

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри супрамолекулярної хімії
д. х. н., доц. Рябухін Сергій Вікторович
Протокол №____ засідання кафедри
від “ ____ ” _____ 2022 р.

**ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ Н-ФОРМ
ІЄРАРХІЧНИХ ЦЕОЛІТІВ РІЗНОЇ ТОПОЛОГІЇ ТА МОРФОЛОГІЇ В
РЕАКЦІЇ СИНТЕЗУ АЦЕТАЛЕЙ ЗІ СПИРТІВ ТА АЛЬДЕГІДІВ**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра
студента спеціальності 102 «Хімія»
освітньої програми «Хімія (високі технології)»

Самотой Альони Олегівни

Науковий керівник від кафедри:
доцент кафедри супрамолекулярної хімії
к.х.н. **Гринь Світлана Валеріївна**

Робота виконана у відділі пористих речовин та матеріалів
Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського
під керівництвом к.х.н. с.н.с. **О. В. Швеця**

Оцінка захисту роботи:

Київ, 2022 р.

Анотація

В даній роботі було досліджено вплив топології та морфології на каталітичні властивості ієрархічних цеолітів в реакціях синтезу ацеталей зі спиртів (C2 та C4) та альдегідів (C2 та C4). Було протестовано водневі алюмо- та галійсилікатні цеоліти MOR, MTW, MFI та BEA із морфологією наностержнів, нанолистів або близьких до сферичних наночастинок. Найоптимальнішим каталізатором для синтезу діетоксиетану виявився HAlSi-BEA_np-SDA3. Показано, що підвищення температури негативно впливає на селективність та вихід цільового продукту в реакціях синтезу діетоксибутану та дибутоксибутану, в наслідок окиснення семіацеталів до складних ефірів.

Ключові слова: ієрархічні цеоліти, Al- та Ga-силікати, цеоліти MOR, BEA, MFI та MTW, морфологія наночастки, наностержні, нанолисти, каталітичні властивості, ацеталі, семіацеталі.

The influence of topology and morphology of hierarchical zeolites on catalytic properties in the reactions of acetal synthesis from alcohols (C2 and C4) and aldehydes (C2 and C4) was investigated. Hydrogen aluminosilicate and gallium silicate zeolites MOR, MTW, MFI and BEA with morphology of nanorods, nanolayers or close to spherical nanoparticles were tested. HAlSi-BEA_np-SDA3 is the most optimal catalyst for diethoxyethane synthesis. It is shown that the increase of temperature have negative affects to the selectivity and yield of the target product in the reactions of synthesis diethoxybutane and dibutoxybutane because of semiacetals oxidation to esters.

Key words: hierarchical zeolites, Al- and Ga-silicates, zeolites MOR, BEA, MFI and MTW, morphology of nanoparticles, nanorods, nanolayers, catalytic properties, acetals, semiacetals.

Перелік умовних позначень

- ССА, SDA - структуро-спрямовуючий агент;
ПАР – поверхнево-активна речовина;
РС – реакційна суміш;
 θ – дифракційний кут
КЦ – кислотні центри
БКЦ – кислотні центри Бренстеда
ЛКЦ – кислотні центри Льюїса
2,6-ДТБП – 2,6-ді-*трет*-бутил-піридин
 $S_{\text{ЛКЦ}}$ - концентрація кислотних центрів Льюїса
 $S_{\text{БКЦ}}$ – концентрація кислотних центрів Бренстеда
с.п. – смуга поглинання
ІЧ – інфрачервоний/інфрачервона
БЕТ – Брунауера-Еммета-Теллера
nsh – нанолисти
nr – наностержні
nr – наночастки

