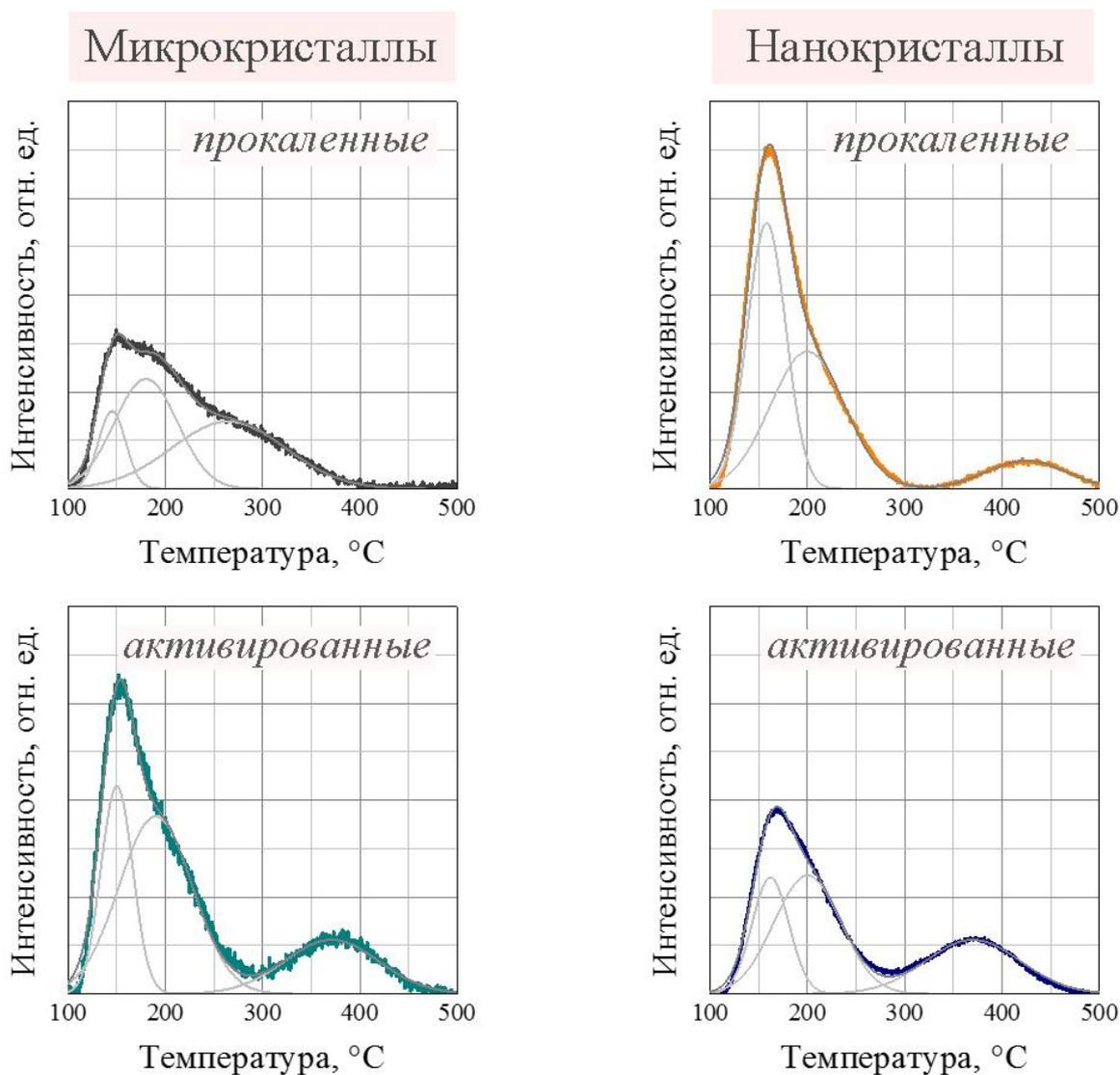


Рис. 60. Кривые термопрограммируемой десорбции аммиака с образцов Fe-силикалита и кривые деконволюции.

4.4. ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА И ТЕКСТУРЫ FE-СИЛИКАЛИТА НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА В РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ПОЛНОМ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Каталитическое окисление пероксидом водорода возможно только в том случае, когда катализатор обладает достаточной активностью в диспропорционировании H_2O_2 с образованием $\dot{O}H$ -радикала. Поэтому полученные катализаторы, прежде всего, тестировали в реакции разложения пероксида водорода.

На Рис. 61 показаны кинетические кривые выделения кислорода при разложении H_2O_2 на гомогенном катализаторе – аква-ионах Fe^{3+} и гетерогенных – микрокристаллов Fe-силикалита, композита Fe-[силикалит + SiO_2] и Fe- SiO_2 в отсутствие/присутствии комплексона Na_2 ЭДТА. Видно, что для образцов, содержащих аморфную фазу,

удельная каталитическая активность значительно ниже, чем для хорошо окристаллизованного Fe-силикалита и аква-ионов Fe^{3+} (Таблица 16).

Различие в активности связано с состоянием железа в катализаторах, как было показано выше, в составе Fe-силикалита железо находится в виде высокоактивных кластеров размером 3–4 нм, а на поверхности аморфного SiO_2 формируются малоактивные оксидные частицы с широким распределением по размерам. Из величин удельной каталитической активности можно оценить распределение железа между фазами силикалита и аморфного SiO_2 в составе композита Fe-[силикалит + SiO_2].

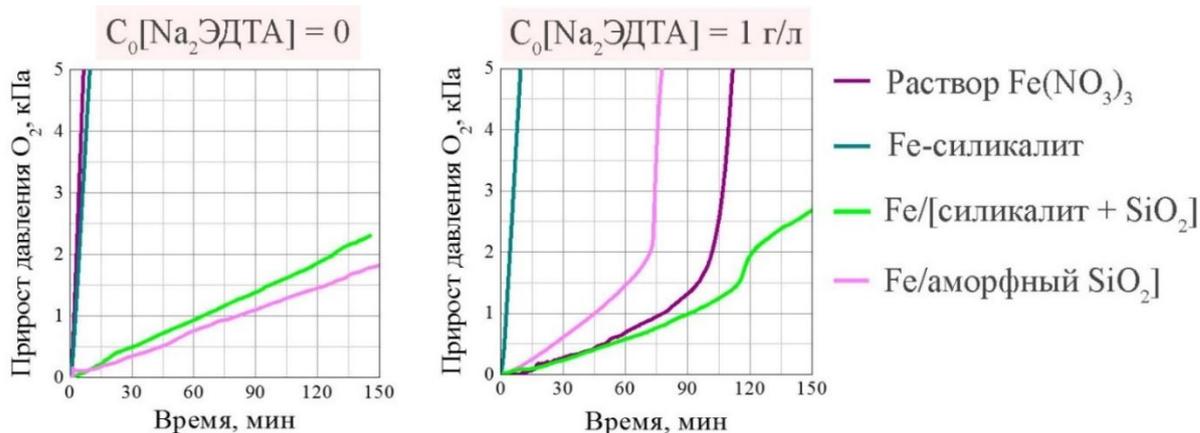


Рис. 61. Кинетические кривые выделения кислорода в гомогенной и гетерогенных системах Фентона. $[Fe^{3+}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{кат} = 20$ г/л, $[H_2O_2]_0 = 1,1$ М, $V_{жидкой\ фазы} = 50$ мл, $V_{газовой\ фазы} = 2956$ мл, $T = 25$ °С.

Зная удельные активности Fe-силикалита и аморфного Fe-[SiO_2] и принимая во внимание, что доля активных кластеров в составе Fe-силикалита составляет 15 % (будет описано ниже), можно оценить, как железо в композите распределено между аморфной и кристаллической фазами:

$$A_{Fe/[силикалит+ SiO_2]} = A_{Fe/SiO_2} \cdot (1 - x) + 0,15 \cdot A_{Fe/силикалит} \cdot x,$$

где A – удельная каталитическая активность, x – доля железа в силикалите.

Тогда получим: $2,6 = 1,0(1-x) + 0,15 \cdot 55 \cdot x$, отсюда доля железа в составе кристаллической фазы составляет приблизительно 17 %.

Таблица 16. Активность катализаторов в реакции разложения H_2O_2 при $C_0[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,1 \text{ М}$, $C_{\text{катализатор}} = 20 \text{ г/л}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{жидкой фазы}} = 50 \text{ мл}$, $V_{\text{газовой фазы}} = 2956 \text{ мл}$.

Катализатор	Начальная скорость выделения O_2 , кПа/мин		Удельная активность, 10^{-3} моль $\text{O}_2/(\text{мин} \cdot \Gamma_{\text{Fe}} \cdot$ $\text{Л}_{\text{жидкой фазы}})$ $C_0[\text{Na}_2\text{ЭДТА}] = 0$
	$C_0[\text{Na}_2\text{ЭДТА}] = 0$	$C_0[\text{Na}_2\text{ЭДТА}] =$ 1 г/л	
Раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0,86	0,010 0,68 – <i>после 90 мин</i> <i>реакции</i>	73
Fe-силикалит <i>микрористаллы</i>	0,65	0,58	55
Fe-[силикалит + SiO_2]	0,028	0,020 0,10 – <i>после 115</i> <i>мин реакции</i> 0,38 – <i>после 120</i> <i>мин реакции</i>	2,6
Fe- SiO_2	0,016	0,025 0,92 – <i>после 75 мин</i> <i>реакции</i>	1,0

Сравнительные эксперименты по разложению пероксида водорода в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, который формирует прочные комплексы с аква-ионами железа Fe^{3+} ($\lg K = 25,1$) и Fe^{2+} ($\lg K = 14,3$) [203], были проведены для тестирования каталитической стабильности активных центров в составе образцов с различной кристалличностью (Рис. 61). Для Fe-силикалита периода индукции в присутствии ЭДТА не наблюдается, что указывает на его высокую стабильность. Начальная скорость выделения кислорода на Fe- SiO_2 возрастает на 36 % в присутствии ЭДТА, а после 75 мин скорость реакции увеличивается и становится близкой к скорости реакции в гомогенной системе Фентона, что свидетельствует о низкой стабильности железосодержащих частиц на поверхности аморфного SiO_2 , в составе которых ионы железа образуют комплексы с ЭДТА и смываются. Однако, по данным элементного анализа количество железа в образце Fe- SiO_2 после испытания не изменилось, что по-видимому связано с ростом pH реакционной среды по мере окисления ЭДТА вследствие выделения NH_4OH , которое приводит к осаждению смываемого железа в форме гидроксидов обратно на поверхность SiO_2 . Для композита Fe-[силикалит + SiO_2] через 115 мин реакции скорость реакции увеличивается, а через 120 мин реакции снова уменьшается, по-видимому, из-за образования малоактивных гидроксидов железа.

Низкая стабильность катализаторов, содержащих аморфную фазу SiO_2 , связана с расположением активных центров преимущественно на поверхности частиц аморфного SiO_2 , доступной для анионов ЭДТА. С другой стороны, оксигидрокомплексы железа в составе Fe-силикалита располагаются в бутылкообразных мезопорах внутри кристаллов, что делает их пространственно не доступными для анионов ЭДТА.

Таким образом, высокая кристалличность образца – необходимое условие формирования активного и стабильного катализатора реакции Фентона.

Тест на смывание железа, основанный на измерении активности суспензий Fe-силикалита и их фильтратов в разложении пероксида водорода подтверждает гетерогенную природу катализаторов (Рис. 62), вклад гомогенной реакции не превышает 0,5 %.

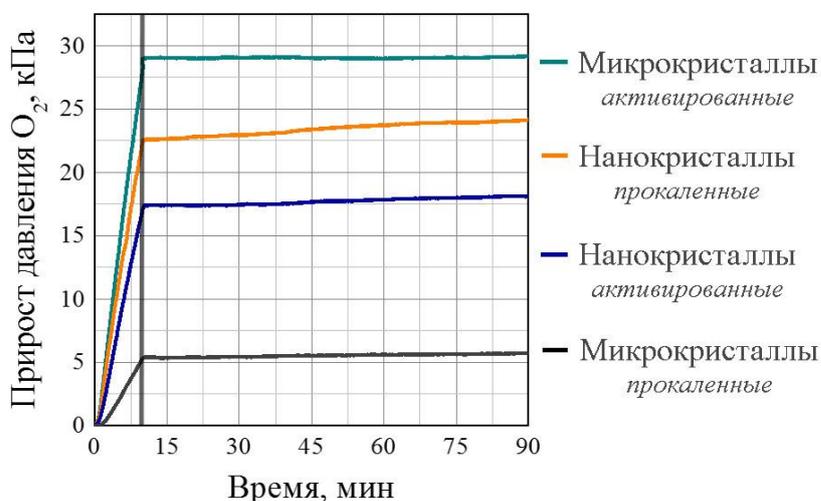


Рис. 62. Кинетические кривые выделения кислорода в суспензиях микро- и нанокристаллов Fe-силикалита и их фильтратах. $C_{\text{кат}} = 20$ г/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0$ М, $T = 30$ °С, $t_{\text{фильтрации}} = 10$ мин, $V_{\text{жидкой фазы}} = 2,5$ мл, $V_{\text{газовой фазы}} = 18$ мл. Момент фильтрации обозначен вертикальной линией.