Зміст

Вступ	5
Розділ 1. Літературний огляд	7
1.1 Цеоліти. Одержання та використання	7
1.2 Ієрархічні цеоліти. Методи одержання	8
1.3 Синтез ієрархічних цеолітів з поліазотистих темплатів. Вплив різних факторів на утворення цеолітів з різною топологією та морфологією	9
1.4 Типи кислотних центрів	10
1.5 Особливості ієрархічних цеолітів	11
1.6 Використання ієрархічних цеолітів в рідиннофазних реакціях тонкого синтезу	11
Розділ 2. Експериментальна частина	13
2.1 Синтез темплатів	13
2.2 Синтез цеолітів	14
2.3 Синтез диалкоксиалканів із альдегідів та спиртів	15
2.4 Методи дослідження	16
Розділ 3. Обговорення експериментальних даних	18
3.1 Сила, концентрація та доступність кислотних центрів	18
3.2 Каталітична активність ієрархічних цеолітів в реакції синтезу ацеталей зі спиртів та альдегідів	24
Висновки	30
Список літератури	31

Вступ

Актуальність теми. Ієрархічні цеоліти є перспективними каталізаторами для різноманітних промислових процесів за участю кислотних центрів. Вони характеризуються великою площею питомої поверхні, високою адсорбційною здатністю, бімодальним розподілом пор за розміром та наявністю кислотних центрів Бренстеда та Льюїса. Їх складна структура каналів і порожнин дозволяє спрямовувати каталітичну реакцію до бажаного продукту уникаючи побічних реакцій. Наявність мезопор обумовлює мінімум дифузійних ускладнень при доступі молекул великого розміру до активних центрів цеолітної структури. Усі ці властивості роблять ієрархічні цеоліти привабливими для використання в області нафтохімії та нафтопереробки.

Ацеталі використовують як оксигентану добавку до дизельного палива, яка має на меті зменшення шкідливих викидів. Синтез диалкоксиалканів зазвичай проводять в умовах гомогенного каталізу з сильними рідкими неорганічними кислотами, такими як сірчана та фосфорна, як каталізаторів. Оскільки недоліки використання рідких неорганічних кислот очевидні, особливо з точки зору навколишнього середовища, пошук ефективних гетерогенних каталізаторів є актуальним.

Мета дослідження: з'ясування впливу топології та морфології ієрархічних цеолітів на каталітичні властивості в реакціях синтезу ацеталей зі спиртів та альдегідів.

Об'єкт дослідження: H-форми ієрархічних цеолів MOR, MTW, MFI, BEA з морфологією наночасток, наностержнів та нанолістів.

Методи дослідження: рентгенофазний та хроматографічний аналіз, об'ємометричний метод, електронна мікроскопія, адсорбція спектральних зондів, потенціометричне титрування.

Особистий внесок. Систематизація літературних даних, аналіз взаємозв'язку між топологією та морфологією з каталітичними та

кислотними властивостей ієрархічних цеолітів, дослідження впливу підвищення температури на селективність та вихід цільового продукту реакції.

Структура та обсяг роботи. Дипломна робота виконана на 36 сторінках і складається зі вступу, трьох розділів, висновків та переліку використаних джерел (53 найменування). Перший розділ присвячений літературному огляду властивостям ієрархічних цеолітів та методам їх синтезу. Другий розділ є описом експериментальної частини. У третьому розділі розглядаються кислотні та каталітичні властивості ієрархічних цеолітів.

Розділ 1. Літературний огляд

1.1 Цеоліти. Одержання та використання

Цеоліти – мікропористі кристалічні матеріали з тривимірною системою каналів, що складаються із з'єднаних вершинами тетраедрів TO_4 , в якості координованого атома Т може виступати Al, Si, Ti, Ge, Ga, B, P і т. д. [1, 2, 3, 4].

Цеолітний каркас характеризується розміром, формою, перетином каналів та наявністю більших за розміром порожнин в місцях перетину. Тож, цеоліти можна поділити на вузькопористі (пори, сформовані 8-ма кремнійкисневими тетраедрами діаметром $\sim 3,8 - 4,5 \text{ \AA}$), середньопористі (10-ма кремнійкисневими тетраедрами діаметром $4,5 - 6,5 \text{ \AA}$), широкопористі (12-ма кремнійкисневими тетраедрами діаметром $6,6 - 7,5 \text{ \AA}$) і екстраширокопористі (більше ніж 12-ма кремнійкисневими тетраедрами діаметром $> 7,5 \text{ \AA}$) [5, 6]. В залежності від наявності порожнин та взаємоперетину каналів виділяють цеоліти з одновимірною системою пор (1D), тобто без перетинів; двовимірною (2D) – поєднані канали різних розмірів; тривимірною (3D) – наявні порожнини або навіть з двома незалежними тривимірними системами [1].