Скорости разложения пероксида водорода в присутствии нанокристаллов Fe-силикалита в кислой и нейтральной среде практически одинаковы (Рис. 63), на начальных участках кинетических кривых выделения кислорода наблюдаются индукционные периоды, типичные для свободно-радикального механизма разложения H_2O_2 [204]. Величины наблюдаемых энергий активации разложения H_2O_2 в системах $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe-силикалит}$ находятся в диапазоне от 53 до 84 кДж/моль (Таблица 17), что также указывает на свободно-радикальный механизм протекания реакции [205,206]. В щелочной среде при $[\text{NaOH}]_0 = 10^{-2}$ М на кинетической кривой выделения O_2 отсутствует индукционный период, а начальная скорость диспропорционирования пероксида водорода увеличивается в 5,5 раз. Кроме того, наблюдаемая энергия

активации разложения H_2O_2 при $[\text{NaOH}]_0 = 10^{-2} \text{ М}$ уменьшается до $33 \pm 5 \text{ кДж/моль}$, что может означать смену механизма реакции с радикального на молекулярный [203,207]. Следует обратить внимание, что добавление катионов натрия в суспензию Fe-силикалита не влияет на активность катализатора вплоть до достаточно высоких концентраций щелочи, что говорит об отсутствии связи формы цеолита – Na- или H- – с активностью в реакции Фентона.

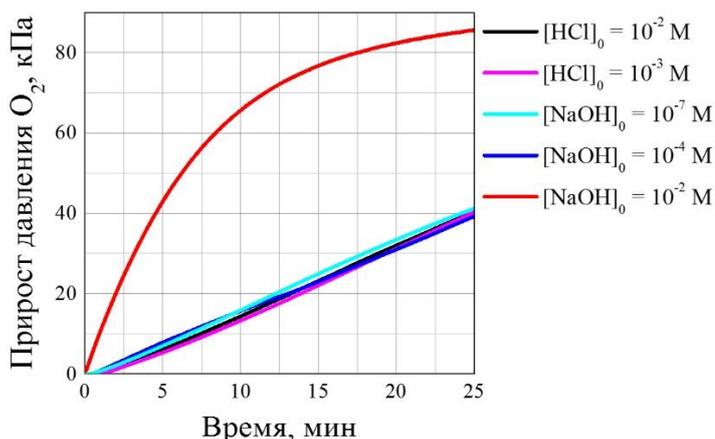


Рис. 63. Кинетические кривые выделения кислорода в суспензиях нанокристаллов Fe-силикалита при добавлении H_2SO_4 и NaOH. $C_{\text{кат}} = 20 \text{ г/л}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0 \text{ М}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{жидкой фазы}} = 2,0 \text{ мл}$, $V_{\text{газовой фазы}} = 18 \text{ мл}$.

Величины начальных скоростей выделения кислорода при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ и наблюдаемых энергий активации (E_a) реакции разложения пероксида водорода в присутствии прокаленных и активированных щавелевой кислотой образцов Fe-силикалита с различными размерами кристаллов представлены в Таблице 17. Активность прокаленных нанокристаллов в 4,3 раза выше относительно прокаленных микрокристаллов Fe-силикалита, возможно, из-за бóльшего количества активных оксидных кластеров железа в нанокристаллах.

Наблюдаемые энергии активации реакции разложения пероксида водорода в присутствии прокаленных микро- и нанокристаллов составляют 53 ± 1 и $70 \pm 2 \text{ кДж/моль}$, соответственно. E_a диспропорционирования пероксида водорода в гомогенной системе Фентона при $\text{pH}_0 = 2,5$ составляет $84 \pm 4 \text{ кДж/моль}$. Наблюдаемая энергия активации понижается в случае микрокристаллов по сравнению с нанокристаллами и гомогенным раствором соли железа, по-видимому, из-за вклада диффузионной составляющей в скорость реакции.

Активация щавелевой кислотой с последующим прокаливанием приводит к увеличению каталитической активности Fe-силикалитных микрокристаллов в разложении H_2O_2 в 5,5 раз, в то время как в случае нанокристаллов – к уменьшению в

1,5 раз, в результате смывания железа или его перехода в менее активное состояние. Эффективные энергии активации реакции разложения H_2O_2 увеличились как для микро-, так и нанокристаллов, по-видимому, из-за уменьшения вклада диффузионной составляющей в скорость реакции. Действительно, обработка щавелевой кислотой приводит к формированию дефектов решетки, что уменьшает диффузионные ограничения. Подобное изменение эффективной энергии активации наблюдалось для реакции алкилирования бензола этиленом: E_a в случае классического и мезопористого цеолита ZSM-5 составляли 59 и 77 кДж/моль, соответственно [208].

Таблица 17. Каталитические свойства образцов Fe-силикалита. $[H_2O_2]_0 = 1,1$ М, $C_{кат} = 20$ г/л, $[EDTA]_0 = 1,68$ г/л.

Fe-силикалит	Начальная скорость разложения H_2O_2 (W_0), мг O_2 /мин $[EDTA]_0 = 0$, T = 303 К	Начальная скорость разложения H_2O_2 ($W_{ЭДТА}$), мг O_2 /мин $[EDTA]_0 = 1,68$ г/л, T = 303 К	Начальная скорость окисления ЭДТА, мг углерода/мин T = 303 К	ΔpH за 90 мин окисления ЭДТА T = 303 К	E_a для окисления ЭДТА, кДж/моль	E_a для разложения H_2O_2 , кДж/моль
Микрокристаллы прокаленные	0,014	0,010	0,002	0,34	34±6	53±1
Микрокристаллы активированные	0,077	0,051	0,008	1,32	62±5	68±2
Нанокристаллы прокаленные	0,061	0,044	0,014	1,92	53±3	70±2
Нанокристаллы активированные	0,041	0,032	0,009	1,53	41±3	84±5

Полученные катализаторы испытывали в жидкофазном пероксидном окислении загрязнителей различной природы и различного молекулярного размера: фенола, $Na_2ЭДТА$, клацида и лигнина. Уравнения химических реакций полного окисления органических субстратов (минерализации²) выглядят следующим образом:



На Рис. 64 приведены зависимости степени минерализации фенола за 1,5 часа от начальной концентрации пероксида водорода.

Максимальная степень минерализации в гомогенной системе Фентона не превышает 70% при концентрации пероксида водорода 1,0–1,5 М, дальнейшее увеличение концентрации окислителя не приводит к повышению степени минерализации.

² Минерализация – это полное окисление органических веществ до неорганических соединений, например, углекислого газа, воды, нитратов или молекулярного азота, и т. д.

Неполное окисление субстратов в гомогенной системе Фентона при высоких концентрациях окислителя объясняется конкуренцией двух реакций: взаимодействия гидроксил-радикала с пероксидом водорода и с органическим субстратом. Константа скорости реакции ($\dot{\text{O}}\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) равна $3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, а константа скорости реакций ($\dot{\text{O}}\text{H} + \text{органический субстрат} \rightarrow \text{продукты реакции}$) обычно не превышает $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ [209]. Поэтому при концентрациях субстрата $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ скорость первой реакции начнет преобладать над скоростью второй реакции при $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 > 1,6 \text{ M}$.

В гетерогенной системе Фентона наблюдается практически полное окисление фенола при концентрациях пероксида водорода около 1 М (Рис. 63). Увеличение эффективности в гетерогенной системе объясняется адсорбцией фенола на цеолите, т.е. в гетерогенной системе при окислении низкомолекулярных органических веществ H_2O_2 используется в качестве окислителя более эффективно, чем в гомогенной системе.

Оценим отношение скоростей двух конкурирующих за $\dot{\text{O}}\text{H}$ -радикал реакций в гетерогенной системе. Из изотермы адсорбции фенола на цеолите следует, что при $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ адсорбируется $4,8 \cdot 10^{-4}$ моль/ $\Gamma_{\text{кат}}$. Рассчитаем концентрацию фенола у поверхности одной частицы цеолита размером 1 мкм. Объем такой частицы приблизительно равен $6,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3$, масса – 10^{-10} г. Если взять реакционный объем в 10 раз больше объема этой частицы, то концентрация фенола у поверхности цеолита составит 0,07 М. Тогда скорость первой реакции $v_1 = 3 \cdot 10^7 \cdot [\dot{\text{O}}\text{H}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$, а скорость второй $v_2 = 10^9 \cdot [\dot{\text{O}}\text{H}] \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$, значит, скорость первой реакции превысит скорость целевой окислительной реакции при значительно бóльших концентрациях окислителя: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 > 23 \text{ M}$. Таким образом, высокая адсорбционная емкость цеолита FeZSM-5 по отношению к фенолу приводит к более эффективному использованию окислителя по сравнению с гомогенной системой Фентона.

Кинетические кривые изменения рН при окислении ЭДТА при 30 °С представлены на Рис. 65. Чем выше степень минерализации ЭДТА, тем больше прирост рН реакционной среды, вследствие образования NH_4OH в качестве одного из конечных продуктов окисления [210].

Зависимость степени минерализации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ от начальной концентрации пероксида водорода представлена на Рис. 66. Максимальная степень минерализации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ наблюдаются при начальных концентрациях H_2O_2 1–2 М, дальнейшее увеличение концентрации пероксида водорода не приводит к росту степени минерализации. Степень минерализации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ для активированных Fe-силикалитных микрокристаллов не превышает 22 %, несмотря на самую высокую активность в разложении пероксида водорода, тогда как максимальная степень

минерализации (61 %) наблюдалась для прокаленных нанокристаллов. Данное явление связано с уменьшением расстояния между органическими молекулами и железосодержащими активными центрами, на которых генерируются $\dot{\text{O}}\text{H}$ -радикалы, что в свою очередь способствует увеличению скорости целевой реакции окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$.

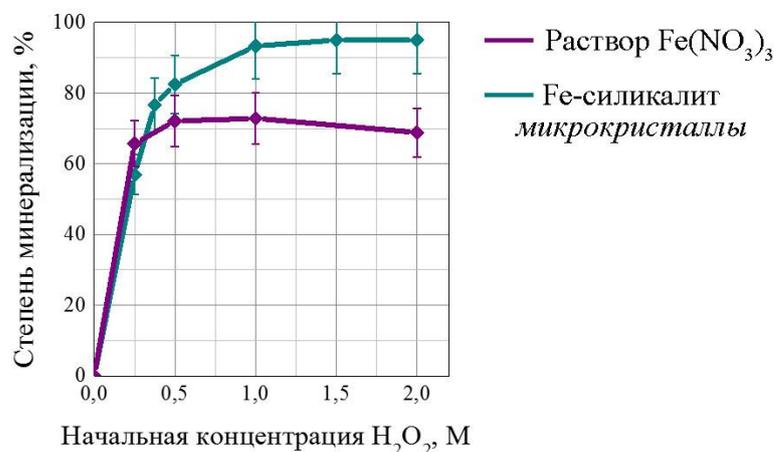


Рис. 64. Зависимость степени минерализации фенола от начальной концентрации пероксида водорода в гомогенной и гетерогенной системах Фентона. $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_0 = 400$ мг/л (гомогенное окисление фенола), 475 мг/л (а) (гетерогенное окисление фенола), $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{кат}} = 20$ г/л, $T = 25$ °С.

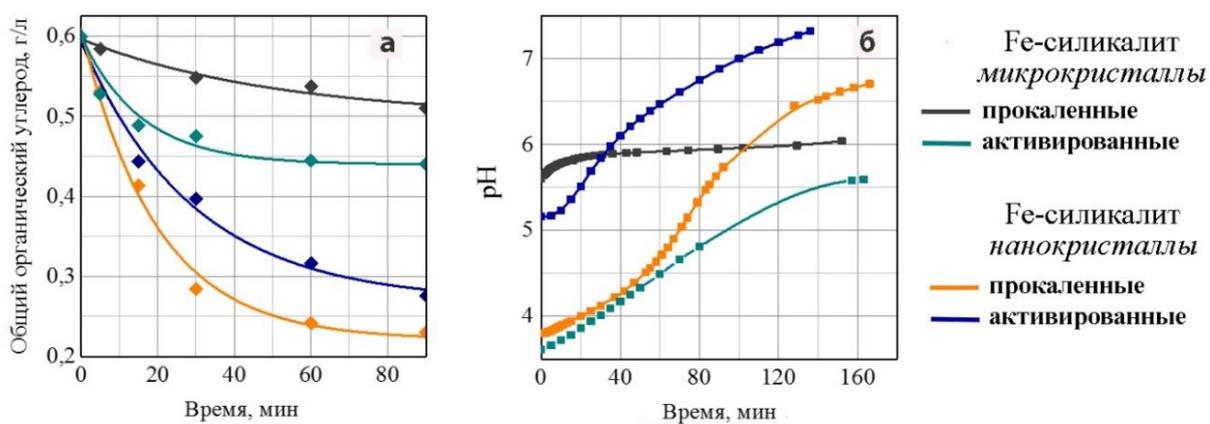


Рис. 65. Кинетические кривые минерализации ЭДТА (а) и изменения pH при окислении ЭДТА (б). $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1$ М, $C_{\text{кат}} = 20$ г/л, $[\text{ЭДТА}]_0 = 1,68$ г/л, $T = 30$ °С.

Наблюдаемая энергия активации окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в присутствии активированных нанокристаллов ниже относительно прокаленных и активированных микрокристаллов (Таблица 17), что может быть связано с различным расположением активных центров внутри кристаллов Fe-силикалита. Как было показано выше, кислотная обработка прокаленных микрокристаллов способствует миграции Fe^{3+} из решетки во внеклеточные позиции, тогда как активация нанокристаллов приводит к

смыванию активных центров. По-видимому, кислотная обработка микрокристаллов способствует уменьшению расстояния от поверхности кристаллов до активных центров, в то время как кислотная обработка нанокристаллов, напротив, приводит к смыванию активных центров с поверхности, а значит увеличению дистанции от поверхности до активных центров. Чем меньше расстояние между активными центрами, где генерируются $\dot{\text{O}}\text{H}$ -радикалы, и поверхностью кристаллов, тем меньше объем реакционного слоя, в котором $\dot{\text{O}}\text{H}$ -радикалы взаимодействуют с пероксидом водорода, а значит тем больше поток $\dot{\text{O}}\text{H}$ -радикалов к молекулам $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$.