Кислотні та сорбційні властивості цеолітів визначають їх застосування в гетерогенному каталізі [7, 8] для хімічної та нафтохімічної промисловості, тонкого органічного синтезу та розділенні газових сумішей [9, 10, 11], накопиченні газів [12, 13, 14], іонному обміні [15, 16]. Останнім часом цеоліти знайшли використання в медицині [17, 18], оптиці [18], як компоненти хімічних сенсорів [19, 20] та електроніці [21].

Цеоліти можуть бути отримані шляхом гідротермального синтезу [22]. Синтези проводять у водних середовищах у присутності прекурсорів кремнію, алюмінію (або інших елементів) та структуро-спрямовуючих агентів, які визначають топологію кінцевої структури цеоліту.

1.2 Ієрархічні цеоліти. Методи одержання

Вираз "ієрархія" походить від грецького слова "єραρχια" (ієрархія) і в цілому описує розподіл чогось по рангах, наприклад, предметів, ідей, цінностей, концепцій та організацій. З точки зору науки ієрархічні системи здебільшого пов'язані з функцією, наприклад, стійкість, міцність і гнучкість матеріалу [23]. «Ієрархія» характеризується певним упорядкуванням елементів часто дуже різних розмірів.

Ієрархічні цеоліти містять принаймні два рівні пористості, зокрема, окрім рівня «мікропор», такі системи характеризує наявність «транспортних» мезопор, що здатна полегшувати дифузію молекул різного розміру до та від активних центрів [23, 24].

Методи одержання ієрархічних цеолітних матеріалів можна умовно поділити на методи постсинтетичної обробки «традиційних» цеолітів та прямого «гідротермального» синтезу. Одними з ефективних методів розвитку мезопористості є постсинтетичне видалення певних атомів структури (наприклад, Al, Si, B, Ti і т.д.) чи делюмінівання шаруватих матеріалів. Також, нещодавно, було запропоновано альтернативний підхід для трансформації 3D-до-2D цеолітів, (метод ADOR), що ґрунтується на вибіркового розбиранні 3D цеоліту з відповідною структурою в 2D шаруватий матеріал [25].

«Прямі» методи зазвичай передбачають використання темплатів чи структуро-спрямовуючих агентів, які можна умовно поділити на «жорсткі» та «м'які». Пориста структура та морфологія цеоліту представляє собою репліку «жорсткого» темплату, що виступає каркасом, а формування цеоліту відбувається на зовнішній поверхні та в порожнинах. Як «жорсткі» темплати часто використовуються різноманітні вуглецеві матеріали (зокрема, вуглецеві нанотрубки [26]). «М'якими» темплатами виступають органічні молекули, що здатні у водному розчині до самоорганізації та утворення міцел, а «гідрофобна» частина яких обмежує простір для росту кристалу. Зокрема, до таких темплатів можна віднести «біфункціональні» полічетвертинні

(поліазотисті) солі Gemini-type ПАР. Біфункціональні темплати не тільки виконують функцію обмеження вільного простору, а й сприяють утворенню певної цеолітної фази – відіграють роль структуро-спрямовуючого агента (ССА).

1.3 Синтез ієрархічних цеолітів з поліазотистих темплатів. Вплив різних факторів на утворення цеолітів з різною топологією та морфологією.

Вперше метод одержання ієрархічних цеолітів з використанням полічетвертинних амонійних солей, як ССА (або SDA) було запропоновано Руоо і співробітниками у 2009 році [27]. Органічні полічетвертинні солі (Gemini-ПАР) містять гідрофільні (2 та більше четвертинних атомів азоту, що з'єднані між собою алкільними ланцюгами (довжиною 4–6 атомів вуглецю) та гідрофобні ділянки (алкільні ланцюги, що містять більше 8 атомів вуглецю) [27, 28, 29]. «Гідрофільні» ділянки формують простір для росту кристалу, а «гідрофобні» – обмежують ріст в одному чи декількох кристалографічних напрямках.