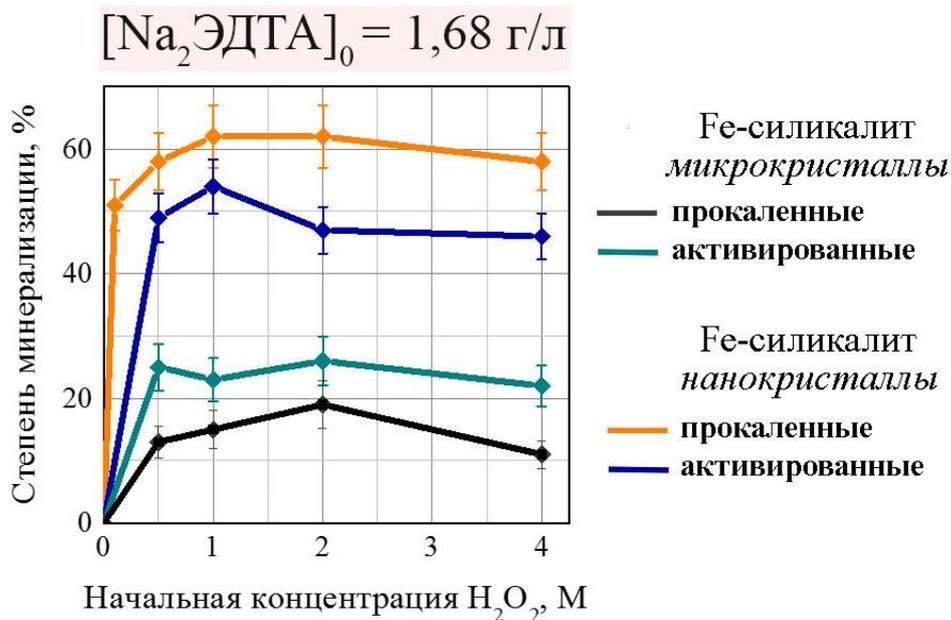


Рис. 66. Зависимость степени минерализации фенола и $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ от начальной концентрации H_2O_2 . $C_{\text{кат}} = 20 \text{ г/л}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

После 10 циклов окисления ЭДТА/регенерации катализатора смывание железа с образцов Fe-силикалита не превышает 10–15 %, однако степень минерализации ЭДТА в 10 цикле окисления падает на порядок (Рис. 67).

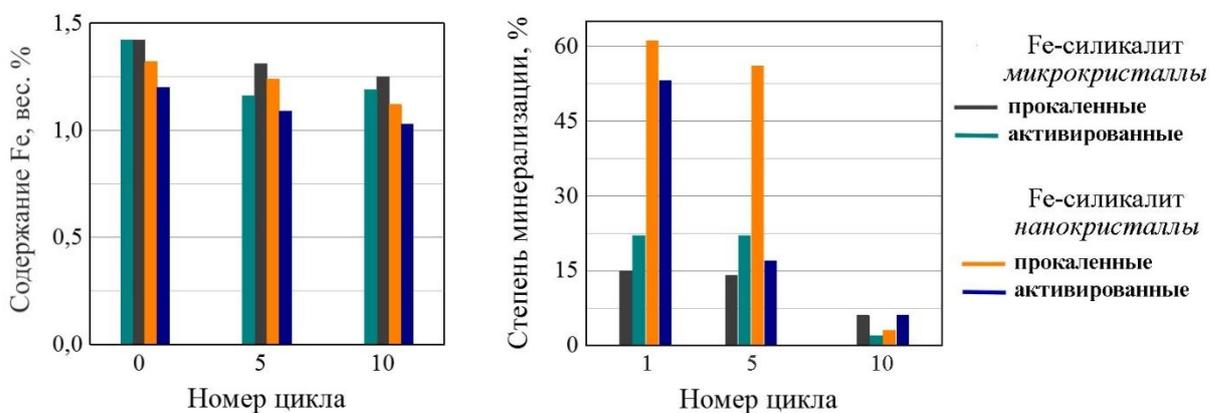


Рис. 67. Содержание Fe в катализаторах и степень минерализации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ после 1, 5 и 10 циклов реакции. $C_{\text{кат}} = 20 \text{ г/л}$, $[\text{EDTA}]_0 = 1,68 \text{ г/л}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

В электронных спектрах диффузного отражения белых образцов Fe-силикалита после 10 циклов окисления Na₂ЭДТА/регенерации катализатора, полосы поглощения, характерные для кластеров оксидов железа, практически исчезают, и в то же время появляются слабые полосы поглощения, относящиеся к запрещенным d-d переходам иона Fe³⁺ в тетраэдрическом кислородном окружении (Рис. 68). Таким образом, активные центры катализатора, оксигидрокомплексы железа, смываются за 10 циклов окисления Na₂ЭДТА/регенерации катализатора. Следует заметить, что только 15 % решеточного железа возможно перевести в форму активных кластеров с помощью активации микрокристаллов/ прокаливания нанокристаллов Fe-силикалита.

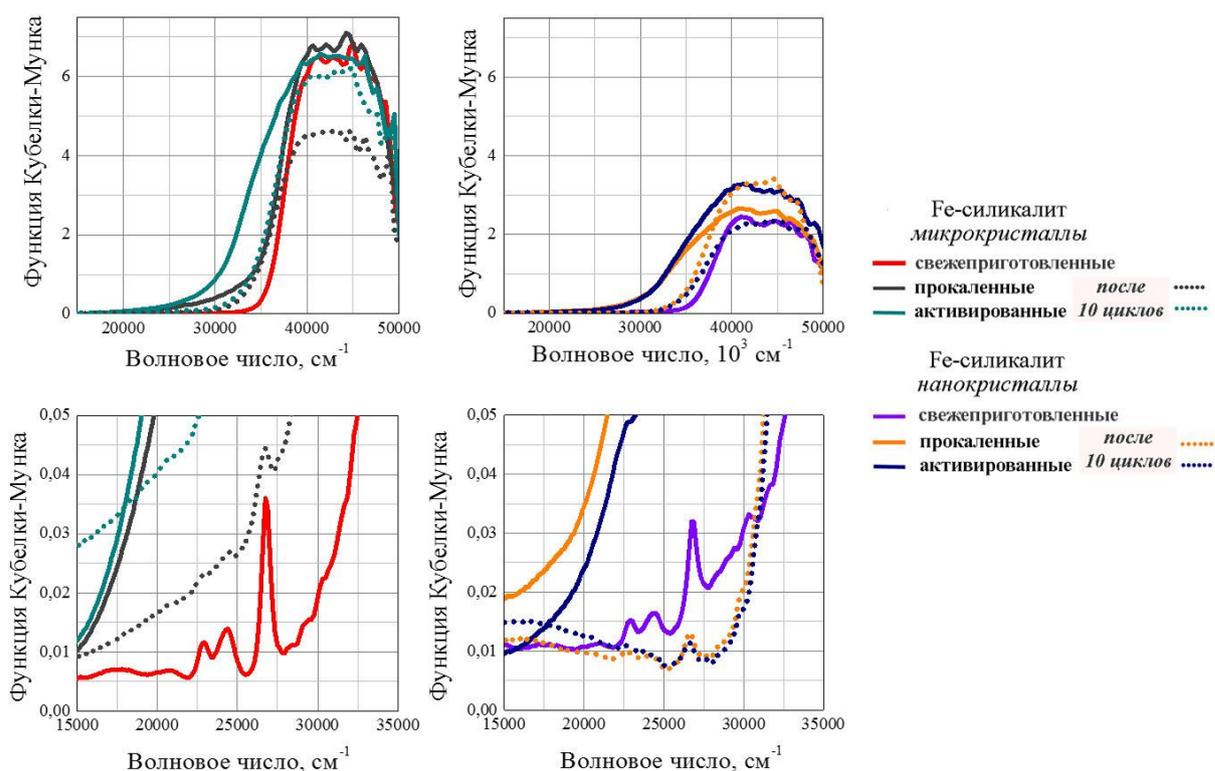


Рис. 68. Электронные спектры диффузного отражения образцов Fe-силикалита до и после 10 циклов окисления ЭДТА/регенерации катализатора.

Текстурные характеристики иерархического Fe-силикалита, построенного из нанокристаллов, до и после 10 циклов окисления Na₂ЭДТА/регенерации катализатора приведены в Таблице 18. После 10 циклов окисления Na₂ЭДТА наблюдается снижение удельного объема и поверхности пор иерархического Fe-силикалита за счет расширения мезопор до макропор: узкое распределение мезопор по размерам с максимумом при 40 нм в образце из плотно упакованных нанокристаллов Fe-силикалита после 10 циклов окисления Na₂ЭДТА/регенерации катализатора трансформировалось в широкое распределение с максимумом при 70 нм, характерное для рыхлой упаковки нанокристаллов (Рис. 69). Уменьшение объема микропор произошло ввиду потери кристалличности образца и образования аморфных

непористых частиц. Следует заметить, что плотная упаковка нанокристаллов Fe-силикалита сохраняется в течение 4-х циклов окисления Na₂ЭДТА/регенерации катализатора (Рис. 69).

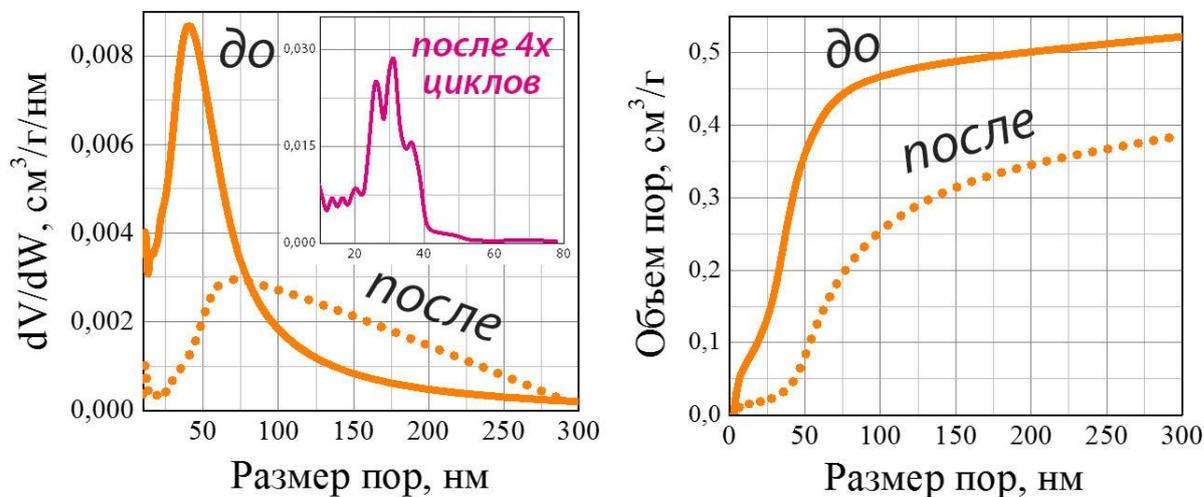


Рис. 69. Распределение пор по размерам в иерархически пористом материале, построенном из плотно упакованных нанокристаллов Fe-силикалита, до и после 10 циклов окисления Na₂ЭДТА/регенерации катализатора. Вставка иллюстрирует распределение пор по размерам после 4-х циклов окисления Na₂ЭДТА/регенерации катализатора.

Таблица 18. Текстульные характеристики иерархического Fe-силикалита до и после 4 и 10 циклов окисления Na₂ЭДТА/регенерации катализатора.

Fe-силикалит плотная упаковка нанокристаллов	S _{БЭТ} , м ² /г	S _{мезопор} , м ² /г	V _{общий} , см ³ /г	V _{микропор} , см ³ /г
До	523	219	0,71	0,13
После 4 циклов	344	195	0,62	0,06
После 10 циклов	253	46	0,48	0,09

Иерархически пористые материалы, построенные из нанокристаллов Fe-силикалита, были испытаны в окислении макролидного антибиотика – клацида (Рис. 70) – пероксидом водорода. Низкие концентрации макролидных антибиотиков обнаружены в водоемах по всему миру [211,212], в результате выделения более 60 % лекарственных препаратов в неизменном виде [213] и их неполному удалению на современных очистных сооружениях [214]. Кинетические кривые выделения CO₂ в процессе полного окисления клацида в гетерогенных системах Фентона Fe-силикалит/H₂O₂ представлены

на Рис. 71 а, начальные скорости выделения CO_2 – в Таблице 19. Для порошковых катализаторов степень минерализации клацида в присутствии микрокристаллов Fe-силикалита ниже относительно иерархически пористых материалов, построенных из нанокристаллов Fe-силикалита, несмотря на сравнительно высокую начальную скорость выделения CO_2 .

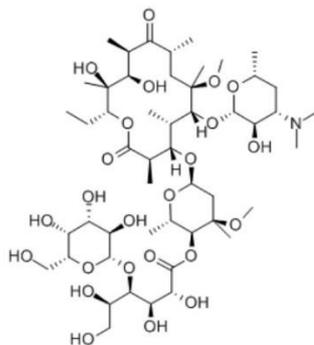


Рис. 70. Структурная формула антибиотика клацида.

Для объяснения наблюдаемого явления, были измерены начальные скорости выделения кислорода при разложении пероксида водорода в присутствии/отсутствии клацида (Таблица 19). Относительная разница между скоростями выделения кислорода при $[\text{клацид}]_0 = 0$ и 0,3 г/л показывает вклад целевой реакции между клацидом и $\dot{\text{O}}\text{H}$ -радикалами. При использовании порошков иерархически пористых материалов, построенных из нанокристаллов Fe-силикалита, вклад целевой реакции окисления клацида в скорость выделения кислорода больше по сравнению с микрокристаллами Fe-силикалита, благодаря высокой доступности поверхности иерархически пористых образцов Fe-силикалита для молекул клацида.

Гранулы, построенные из нанокристаллов Fe-силикалита, оказались механически стабильны в течение процесса окисления клацида пероксидом водорода, несмотря на интенсивное выделение пузырьков кислорода. Скорости выделения O_2 и CO_2 в присутствии гранул из нанокристаллов Fe-силикалита ниже относительно порошковых катализаторов, по-видимому, вследствие более медленного формирования газовых пузырьков внутри гранул по сравнению с порошками.

Сравнение эффективности гетерогенных систем Фентона на основе микрокристаллов Fe-силикалита и композита Fe-[силикалит + SiO_2] в окислении лигнина проводили по степени минерализации субстрата за 40 часов реакции. На Рис. 71 б приведены зависимости степени минерализации лигнина от начальной концентрации пероксида водорода.

По литературным данным [189,215], в гомогенной системе Фентона при $\text{pH} = 2,5$ возможна 82%-ная минерализация лигнина, такая же степень минерализации

наблюдается и при облучении раствора H_2O_2 с лигнином УФ светом. В системе FeZSM-5 – H_2O_2 степень минерализации не превышает 50% [214]. Причина неполного окисления лигнина в гетерогенной системе Фентона, вероятно, связана также с молекулярно-ситовым эффектом, как и в случае с окислением $Na_2ЭДТА$, а именно, с низкой доступной поверхностью микрокристаллов Fe-силикалита для крупной молекулы лигнина. Диаметр молекулы лигнина составляет около 20 нм, поэтому лигнин адсорбирован только на внешней поверхности. Среднее расстояние диффузии $\dot{O}H$ -радикала в водном растворе составляет 6 нм [216], поэтому при разложении пероксида водорода, происходящем преимущественно на поверхности микропористого пространства Fe-силикалита, реакции гибели $\dot{O}H$ -радикалов при рекомбинации и взаимодействии с пероксидом водорода преобладают над реакцией окисления субстрата.

Степень минерализации лигнина в системе с композитом Fe-[силикалит + SiO_2]/ H_2O_2 достигает 60%. Таким образом, композит оказался эффективнее микрокристаллов Fe-силикалита в пероксидном окислении лигнина, благодаря увеличению доступной поверхности катализатора.

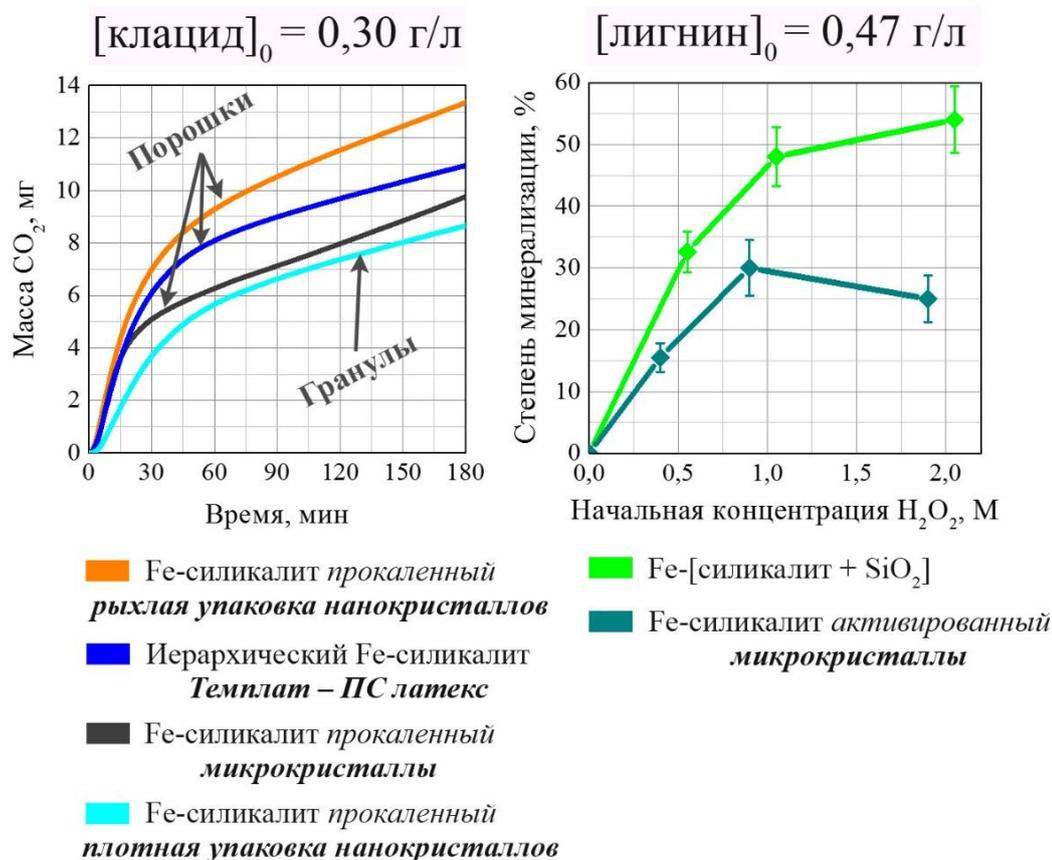


Рис. 71. а) Кинетические кривые выделения CO_2 при окислении кляцида при $50\text{ }^\circ C$, $C_{кат} = 20\text{ г/л}$. б) Зависимость степени минерализации лигнина от начальной концентрации H_2O_2 за 40 ч реакции при $25\text{ }^\circ C$, $C_{кат} = 20\text{ г/л}$.

Таблица 19. Каталитические свойства образцов Fe-силикалита. $[H_2O_2]_0 = 1,0 \text{ M}$, $C_{\text{кат}} = 20 \text{ г/л}$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{жидкой фазы}} = 50 \text{ мл}$.

Fe-силикалит <i>прокаленный</i>	pH_0	Начальная скорость выделения O_2 (W_0), мг(O_2)/мин [клатид] $_0 = 0$	Начальная скорость выделения O_2 ($W_{\text{кл}}$), мг(O_2)/мин [клатид] $_0 = 0,3$ г/л	$(W_0 - W_{\text{кл}})/W_0, \%$	Начальная скорость выделения CO_2 , мг(CO_2)/мин	Степень минерализации клатида за 3 ч, %
Микрокристаллы	4,5	46	41	11	0,33	32
Нанокристаллы <i>рыхлая упаковка</i>	3,0	63	47	25	0,36	44
Нанокристаллы <i>плотная упаковка</i>	3,0	33	24	27	0,13	28
Иерархический <i>Темплат – ПС латекс</i>	3,0	58	49	16	0,30	36

Рассчитаем превышение начальной концентрации пероксида водорода над стехиометрической концентрацией H_2O_2 при окислении молекул различного размера в присутствии микро- и нанокристаллов Fe-силикалита (Таблица 20).

Таблица 20. Отношение начальной концентрации пероксида водорода к стехиометрической (Y), X – степень минерализации при $[H_2O_2] = 1 \text{ M}$.

	$[Фенол]_0 = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}, t = 100 \text{ мин}$		$[Na_2ЭДТА]_0 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}, t = 90 \text{ мин}$		$[Клатид]_0 = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}, t = 180 \text{ мин}$	
	X, %	Y	X, %	Y	X, %	Y
Fe-силикалит <i>нанокристаллы</i>	72	19	61	21	43	68
Fe-силикалит <i>микрокристаллы</i>	58	23	23	57	31	95

Таким образом, уменьшение размеров кристаллов Fe-силикалита способствует более эффективному расходованию пероксида водорода при окислении молекул различного размера.

4.5. УДАЛЕНИЕ РАДИОКОБАЛЬТА ИЗ ХЕЛАТОВ С ЭДТА

Ключевой экологической и экономической задачей обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) на атомных электростанциях (АЭС) является их превращение в твердые радиоактивные отходы минимального объема для последующей передачи на долговременное хранение. Стоимость долговременного хранения твердых радиоактивных отходов (ТРО) составляет более 75000 руб/м³ [217].

Для дезактивации оборудования на атомных электростанциях используют этилендиаминтетрауксусную (ЭДТА), оксиэтилидендифосфоновую (ОЭДФ), щавелевую и лимонную кислоты, образующие прочные водорастворимые комплексы с ионами радиоактивных металлов, сорбция и осаждение в виде гидроксидов которых затруднены. Одной из наиболее трудных задач очистки жидких радиоактивных отходов является удаление ^{60}Co , который образует с ЭДТА очень прочные хелатные соединения, константы стабильности комплексов $^{60}\text{Co(II)}$ и $^{60}\text{Co(III)}$ с ЭДТА составляют 10^{16} и 10^{40} . Концентрирование радионуклидов из жидких радиоактивных отходов значительно упрощается после разрушения металлорганических комплексов.

Известны различные методы разрушения комплексов, основанные на химическом [218] и электрохимическом окислении комплексонов [222,223]. Особое внимание привлекают экологически чистые передовые окислительные технологии, основанные на генерировании $\dot{\text{O}}\text{H}$ -радикалов, которые позволяют проводить полное окисление ЭДТА: фотокаталитическое окисление [224,225], озонирование [226], окисление в гомогенной системе Фентона и фото-Фентона [227,230].

В России до стадии пилотных испытаний был доведен метод концентрирования радионуклидов с помощью гидротермального окисления комплексонов 0,5–0,7 М пероксидом водорода при $T > 200$ °С [231]. Колоссальный экономический эффект от внедрения стадии гидротермального окисления комплексонов связан с более чем 150–кратным уменьшением объема ТРО по сравнению с традиционными технологиями битумирования и цементирования ЖРО (Таблица 21).

Таблица 21. Экономический эффект от концентрирования ЖРО [216].

Технология переработки ЖРО	Стоимость переработки, млн. руб.	Объем ТРО, м ³	Стоимость долговременного хранения, млн. руб.
Битумирование	10,1	250	18,75
Цементирование	11,5	250	18,75
Гидротермальное окисление	13,8	1,5	0,11

Мы предлагаем новый метод удаления радиокобальта из хелатов с ЭДТА, основанный на каталитическом окислении ЭДТА в гетерогенной системе Фентона Fe-силикалит/ H_2O_2 при комнатной температуре, с последующим выделением радиокобальта в виде осадка Co(OH)_2 (Рис. 72).

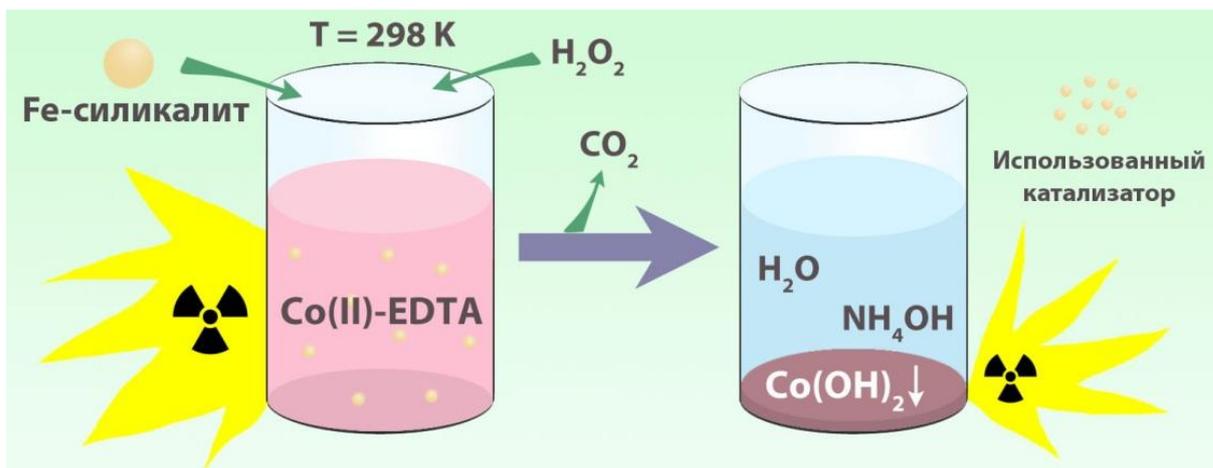


Рис. 72. Схема выделения радиокобальта из комплексов с ЭДТА.

Результаты первых экспериментов по удалению радиокобальта из хелатов с ЭДТА, проведенные в Объединенном институте энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси, представлены в Таблице 22. Величины адсорбции $^{60}\text{Co(II)-EDTA}$ находятся в пределах ошибки измерения. Эффективность удаления радиокобальта при использовании нано- и микрокристаллов Fe-силикалита составляет 27 и 15 %, соответственно. Двукратное увеличение эффективности удаления радиокобальта при использовании нанокристаллов связано с более эффективным использованием окислителя. Полное удаление радиокобальта может быть достигнуто при помощи постоянного дозированного поступления пероксида водорода в реактор [209].

Таблица 22. Эффективность удаления радиокобальта. $C_{\text{кат}} = 20$ г/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0$ М, $[\text{Co(II)-EDTA}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М, $T = 20$ °С.

Fe-силикалит <i>прокаленный</i>	Окислительный эксперимент			Холостой эксперимент		
	Радиоактивность, Бк		Удаление ^{60}Co , %	Радиоактивность, Бк		Удаление кобальта, ^{60}Co , %
	До	После		До	После	
Микрокристаллы	1850±40	1570±140	15±9	1725±80	1800±50	0
Нанокристаллы	1940±90	1420±150	27±12			

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза нанокристаллических цеолитов ZSM-5 и β , а также Fe-силикалита-1 с узким распределением кристаллов по размеру, определены условия синтеза кристаллов с требуемой морфологией и размером в диапазоне от 30 до 5000 нм.
2. Разработаны методы синтеза иерархических цеолитов ZSM-5 и β , а также иерархического Fe-силикалита-1 с высокой кристалличностью и контролируемыми текстурными характеристиками, основанные на двух подходах: структурировании нанокристаллов и применении удаляемого темплата из полимерных микросфер.
3. Благодаря уменьшению размера микропористых доменов при сохранении высокой кристалличности иерархические образцы Fe-силикалита-1 обладают высокой активностью и стабильностью в реакции разложения пероксида водорода и высокой эффективностью в пероксидном окислении органических молекул различного размера – Na₂ЭДТА, клацида и лигнина.
4. Предложен метод обезвреживания жидких радиоактивных отходов атомных электростанций путем выделения радионуклидов из прочных комплексов с органическими кислотами с помощью каталитического окисления комплексонов пероксидом водорода в мягких условиях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Пархомчук Екатерине Васильевне за помощь и поддержку в работе, Лабко Вере Семеновне за проведение экспериментов по удалению радиокобальта из хелатов $^{60}\text{Co(II)-EDTA}$, Полухину Александру Валерьевичу за работу на анализаторе общего органического углерода и масс-спектрометре, Лысикову Антону Игоревичу за измерение кислотных свойств образцов методом ТПД NH_3 , Аюпову Артему Борисовичу и Ефименко Татьяне Яковлевне за определение текстурных характеристик образцов, Рудиной Нине Анатольевне и Хандархаевой Саяне Евгеньевне за СЭМ, Герасимову Евгению Юрьевичу за ПЭМ, Лариной Татьяне Викторовне за ЭСДО, Акимовой Людмиле Александровне и Пышной Инне Алексеевне за определение размера частиц методами лазерной дифракции и динамического рассеяния света, соответственно, Богданову Сергею Владимировичу за рентгенофазовый анализ, Семейкиной Виктории Сергеевне за синтез серии ПС латексов и ценные советы, Ци Чжие и Монтиэль Антуану за приготовление ряда образцов цеолита ZSM-5 и Fe-силикалита-1, Холупенко Марии Александровне, Тюлюковой Ирине Алексеевне и Долгушеву Павлу Алексеевичу за проведение серии адсорбционных экспериментов, Пирютко Ларисе Владимировне и Максимчук Наталии Владимировне за рецензирование работы на конкурсе, Симонову Павлу Анатольевичу за рецензирование дипломной работы, Токтареву Александру Викторовичу и за участие в обсуждении результатов, Кулагиной Марии Алексеевне, Саньковой Наталье Николаевне, Гулевич Даяне Галимовне и Бабину Константину Сергеевичу за моральную поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Perez-Ramírez, J., Christensen, Claus H, Egeblad, K., Christensen, Christina H., Groen, J. C. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – N. 37. – P. 2530–2542.
2. Corma, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts // *J. Catal.* – 2003. – V. 216. I. 1–2. – P. 298–312.
3. Baerlocher, C., McCusker, L.B. Atlas of zeolite framework types. Elsevier, 2007. P. 398.
4. Кубасов, А.А. Цеолиты — кипящие камни // *Соросовский образовательный журнал.* 1998. №7.
5. Baur, R., Krishna, R. The effectiveness factor for zeolite catalysed reactions // *Catal. Today.* – 2005. – V. 105. – P. 173–179.
6. E. W. Thiele. Relation between catalytic activity and size of particle // *Industrial & Engineering Chemistry.* – 1939. – V. 31. – I. 7. – P. 916–920.
7. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969. – 624 С.
8. K. Beschmann, L. Riekert and U. Müller. Shape-selectivity of large and small crystals of zeolite ZSM-5 // *J. Catal.* – 1994. – V. 145. – P. 243–245.
9. Kim, J.-H., Kunieda, T., Niwa M. Generation of Shape-Selectivity of p-Xylene Formation in the Synthesized ZSM-5 Zeolites // *J. Catal.* – 1998. – V. 173. – P. 433–439.
10. Csicsery, S. M. . Shape-selective catalysis in zeolites // *Zeolites.* – 1984– V. 4. – I. 3. – P. 202–213.
11. Keller, T. C., Arras, J., Wershofen, S., Pérez-Ramírez, J. Design of hierarchical zeolite catalysts for the manufacture of polyurethane intermediates // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5. – P. 734–743.
12. Milina, M., Mitchell, S., Cooke, D., Crivelli, P., Pérez-Ramírez, J. Impact of pore connectivity on the design of long-lived zeolite catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – P. 1591–1594.
13. Konno, H., Okamura, T., Kawahara, T., Nakasaka, Y., Tago, T., Masuda, T. Kinetics of n-hexane cracking over ZSM-5 zeolites – Effect of crystal size on effectiveness factor and catalyst lifetime // *Chemical Engineering Journal.* – 2012. – V. 207–208. – P. 490–496.
14. Tago, T., Konno, H., Sakamoto, M., Nakasaka, Y., Masuda, T. Selective synthesis for light olefins from acetone over ZSM-5 zeolites with nano- and macro-crystal sizes // *Applied Catalysis A: General.* – 2011. – V. 403. – P. 183–191.

-
15. Wilkenhöner, U., Langhendries, G., van Laar, F., Baron, G. V., Gammon, D. W., Jacobs, P. A., van Steen, E. Influence of Pore and Crystal Size of Crystalline Titanosilicates on Phenol Hydroxylation in Different Solvents // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 203. – P. 201–212.
16. Choi, M., Na, K., Kim, J., Sakamoto, Y., Terasaki, O., Ryoo, R. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts // *Nature*. – 2009. – V. 461. – I. 7261. – P. 246–249.
17. Sun, Y., Prins R. Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene over Noble Metals Supported on Mesoporous Zeolites // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 8478–8481.
18. Choi, M., Lee, D.-H., Na, K., Yu, B.-W., Ryoo, R. High Catalytic Activity of Palladium(II)-Exchanged Mesoporous Sodalite and NaA Zeolite for Bulky Aryl Coupling Reactions: Reusability under Aerobic Conditions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 3673–3676.
19. Sun, Y., Prins, R. Friedel–Crafts alkylations over hierarchical zeolite catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 336. – I. 1–2. – P. 11–16.
20. Zhang, X., Liu, D., Xu, D., Asahina, S., Cychosz, K. A., Agrawal, K. V., Al Wahedi, Y., Bhan, A., Al Hashimi, S., Terasaki, O., Thommes, M., Tsapatsis, M. Synthesis of Self-Pillared Zeolite Nanosheets by Repetitive Branching // *Science*. – V. 336. – I. 6089. – P. 1684–1687.
21. Ren, L., Guo, Q., Kumar, P., Orazov, M., Xu, D., Alhassan, S. M., Mkhoyan, K. A., Davis, M. E., Tsapatsis, M. Self-Pillared, Single-Unit-Cell Sn-MFI Zeolite Nanosheets and Their Use for Glucose and Lactose Isomerization // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – P. 10848–10851.
22. Simone, N., Carvalho, W. A., Mandelli, D., Ryoo, R. Nanostructured MFI-type zeolites as catalysts in glycerol etherification with tert-butyl alcohol // <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.005>.
23. Serrano, D. P., van Grieken, R. Heterogenous events in the crystallization of zeolites // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 2391–2407.
24. Schoeman, B. J. A high temperature in situ laser light-scattering study of the initial stage in the crystallization of TPA-silicalite-1 // *Zeolites*. – 1997. – V. 18. – I. 2–3. – P. 97–105.
25. Schoeman, B., Regev, O. A study of the initial stage in the crystallization of TPA-silicalite-1 // *Zeolites*. – 1996. – V. 17. – I. 5–6. P. 447–456.

-
26. Nikolakis, V., Kokkoli, E., Tirrell, M., Tsapatsis, M., Vlachos, D. G. Zeolite Growth by Addition of Subcolloidal Particles: Modeling and Experimental Validation // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 845-853.
27. Davis, T. M., Drews, T. O., Ramanan, H., He, C., Dong, J., Schnablegger, H., Katsoulakis, M. A., Kokkoli, E., McCormick, A. V., Penn, R. L., Tsapatsis, M. Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals // *Nature Materials.* – 2006. – V. 5. – P. 400–408.
28. Schoeman, B. J. Analysis of the nucleation and growth of TPA-silicalite-1 at elevated temperatures with the emphasis on colloidal stability // *Microporous and Mesoporous Materials* – 1998. – V. 22. – P. 9–22.
29. Kirschhock, C. E. A., Buschmann, V., Kremer S., Ravishankar R., Houssin C. J. Y., Mojet B. L., van Santen R. A., Grobet P. J., Jacobs P. A., Martens, J. A. Zeosil nanoslabs: building blocks in $n\text{Pr}_4\text{N}^+$ -mediated synthesis of MFI zeolite // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – I. 14. – P. 2637–2640.
30. Fedeyko, J. M., Rimer, J. D., Lobo, R. F., Vlachos, D. G. Spontaneous Formation of Silica Nanoparticles in Basic Solutions of Small Tetraalkylammonium Cations // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 12271–12275.
31. Schoeman, Brian J. A spectroscopic study of the initial stage in crystallization of TPA-silicalite-1 from clear solutions // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 1997. – V. 105. – P. 647–654.
32. Penn, R. L., Banfield, J. F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals // *Science.* – 1998. – V. 281. – P. 969–971.
33. Yang, S., Navrotsky, A. In Situ Calorimetric Study of the Growth of Silica TPA-MFI Crystals from an Initially Clear Solution // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 2803–2811.
34. de Moor, P.-P. E. A., Beelen, T. P. M., van Santen, R. A. In situ Observation of Nucleation and Crystal Growth in Zeolite Synthesis. A Small-Angle X-ray Scattering Investigation on Si-TPA-MFI // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 1639–1650.
35. Twomey, T.A.M., Mackay, M., Kuipers, H.P.C.E., Thompson, R.W. In situ observation of silicalite nucleation and growth: A light-scattering study // *Zeolites.* – 1994. – V. 14. P. 162–168.
36. Persson, A. E., Schoeman, B. J., Sterte, J., Otterstedt, J.-E. The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1 // *Zeolites.* – 1994. – V. 14. – P. 557–567.
37. Feoktistova, N. N., Zhdanov, S. P., Lutz, W., Billow, Mo. On the kinetics of crystallization of silicalite I // *Zeolites.* – 1989. – V. 9. P. 136–139.

-
38. Cundy, C.S., Lowe, B.M., Sinclair, D.M. Crystallisation of zeolitic molecular sieves: Direct measurements of the growth behaviour of single crystals as a function of synthesis conditions // *Faraday Discuss.* – 1993. – V. 95. – P. 235–252.
39. Iwasaki, A., Hirata, M., Kudo, I., Sano, T. Behavior of the (010) face of silicalite crystal // *Zeolites.* – 1996. – V. 16. – I. 1. – P. 35–41.
40. Mintova, S., Olson, N. H., Senker, J., Bein, T. Mechanism of the Transformation of Silica Precursor Solutions into Si-MFI Zeolite // *Angew. Chem.* – 2002. – V. 114. – I. 14. – P. 2670–2673.
41. Dokter, W. H., van Garderen, H. F., Beelen, T. P. M., van Santen, R. A., Bras, W. Homogeneous versus Heterogeneous Zeolite Nucleation // *Angewandte Chemie.* – V. 34. – I. 1. – P. 73–75.
42. Tosheva, L., Valtchev, V. P. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 2494–2513.
43. Burkett, S.L., Davis, M.E. Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si-ZSM-5: An Investigation by Intermolecular ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 4647–4653.
44. Cundy, C.S., Cox, P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2005. – V. 82. – P. 1–78.
45. Van Koningsveld, H., van Bekkum, H., Jansen, J. C. On the Location and Disorder of the Tetrapropylammonium (TPA) Ion in Zeolite ZSM-5 with Improved Framework Accuracy // *Acta Cryst.* – 1987. – V. B43. – P. 127–132.
46. Crea, F., Nastro, A., Nagy, J. B., Aiello, R. Synthesis of silicalite-1 from systems with different TPABr/SiO₂ ratios // *Zeolites.* – 1988. – V. 8. – I. 4. P. 262–267.
47. Barrer, R. M. Zeolites and their synthesis // *Zeolites.* – 1981. – V. 1. – I. 3. – P. 130–140.
48. Schoeman, B.J., Sterte, J., Otterstedt, J.-E. Analysis of the crystal growth mechanism of TPA-silicalite-1 // *Zeolites.* – 1994. – V. 1. – P. – 568–575.
49. Mintova, S., Gilson, J.-P., Valtchev, V. Advances in nanosized zeolites // *Nanoscale.* – 2013. – V. 5. – P. 6693–6703.
50. Larsen, Sarah C. Nanocrystalline Zeolites and Zeolite Structures: Synthesis, Characterization, and Applications // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. V. 111. – P. 18464–18474.
51. Song, W., Grassian, V. H., Larsen, S. C. High yield method for nanocrystalline zeolite synthesis // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 2951–2953.

-
52. Ren, N., Yang, Z.-J., Lv, X.-C., Shi, J., Zhang, Y.-H., Tang, Y. A seed surface crystallization approach for rapid synthesis of submicron ZSM-5 zeolite with controllable crystal size and morphology // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – V. 131. P. 103–114.
53. Mochizuki, H., Yokoi, T., Imai, H., Watanabe, R., Namba, S., Kondo, J. N., Tatsumi, T. Facile control of crystallite size of ZSM-5 catalyst for cracking of hexane // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2011. – V. 145. – P. 165–171.
54. Valtchev, V. P., Faust, A.-C., Lézervant, J. Rapid synthesis of silicalite-1 nanocrystals by conventional heating // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2004. – V. 68. P. 91–95.
55. Drews, T. O., Tsapatsis, M. Progress in manipulating zeolite morphology and related applications // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2005. – V. 10. – P. 233–238.
56. Morin, S., Ayrault, P., Gnep, N. S., Guisnet, M. Influence of the framework composition of commercial HFAU zeolites on their activity and selectivity in m-xylene transformation // *Appl. Catal. A Gen.* – 1998. – V. 166. – P. 281–292 .
57. Sasaki, Y., Suzuki, T., Takamura, Y., Saji, A., Saka, H. Structure analysis of the mesopore in dealuminated zeolite Y by high resolution TEM observation with slow scan CCD camera // *J. Catal.* – 1998. – V. 178. – P. 94–100.
58. Janssen, A.H., Koster, A.J., de Jong, K.P. Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – I. 6. – P. 1102–1104.
59. Janssen, A.H., Koster, A.J., de Jong, K.P. On the Shape of the Mesopores in Zeolite Y: A Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy Study Combined with Texture Analysis // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 11905–11909.
60. Dutartre, R., Menorval, L. C. D., Di Renzo, F., McQueen, D., Fajula, F., Schulz, P. Mesopore formation during steam dealumination of zeolites: influence of initial aluminum content and crystal size // *Microporous Materials* – 1996. – V. 6. – P. 311–320.
61. Nesterenko, N. S., Thibault-Starzyk, F., Montouillout, V., Yuschenko, V. V., Fernandez, C., Gilson, J.-P., Fajula, F., Ivanova, I. I. Accessibility of the acid sites in dealuminated small-pore mordenites studied by FTIR of co-adsorbed alkyipyridines and CO // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2004. – V. 71. – P. 157–166.
62. Lee, K.-H., Ha, B.-H. Characterization of mordenites treated by HCl/steam or HF // *Microporous and Mesoporous Materials* – 1998. – V. 23. – P. 211–219.
63. Tromp, M., van Bokhoven, J.A., Garriga Oostenbrink, M.T., Bitter, J.H., de Jong, K.P., Koningsberger, D.C. Influence of the Generation of Mesopores on the Hydroisomerization

Activity and Selectivity of n-Hexane over Pt/Mordenite // *J. Catal.* – 2000. – V. 190. P. 209–214.

64. Beyer, H. K., Belenykaja, I. M., Hange, F., Tielen, M., Grobet, P. J., Jacobs, P. A. Preparation of High-silica Faujasites by Treatment with Silicon Tetrachloride // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1985. – V. 81. P. 2889–2901.

65. Triantafillidis, C. S., Vlessidis, A. G., Evmiridis, N. P. Dealuminated H–Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H–Y Zeolites // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – V. 39. – P. 307–319.

66. Goyvaerts, D., Martens, J. A., Grobet, P. J., Jacobs, P. A. Factors Affecting the Formation of Extra-Framework Species and Mesopores During Dealumination of Zeolite Y // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1991. – V. 63. – P. 381–395.

67. Cruz, J. M., Corma, A., Fornes, V. Framework and Extraframework Aluminium Distribution in $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ Dealuminated Y Zeolites // *Appl. Catal.* – 1989. – V. 50. – P. 287–293.

68. Neuber, M., Dondur, V., Karge, H. G., Pacheco, L., Ernst, S., Weitkamp, J. Spectroscopic and Catalytic Characterization of Faujasites Dealuminated via the $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ Method // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1988. – V. 37. – P. 461–469.

69. Lonyi, F., Lunsford, J. H. The Development of Strong Acidity in Hexafluorosilicate-Modified Y-Type Zeolites // *J. Catal.* – 1992. – V. 136. – P. 566–577.

70. Van Bokhoven, J.A., Tromp, M., Koningsberger, D. C., Miller, J. T., Pieterse, J. A. Z., Lercher, J. A., Williams, B. A., Kung, H. H. An Explanation for the Enhanced Activity for Light Alkane Conversion in Mildly Steam Dealuminated Mordenite: The Dominant Role of Adsorption // *J. Catal.* – 2001. – V. 202. – P. 129–140.

71. Groen, J. C., Moulijn, J. A., Pérez-Ramírez, J. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 2121–2131.

72. Groen, J. C., Zhu, W., Brouwer, S., Huynink, S. J., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Pérez-Ramírez, J. Direct Demonstration of Enhanced Diffusion in Mesoporous ZSM-5 Zeolite Obtained via Controlled Desilication // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 355–360.

73. Groen, J. C., Peffer, L. A. A., Moulijn, J. A., Pérez-Ramírez, J. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2004. – V. 69. – P. 29–34.

74. Čižmek, A., Subotić, B., Šmit, I., Tonejc, A., Aiello, R., Crea, F., Nastro, A. Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions II. Dissolution of ‘activated’ silicalite-1 and ZSM-

-
- 5 with different aluminum content // *Microporous Materials* – 1997. – V. 8. – I. 3–4. – P. 159–169.
75. Groen, J. C., Peffer, L. A. A., Moulijn, J. A., Pérez-Ramírez, J. Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent // *Chem. Eur. J.* – 2005. – V. 11. – P. 4983–4994.
76. Von Ballmoos, R., Meier, W. M. Zoned aluminium distribution in synthetic zeolite ZSM-5 // *Nature.* – 1981. – V. 289. P. 782–783.
77. Groen, J. C., Bach, T., Ziese, U., Paulaime-van Donk, A. M., de Jong, K. P., Moulijn, J. A., Pérez-Ramírez, J. Creation of Hollow Zeolite Architectures by Controlled Desilication of Al-Zoned ZSM-5 Crystals *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 10792–10793.
78. Wang Y., Tuel A. Nanoporous zeolite single crystals: ZSM-5 nanoboxes with uniform intracrystalline hollow structures // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2008. – V. 113. – P. 286–295.
79. Wang, Y., Lin, M., Tuel, A. Hollow TS-1 crystals formed via a dissolution–recrystallization process // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2007. – V. 102. – P. 80–85.
80. Fodor, D., Pacosová, L., Krumeich, F., van Bokhoven, J. A. Facile synthesis of nano-sized hollow single crystal zeolites under mild conditions // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. P. 76-78.
81. Ouyang, X., Hwang, S.-J., Runnebaum, R. C., Xie, D., Wanglee, Y.-J., Rea, T., Zones, S. I., Katz A. Single-Step Delamination of a MWW Borosilicate Layered Zeolite Precursor under Mild Conditions without Surfactant and Sonication // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. –V. 136. – P. 1449–1461.
82. Chlubná, P., Roth, W. J., Greer, H. F., Zhou, W., Shvets, O., Zukał, A., Čejka, J., Morris, R. E. 3D to 2D Routes to Ultrathin and Expanded Zeolitic Materials // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 542–547.
83. Roth, W. J., Shvets, O. V., Shamzhy, M., Chlubná, P., Kubů, M., Nachtigall, P., Čejka, J. Postsynthesis Transformation of Three-Dimensional Framework into a Lamellar Zeolite with Modifiable Architecture // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 6130–6133.
84. Opanasenko, M. V., Roth, W. J., Čejka, J. Two-dimensional zeolites in catalysis: current status and perspectives // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – V. 6. – P. 2467–2484.
85. Corma, A., Fornes, V., Pergher, S. B., Maesen, T. L. M., Buglass, J. G. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts // *Nature.* – 1998. – V. 396. – P. 353–356.

-
86. Corma, A., Fornés, V., Martínez-Triguero, J., Pergher, S. B. Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses // *Journal of Catalysis*. – 1999. – V. 186. – P. 57–63.
87. Corma, A., Diaz, U., Domine, M. E., Fornés, V. New Aluminosilicate and Titanosilicate Delaminated Materials Active for Acid Catalysis, and Oxidation Reactions Using H₂O₂ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 2804–2809.
88. Corma, A., Fornés, V., Díaz, U. ITQ-18 a new delaminated stable zeolite // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 2642–2643.
89. Corma, A., Fornés, V., Guil, J. M., Pergher, S., Maesen, T. L. M., Buglass, J. G. Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2000. – V. 38. – P. 301–309.
90. Jacobsen C. J. H., Madsen C., Houzvicka J., Schmidt I., Carlsson A. Mesoporous Zeolite Single Crystals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 7116–7117.
91. Christensen, C. H., Johannsen, K., Törnqvist, E., Schmidt, I., Topsøe, H., Christensen, C. H. Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites // *Catalysis Today*. – 2007. – V. 128. – P. 117–122.
92. Christensen, C. H., Johannsen, K., Schmidt, I., Christensen, C. H. Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 13370–13371.
93. Janssen, A. H., Schmidt, I., Jacobsen, C. J. H., Koster, A. J., de Jong, K. P. Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – V. 65. – N. 1. – P. 59–75.
94. Schmidt, I., Boisen, A., Gustavsson, E., Ståhl, K., Pehrson, S., Dahl, S., Carlsson, A., Jacobsen, C. J. H. Carbon Nanotube Templated Growth of Mesoporous Zeolite Single Crystals // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 4416–4418.
95. Xiao, F.-S., Wang, L., Yin, C., Lin, K., Di, Y., Li, J., Xu, R., Su, D. S., Schlögl, R., Yokoi, T., Tatsumi, T. Catalytic Properties of Hierarchical Mesoporous Zeolites Templated with a Mixture of Small Organic Ammonium Salts and Mesoscale Cationic Polymers // *Angew. Chem.* – 2006. – V. 118. – P. 3162–3165.
96. Liu, F., Willhammar, T., Wang, L., Zhu, L., Sun, Q., Meng, X., Carrillo-Cabrera, W., Zou, X., Xiao, F.-S. ZSM-5 Zeolite Single Crystals with b-Axis-Aligned Mesoporous Channels as an Efficient Catalyst for Conversion of Bulky Organic Molecules // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, P. 4557–4560.

-
97. Zhou, J., Hua, Z., Liu, Z., Wu, W., Zhu, Y., Shi, J. Direct Synthetic Strategy of Mesoporous ZSM-5 Zeolites by Using Conventional Block Copolymer Templates and the Improved Catalytic Properties // *ACS Catal.* – 2011. – V. 1. – P. 287–291.
98. Choi, M., Cho, H. S., Srivastava, R., Venkatesan, C., Choi, D.-H., Ryoo, R. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity // *Nature materials.* – 2006. – V. 5. – P. 718–723.
99. Srivastava, R., Choi, M., Ryoo, R. Mesoporous materials with zeolite framework: remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 4489–4491.
100. Zhu, H., Liu, Z., Wang, Y., Kong, D., Yuan, X., Xie, Z. Nanosized CaCO₃ as Hard Template for Creation of Intracrystal Pores within Silicalite-1 Crystal // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 1134–1139.
101. Wang, W., Li, G., Li, W., Liu, L. Synthesis of hierarchical TS-1 by caramel templating // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 3529–3531.
102. Krishnamurthy, M., Kamil, MSM, Krishnan, C. K. Hierarchically structured MFI zeolite monolith prepared using agricultural waste as solid template // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2016. – V. 221. – P. 23–31.
103. Xu, D., Swindlehurst, G. R., Wu, H., Olson, D. H., Zhang, X., Tsapatsis, M. On the Synthesis and Adsorption Properties of Single-Unit-Cell Hierarchical Zeolites Made by Rotational Intergrowths // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – V. 24. – I. 2. – P. 201–208.
104. Zhang, X., Liu, D., Xu, D., Asahina, S., Cychoz, K. A., Agrawal, K. V., Al Wahedi, Y., Bhan, A., Al Hashimi, S., Terasaki, O., Thommes, M., Tsapatsis, M. Synthesis of Self-Pillared Zeolite Nanosheets by Repetitive Branching // *Science.* – 2012. – V. 336. – P. 1684–1687.
105. Khaleel, M., Wagner, A. J., Mkhoyan, A., Tsapatsis, M. On the rotational intergrowth of hierarchical FAU/EMT zeolites // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – P. 9456–9461.
106. Swindlehurst, G. R., Kumar, P., Xu D., Alhassan, S. M., Mkhoyan, K. A., Tsapatsis, M. Nucleation, Growth, and Robust Synthesis of SPP Zeolite: Effect of Ethanol, Sodium, and Potassium // *Top. Catal.* – 2015. – V. 58. – P. 545–558.
107. Inayat, A., Schneider, C., Schwieger, W. Organic-free synthesis of layer-like FAU-type zeolites // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – P. 279–281.
108. Guo, Y.-P., Wang, H.-J., Guo, Y.-J., Guo, L.-H., Chu, L.-F., Guo, C.-X. Fabrication and characterization of hierarchical ZSM-5 zeolites by using organosilanes as additives // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 166. – I. 1. – P. 391–400.

-
109. Serrano, D. P., Aguado, J., Morales, G., Rodríguez, J. M., Peral, A., Thommes, M., Epping, J. D., Chmelka B. F. Molecular and Meso- and Macroscopic Properties of Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 Zeolite Prepared by Seed Silanization // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 641–654.
110. Serrano, D. P., García, R.A., Vicente, G., Linares, M., Procházková, D., Čejka. Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units // *J. Catal.* – 2001. – V. 279. – I. 2. – P. 366–380.
111. Carrero, A., Vicente, G., Rodríguez, R., Linares, M., del Peso, G.L. Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from *Nannochloropsis* microalga oil // *Catalysis Today.* – 2011. – V. 167. – I. 1. – P. 148–153.
112. Bai, P., Wu, P., Xing, W., Liu, D., Zhao, L., Wang, Y., Xu, B., Yan, Z., Zhao, X. S. Synthesis and catalytic properties of ZSM-5 zeolite with hierarchical pores prepared in the presence of n-hexyltrimethylammonium bromide // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V. 3. – P. 18586–18597.
113. Tosheva, L., Valtchev, V., Sterte, J. Silicalite-1 containing microspheres prepared using shape-directing macro-templates // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2000. – V. 35–36. – P. 621–629.
114. Cheng, W., Jiang, Y., Xu, X., Wang, Y., Lin, K., Pescarmona, P. P. Easily recoverable titanosilicate zeolite beads with hierarchical porosity: Preparation and application as oxidation catalysts // *J. Catal.* – 2016. – V. 333. – P. 139–148.
115. Tao, Y., Kanoh, H., Kaneko, K. Synthesis of Mesoporous Zeolite A by Resorcinol-Formaldehyde Aerogel Templating // *Langmuir.* – 2005. – V. 21. – N. 2. – P. 504–507.
116. Li, W.-C., Lu, A.-H., Palkovits, R., Schmidt, W., Spliethoff, B., Schüth, F. Hierarchically Structured Monolithic Silicalite-1 Consisting of Crystallized Nanoparticles and Its Performance in the Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 12595–12600.
117. Holland, B. T., Abrams, L., Stein, A. Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – I. 17. – P. 4308-4309.
118. Zhu, G., Qiu, S., Gao, F., Li, D., Li, Y., Wang, R., Gao, Bo, Li, B., Guo, Y., Xu, R., Liu, Z., Terasaki, O. Template-assisted self-assembly of macro-micro bifunctional porous materials // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 1687–1693.
119. Valtchev, V., Mintova, S. Layer-by-layer preparation of zeolite coatings of nanosized crystals // *Microporous Mesoporous Materials* – 2001. – V. 43. – P. 41–49.

-
120. Rhodes, K. H., Davis, S. A., Caruso, F., Zhang, B., Mann, S. Hierarchical Assembly of Zeolite Nanoparticles into Ordered Macroporous Monoliths Using Core–Shell Building Blocks *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 2832–2834.
121. Zhang, B., Davis, S. A., Mendelson, N. H., Mann, S. Bacterial templating of zeolite fibres with hierarchical structure // *Chem. Commun.* – 2000. – P. 781–782.
122. Li, G., Huang, H., Yu, B., Wang, Y., Tao, J., Wei, Y., Li, S., Liu, Z., Xu, Y., Xu, R. A bioscaffolding strategy for hierarchical zeolites with a nanotube-trimodal network // *Chem. Sci.* – 2016. – V. 7. – P. 1582–1587.
123. Dong, A., Wang, Y., Tang, Y., Ren, N., Zhang, Y., Yue, Y., Gao, Z. Zeolitic tissue through wood cell templating // *Adv. Mater.* – 2002. – V. 14. – I. 12. – P. 926–929.
124. Zhang, B., Davis, S. A., Mann, S. M. Starch gel templating of sponge like macroporous silicalite monoliths and mesoporous films // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – I. 3. – P. 1369–1375.
125. Ren, S., Gong, C., Zeng, P., Guo, Q., Shen, B. Synthesis of flammulina-like mordenite using starch as template and high catalytic performance in crack of wax oil // *Fuel.* – 2016. – V. 166. – P. 347–351.
126. Valtchev, V., Smaïhi, M., Faust, A.-C., Vidal, L. Biomineral-silica-induced zeolitization of *equisetum arvense* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – N. 24. – P. 2782–2785.
127. Wang, Y. J., Tang, Y., Dong, A. G., Wang, X. D., Ren, N., Gao, Z. Zeolitization of diatomite to prepare hierarchical porous zeolite materials through a vapor-phase transport process // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – P. 1812–1818.
128. Anderson, M.W., Holmes, S. M., Hanif, N., Cundy, C.S. Hierarchical Pore Structures through Diatom Zeolitization // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39. – I. 15. – P. 2707–2710.
129. Mintova, S., Hölzl, M., Valtchev, V., Mihailova, B., Bouizi, Y., Bein, T. Closely Packed Zeolite Nanocrystals Obtained via Transformation of Porous Amorphous Silica // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 5452–5459.
130. Wang, Y., Caruso, F. Macroporous zeolitic membrane bioreactors // *Adv. Funct. Mater.* – 2004. – V. 14. – I. 10. – P. 1012–1018.
131. Dong, A. G., Wang, Y. J., Tang, Y., Yang, W. L., Ren, N., Zhang, Y. H., Gao, Z. Hollow Zeolite Capsules: A Novel Approach for Fabrication and Guest Encapsulation. *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 3217–3219.
132. Y. J. Wang, F. Caruso. Macroporous Zeolitic Membrane Bioreactors. *Adv. Funct. Mater.* – 2004. – V. 14. – P. 1012–1018.

-
133. Song, W., Kanthasamy, R., Grassian, V. H., Larsen, S. C. Hexagonal, hollow, aluminium-containing ZSM-5 tubes prepared from mesoporous silica templates // *Chem. Commun.* – 2004. – P. 1920–1921.
134. Sashkina, K.A., Rudina, N.A., Lysikov, A.I., Ayupov, A.B., Parkhomchuk, E.V. Hierarchically porous materials built of Fe–silicalite nanobeads // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – P. 16061–16070.
135. Kang, Y. J., Shan, W., Wu, J. Y., Zhang, Y. H., Wang, X. Y., Yang, W. L., Tang, Y. Uniform Nanozeolite Microspheres with Large Secondary Pore Architecture // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 1861–1866.
136. Möller, K., Yilmaz, B., Jacubinas, R. M., Müller, U., Bein, T. One-Step Synthesis of Hierarchical Zeolite Beta via Network Formation of Uniform Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 5284–5295.
137. Li C., Wang Y., Shi B., Ren J., Liu X., Wang Y., Guo Y., Guo Y., Lu G. Synthesis of hierarchical MFI zeolite microspheres with stacking nanocrystals // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2009. – V. 117. – P. 104–110.
138. Л. М. Плясова. Введение в рентгенографию катализаторов. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2010. – 58 С.
139. Choi, M., Na, K., Kim, J., Sakamoto, Y., Terasaki, O., Ryoo, R. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts // *Nature.* – 2009. – V. 461. – I. 7261, Supplementary information.
140. Fan W., Snyder M. A., Kumar S., Lee P.-S., Yoo W. C., McCormick A. V., Penn R. L., Stein A., Tsapatsis M. Hierarchical nanofabrication of microporous crystals with ordered mesoporosity // *Nature materials.* – 2008. – V. 7. – P. 984–991.
141. Chen, H., Wydra, J., Zhang, X., Lee, P.-S., Wang, Z., Fan, W., Tsapatsis, M. Hydrothermal Synthesis of Zeolites with Three-Dimensionally Ordered Mesoporous-Imprinted Structure // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 12390–12393.
142. Fang Y., Hu, H. An Ordered Mesoporous Aluminosilicate with Completely Crystalline Zeolite Wall Structure // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 10636–10637.
143. Su J., Kapaca E., Liu L., Georgieva V., Wan W., Sun J., Valtchev V., Hovmöller S., Zou X. Structure analysis of zeolites by rotation electron diffraction (RED) // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2014. – V. 189. – P. 115–125.
144. Willhammar, T., Sun, J., Wan, W., Oleynikov, P., Zhang, D., Zou, X., Moliner, M., Gonzalez, J., Martínez, C., Rey, F., Corma, A. Structure and catalytic properties of the most

complex intergrown zeolite ITQ-39 determined by electron crystallography // *Nat. Chem.* – 2012. – V. 4. – P. 188–194.

145. Garcia-Martinez, J., Xiao, Ch., Cychosz, K. A., Li, K., Wan, W., Zou, X., Thommes, M. Evidence of Intracrystalline Mesoporous Porosity in Zeolites by Advanced Gas Sorption, Electron Tomography and Rotation Electron Diffraction // *ChemCatChem.* – 2016, DOI: 10.1002/cctc.201402499.

146. Brar T., France P., Smirniotis P. G. Control of Crystal Size and Distribution of Zeolite A // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – V. 40. – P. 1133–1139.

147. Ren N., Bronić J., Subotić B., Lv X.-C., Yang Z.-J., Tang, Y. Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 1: Influence of alkalinity on the structural, particulate and chemical properties of the products // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2011. – V. 139. – P. 197–206.

148. Mintova, S., Valtchev, V. Effect of the silica source on the formation of nanosized silicalite-1: an in situ dynamic light scattering study // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2002. – V. 55. – P. 171–179.

149. Valtchev, V. P., Tosheva, L., Bozhilov, K. N.. Synthesis of Zeolite Nanocrystals at Room Temperature // *Langmuir.* – 2005. – V. 21. – P. 10724–10729.

150. Huh, D., Gu, W., Kamotani, Y., Grotberg, J. B, Takayama, S. Microfluidics for flow cytometric analysis of cells and particles // *Physiol. Meas.* – 2005. – V. 26. – P. R73–R98.

151. Landau, M. V., Tavor, D., Regev, O., Kaliya, M. L., Herskowitz, M., Valtchev, V., Mintova, S. Colloidal Nanocrystals of Zeolite β Stabilized in Alumina Matrix // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 2030–2037.

152. Song, W., Justice, R. E., Jones, C. A., Grassian, V. H., Larsen, S. C. Synthesis, Characterization, and Adsorption Properties of Nanocrystalline ZSM-5 // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – P. 8301–8306.

153. Zhan B.-Z., White M. A., Lumsden M., Mueller-Neuhaus J., Robertson K. N., Cameron T. S., Gharghoury M. Control of Particle Size and Surface Properties of Crystals of NaX Zeolite // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. P. 3636–3642.

154. Song, W., Li, G., Grassian, V. H., Larsen, S. C. Development of Improved Materials for Environmental Applications: Nanocrystalline NaY Zeolites // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – V. 39. – P. 1214–1220.

155. Uvarov, V., Popov, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials // *Materials Characterization.* – 2013. – V. 85. – P. 111–123.

-
156. Song, W., Justice, R. E., Jones, C. A., Grassian, V. H., Larsen, S. C. Size-Dependent Properties of Nanocrystalline Silicalite Synthesized with Systematically Varied Crystal Sizes // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 4696–4702.
157. Sayari, A., Crusson, E., Kaliaguine, S., Brown, J. R. External Surface Areas of H-ZSM-5 Zeolites // *Langmuir*. – 1991. – V. 7. – P. 314–317.
158. Sousa-Aguiar, E. F., Liebsch, A., Chavesa, B. C., Costa, A. F. Influence of the external surface area of small crystallite zeolites on the micropore volume determination. *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1998. – V. 25. – P. 185–192.
159. Cambor, M. A., Corma, A., Valencia, S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1998. – V. 25. – P. 59–74.
160. Kragten, D. D., Fedeyko, J. M., Sawant, K. R., Rimer, J. D., Vlachos, D. G., Lobo, R. F. Structure of the Silica Phase Extracted from Silica/(TPA)OH Solutions Containing Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107. – P. 10006–10016.
161. Mitchell, S., Pinar, A. B., Kenvin, J., Crivelli, P., Kärger, J., Pérez-Ramírez, J. Structural analysis of hierarchically organized zeolites // *Nature Communications*. – DOI: 10.1038/ncomms9633.
162. Kenvin, J., Jagiello, J., Mitchell, S., Pérez-Ramírez, J. Unified Method for the Total Pore Volume and Pore Size Distribution of Hierarchical Zeolites from Argon Adsorption and Mercury Intrusion // *Langmuir*. – 2015. – V. 31. – I. 4. – P. 1242–1247.
163. Pérez-Ramírez, J., Verboekend, D., Bonilla, A., Abelló, S. Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19. – P. 3972–3979.
164. Verboekend, D., Pérez-Ramírez, J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication // *Catal. Sci. Technol.* – 2011. – V. 1. – P. 879–890.
165. Wei, Y., Parmentier, T. E., de Jong K. P., Zečević, J. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 7234–7261.
166. Aramburo, L. R., Ruiz-Martínez, J., Hofmann, J. P., Weckhuysen, B. M. Imaging the effect of a hydrothermal treatment on the pore accessibility and acidity of large ZSM-5 zeolite crystals by selective staining // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – P. 1208–1214.
167. Aramburo, L. R., Karwacki, L., Cubillas, P., Asahina, S., de Winter, D. A. M., Drury, M. R., Buurmans, I. L. C., Stavitski, E., Mores, D., Daturi, M., Bazin, P., Dumas, P., Thibault-Starzyk, F., Post, J. A., Anderson, M. W., Terasaki, O., Weckhuysen, B. M. The Porosity, Acidity, and Reactivity of Dealuminated Zeolite ZSM-5 at the Single Particle Level: The Influence of the Zeolite Architecture // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17. – P. 13773–13781.

-
168. Mitchell, S., Michels, N.-L., Kunze, K., Pérez-Ramírez, J. Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales // *Nat. Chem.* – 2012. – V. 4. – P. 825–831.
169. Friedrich, H., de Jongh, P. E., Verkleij, A. J., de Jong, K. P. Electron Tomography for Heterogeneous Catalysts and Related Nanostructured Materials // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109. – I. 5. – P. 1613–1629.
170. Milina, M., Mitchell, S., Crivelli, P., Cooke, D., Pérez-Ramírez, J. Mesopore quality determines the lifetime of hierarchically structured zeolite catalysts // *Nat. Commun.* – DOI: 10.1038/ncomms4922.
171. Mitchell, S., Milina, M., Verel, R., Hernández-Rodríguez, M., Pinar, A. B., McCusker, L. B., Pérez-Ramírez, J. Redistribution of aluminum during the preparation of hierarchical zeolites by desilication // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21. – P. 14156–14164.
172. Milina, M., Mitchell, S., Michels, N.-L., Kevin, J., Pérez-Ramírez, J. Interdependence between porosity, acidity, and catalytic performance in hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by post-synthetic modification // *Journal of Catalysis.* – 2013. – V. 308. – P. 398–407.
173. Seo, Y., Cho, K., Jung, Y., Ryoo, R. Characterization of the surface acidity of MFI nanosheets by ^{31}P NMR of adsorbed phosphine oxides and catalytic cracking of decalin // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – P. 713–720.
174. Thibault-Starzyk, F., Stan, I., Abello, S., Bonilla, A., Thomas, K., Fernandez, C., Gilson, J.-P., Pérez-Ramírez, J. Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites – The accessibility index // *J. Catal.* – 2009. – V. 264. – P. 11–14.
175. Gregg, S. J., Sing, K. S. W. Adsorption, surface area, and porosity, Academic Press, 1982.
176. Barrett, E. P., Joyner, L. G. Halenda, P. P. J. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms // *Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – I. 1. – P. 373–380.
177. Landers, J., Gor, G. Y., Neimark, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials // *Colloids Surf., A.* – 2013. – V. 437. – P. 3–32.
178. Jaroniec, M., Kruk, M., Olivier, J. P. Standard Nitrogen Adsorption Data for Characterization of Nanoporous Silicas // *Langmuir.* – 1999. – V. 15. – P. 5410–5413.
179. Kruk, M., Jaroniec, M. Accurate Method for Calculating Mesopore Size Distributions from Argon Adsorption Data at 87 K Developed Using Model MCM-41 // *Materials Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 222–230.

-
180. Treacy, M. M. J., Higgins, J. B., Ballmoos, R. // Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Third revised edition, published by The Commission of the International Zeolite Association. 1996.
181. Yang, S., Navrotsky, A. Study on Synthesis of TPA-Silicalite-1 from Initially Clear Solutions of Various Base Concentrations by in Situ Calorimetry, Potentiometry, and SAXS // Chem. Mater. – 2004. – V. 16. – P. 210–219.
182. Li, Q., Creaser, D., Sterte, J. The nucleation period for TPA-silicalite-1 crystallization determined by a two-stage varying-temperature synthesis // Microporous and Mesoporous Materials. – 1999. – V. 31. – P. 141–150.
183. Lechert, H., Kacirek, H. Investigations on the crystallization of X-type zeolites // Zeolites. – 1991. – V. 11. – P. 720–728.
184. Cambor, M. A., Corma, A., Valencia, S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – V. 25. – P. 59–74.
185. Saito, A., Foley, H. C. High-resolution nitrogen and argon adsorption on ZSM-5 zeolites: effects of cation exchange and Si/Al ratio // Microporous Materials. – 1995. – V. 3. – P. 543–556.
186. Llewellyn, P. L., Coulomb, J. P., Grillet, Y., Patarin, J., Lauter, H., Reichert, H., Rouquerol, J. Adsorption by MFI-type zeolites examined by isothermal microcalorimetry and neutron diffraction. 1. Argon, krypton, and methane // Langmuir. – 1993. – V. 9. – I. 7. – P. 1846–1851.
187. Zou, D, Ma, S., Guan, R., Park, M., Sun, L., Aklonis, J.J., Salovey, R. Model filled polymers. V. Synthesis of crosslinked monodisperse polymethacrylate beads // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1992. – V. 30. – P. 137–144.
188. Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., Vandecasteele, C. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration // Journal of Membrane Science. – 1999. – V. 156. – P. 29–41.
189. Makhotkina, O. A., Preis, S.V., Parkhomchuk, E.V. Water delignification by advanced oxidation processes: homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions // Appl. Catalysis B: Environ. – 2008. – V. 84. – I. 3–4. – P. 821–826.
190. Махоткина, О. А., Кузнецова, Е.В., Матвиенко, Л.Г., Пармон, В.Н. Гетерогенная система Фентона для глубокого окисления токсичных органических веществ в водных растворах // Катализ в промышленности. – №. 4. – С. 30–37.
191. Bordiga, S., Buzzoni, R., Geobaldo, F., Lamberti, C., Giamello, E., Zecchina, A., Leofanti, G., Petrini, G., Tozzola, G., Vlaic, G. Structure and Reactivity of Framework and

Extraframework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods // *J. Catal.* – 1996. – V. 158. – P. 486–501.

192. J. Pérez-Ramírez, J. C. Groen, A. Brückner, M. S. Kumar, U. Bentrup, M. N. Debbagh and L. A. Villaescusa, *J. Catal.*, 2005, 232, 318.

193. Пархомчук (Кузнецова), Е.В. Новые железосодержащие катализаторы и фотокатализаторы для процессов полного окисления органических веществ в мягких условиях // Дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук: 02.00.15. – Новосибирск. 2005, 151 с.

194. Brus, L. J. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // *Chem. Phys.* – 1984. – V. 80. – P. 4403–4409.

195. Pérez-Ramírez, J., Groen, J.C., Brückner, A., Kumar, M.S., Bentrup, U., Debbagh, M.N., Villaescusa, L.A. Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5 // *J. Catal.* – 2005. – V. 232. – P. 318–334.

196. Pérez-Ramírez, J., Gallardo-Llamas, A. Framework Composition Effects on the Performance of Steam-Activated FeMFI Zeolites in the N₂O-Mediated Propane Oxidative Dehydrogenation to Propylene // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 20529–20538.

197. Pérez-Ramírez, J., Mul, G., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Overweg, A.R., Doménech, A., Ribera, A., Arends, I.W.C.E. Physicochemical Characterization of Isomorphously Substituted FeZSM-5 during Activation // *J. Catal.* 2002. – V. 207. – P. 113–126.

198. Long, R.Q., Yang, R.T. Temperature-Programmed Desorption/Surface Reaction (TPD/TPSR) Study of Fe-Exchanged ZSM-5 for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia // *J. Catal.* – 2001. – V. 198. – P. 20–28.

199. Schwidder M., Kumar M. S., Bentrup U., Pérez-Ramírez J., Brückner A., Grünert W. The role of Brønsted acidity in the SCR of NO over Fe-MFI catalysts // *Microporous Mesoporous Materials.* – 2008. – V. 111. – P. 124–133.

200. Xia, J., Mao, D., Zhang, B., Chen, Q., Tang, Y. One-Step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas with Fe-Modified Zeolite ZSM-5 as Dehydration Catalyst // *Catal. Lett.* – 2004. – V. 98. – I. 4. – P. 235–240.

201. Kim, Y. T., Jung, K.-D., Park, E. D. Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts // *Microporous Mesoporous Materials.* – 2010. – V. 131. – P. 28–36.

202. Sullivan, J. A., Keane, O. The role of Brønsted acidity in poisoning the SCR-urea reaction over FeZSM-5 catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2005. – V. 61. – P. 244–252.

203. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

-
204. Makhotkina, O.A., Parkhomchuk (Kuznetsova), E.V., Preis, S.V. Catalytic detoxification of 1,1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – V. 68. – P. 85–91.
205. Perez-Benito, J. F. Reaction pathways in the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by copper(II) // *J. Inorg. Biochem.* – 2004. – V. 98. – P. 430–438.
206. Nejad M. A., Jonsson M. Reactivity of hydrogen peroxide towards Fe₃O₄, Fe₂CoO₄ and Fe₂NiO₄ // *J. Nucl. Mater.* – 2004. – V. 334. – P. 28–34.
207. Parkhomchuk (Kuznetsova), E.V., Savinov, E.N., Vostrikova, L.A., Parmon, V.N. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – V. 51. – P. 165–170.
208. Christensen, C. H., Johannsen, K., Schmidt, I., Christensen, C. H. Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 13370–13371.
209. Сычев, А. Я., Исак, В. Г. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O₂, H₂O₂ и окисления органических субстратов // *Успехи химии*. – 1995. – Т. 64. – №. 12. – С. 1183–1209.
210. Sörensen, M., Zurell, S., Frimmel, F.H. Degradation Pathway of the Photochemical Oxidation of Ethylenediaminetetraacetate (EDTA) in the UV/H₂O₂-process // *Acta hydrochim. hydrobiol.* – 1998. – V. 26. – I. 2. – P. 109–115.
211. Bendz, D., Paxéus, N. A., Ginn, T. R., Loge, F. J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden // *J. Hazard. Mater.* – 2005. – V. 122. – P. 195–204.
212. Valcárcel, Y., Alonso, S. G., Rodríguez-Gil, J. L., Gil, A., Catalá, M. Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk // *Chemosphere*. – 2011. – V. 84. – P. 1336–1348.
213. Hirsch, R., Ternes, T. A., Haberer, K., Mehlich, A., Ballwanz, F., Kratz, K.-L. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*. – 1998. – V. 815. – P. 213–223.
214. Yan, Q., Gao, X., Huang, L., Gan, X.-M., Zhang, Y.-X., Chen, Y.-P., Peng, X.-Y., Guo, J.-S. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: Mass balance analysis and consumption back-calculated model // *Chemosphere*. – 2014. – V. 99. – P. 160–170.

-
215. Makhotkina, O. A., Preis, S.V., Parkhomchuk, E.V. Water delignification by advanced oxidation processes: homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions // *Appl. Catalysis B: Environ.* – 2008. – V. 84. – I. 3–4. – P. 821–826.
216. Kwan, W. P., Voelker, B. M. Influence of electrostatics on the oxidation rates of organic compounds in heterogeneous Fenton systems // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – V. 37. – I. 9. – P. 1933 – 1940.
217. Шматко Сергей Иванович. Гидротермальная переработка кубовых остатков АЭС. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук: 05.14.03. – Москва. – 2007. – С. 21.
218. Chang, H.-S., Korshin, G. V., Ferguson, J. F. Investigation of Mechanisms of Oxidation of EDTA and NTA by Permanganate at High pH // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – V. 40. – I. 16. – P. 5089–5094.
219. Englehardt, J. D., Meeroff, D. E., Echevoyen, L., Deng, Y., Raymo, F. M., Shibata, T. Oxidation of Aqueous EDTA and Associated Organics and Coprecipitation of Inorganics by Ambient Iron-Mediated Aeration // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – V. 41. – I. 1. – P. 270–276.
220. Пат. WO 2007123436, G21F9/12. Способ переработки кубового остатка жидких радиоактивных отходов/ Авраменко В. А., Добржанский, В. Г., Сергиенко, В. И., Шматко, С. И.; заявитель и патентообладатель ООО «Наука–Технологии–Производство». – № PCT/RU2006/000571; заявл. 01.11.06; опубл. 01.11.07.
221. Pat. WO 2009134294, G21F9/08. Destruction of mixed radioactive waste by catalyzed chemical oxidation/ Leavitt, D. D, Delano, R. D.; the applicant and the patentee Integrity Consulting, Inc. – N. PCT/US2009/000565; appl. 29.01.09; pub. 30.12.09.
222. Balaji, S., Kokovkin, V. V., Chung, S. J., Moon, I. S. Destruction of EDTA by mediated electrochemical oxidation process: Monitoring by continuous CO₂ measurements // *Water Res.* – 2007. – V. 41. – P. 1423–1432.
223. Lee, J.-W., Chung, S.-J., Balaji, S., Kokovkin, V. V., Moon, I.-S. Destruction of EDTA using Ce(IV) mediated electrochemical oxidation: A simple modeling study and experimental verification // *Chemosphere.* – 2007. – V. 68. – P. 1067–1073.
224. Madden, T. H., Datye, A. K., Fulton, M., Prairie, M. R., Majumdar, S. A., Stange, B. M. Oxidation of Metal–EDTA Complexes by TiO₂ Photocatalysis // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – V. 31. – I. 12. – P. 3475–3481.
225. Park, E.-H., Jung, J., Chung, H.-H. Simultaneous oxidation of EDTA and reduction of metal ions in mixed Cu(II)/Fe(III)–EDTA system by TiO₂ photocatalysis // *Chemosphere.* – 2006. – V. 64. – P. 432–436.

-
226. Sillanpää, M. E. T., Kurniawan, T. A., Lo, W.-h. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP) // *Chemosphere*. – 2011. – V. 83. – P. 1443–1460.
227. Pirkanniemi, K., Metsärinne, S., Sillanpää, M. Degradation of EDTA and novel complexing agents in pulp and paper mill process and waste waters by Fenton's reagent // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 147. – P. 556–561.
228. Pat. WO 2006002054, C02F1/72. Hydrogen peroxide based water treatment system and method/ Condit, R. E.; the applicant and the patentee Condit, R. E. – N. PCT/US2005/020991; appl. 15.06.05; pub. 23.11.06.
229. Emilio, C. A., Jardim, W. F., Litter, M. I., Mansilla, H. D. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT): Comparison with solar photo-Fenton treatment // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2002. – V. 151. – P. 121–127.
230. Pat. WO 1999021801A1, C02F1/32. Method for water purification based on the fenton reaction/ Prousek, J., Maro, L.; the applicant and the patentee Prox T.E.C. Poprad, S.R.O. – N. PCT/SK1998/000016; appl. 26.10.98; pub. 06.05.99.
231. Голуб, А.В. Гидротермальная переработка условножидких радиоактивных отходов. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук: 02.00.04. – Владивосток. – 2012. – 24 С.