Для синтезу цеолітів МFI з морфологією нанолістів застосовують такі ССА, як C_{22-6-6} чи $C_{16}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ (C_{16-6-6}), $C_{18}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ (C_{18-6-6}), тощо [26, 30]. В залежності від структури «гідрофільної» частини було отримано морденіти з різною морфологією, нанолісти одержували при використанні ССА, що містили 2 четвертинних атоми азоту. При збільшенні гідрофільної частини темплату та кількості четвертинних атомів азоту спостерігалось утворення наностержнів з локалізацією ССА виключно на зовнішній поверхні кристалу цеоліту [31]. У випадку кристалізації ВЕА при використанні ССА 2 четвертинних атоми азоту також сприяють утворенню нанолістів, в той час як ССА з 4, 6 або 8 – наночастинок розміром 15-20 нм агломерованих у вигляді губок [32].

Співвідношення Si до гетероатома впливає на властивості цеолітів, на кислотність, каталітичну селективність, гідротермальну стабільність, тощо.

Діапазон варіюється в залежності від цеоліту, наприклад, цеоліт структурного типу BEA можна отримати в широкому діапазоні $\text{Si}/\text{Al} = 10\text{--}200$ [5], а IWW з $\text{Si}/\text{Al} = 30$. Цеоліти з невеликим співвідношенням перспективні для іонного обмін, тоді як цеоліти з високим вмістом Силіцію можуть виступати як кислотні центри Бренстеда, у випадку якщо H^+ присутній у вигляді протиіонів [5].

1.4 Типи кислотних центрів

Ієрархічні цеоліти містять кислотні центри Бренстеда та Льюїса. В кислотних центрах Бренстеда є структурні фрагменти, здатні до диссоціації з відривом протона, а кислотні центри Льюїса – катіони, здатні до приєднання неподіленої пари на незаповнені орбіталі. Для ієрархічних цеолітів найбільш типовим БКЦ є місткова гідроксильна група $(\text{-O})_3\text{E-O(H)-Si-(O-)}_3$ (де E – ізоморфно введений елемент), яка з'являється після заміни катіонів, що компенсують заряд решітки (Натрій, Калій, Літій тощо) на амоній з його подальшого розкладання. Для силікатних і германосилікатних цеолітів сила БКЦ зменшується в ряду ізоморфно введених елементів: $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{V}$ [33]. Другим, значно слабшим типом БКЦ, є дефектна Si-OH група, що утворюється внаслідок розриву зв'язку E-O, та має місце для низькокремнеземних цеолітів, які містять два іона алюмінію у другій координаційній сфері Si [34]. Третім, й досить слабким БКЦ є дефектна E-OH група (де E = Sn, Zr, Nb, Ta і ін.) [35, 36].

Як правило, в якості ЛКЦ виступають координовані іони гетероатомів ізоморфно або неізоморфно включені в цеолітну структуру. Крім цього, властивості ЛКЦ можуть мати катіони позакаркасних поліоксосполук і катіонів, особливо полізарядні, що локалізовані в порах або на поверхні цеолітів. Сила ЛКЦ залежить від іонного радіуса і заряду катіонів, симетрії кисневого оточення, а також складу другої координаційної сфери.

Концентрація кислотних центрів залежить від змісту гетероеlementу, величини питомої поверхні та діаметру мезопор та мікропор, розміру

цеолітних нанокристалів тощо. Доступність КЦ обумовлена їх локалізацією в мікропорах або на поверхні нанокристалів та розмірів молекули-реагенту.

Для вимірювання сили, концентрації та доступності використовують метод термпопрограмованої десорбції основних зондів (аміак, піридин тощо) [37], метод адсорбції спектральних зондів з ІЧ спектроскопічним контролем [37], титрування бутиламіном з індикаторами Гамета [37] та потенціометричне титрування [38].

1.5 Особливості ієрархічних цеолітів

Пориста система ієрархічних цеолітів складається з мікропор всередині наночастинок та міжчасткових мезопор, що утворюються при зрощенні ребрами і кутами цеолітних наночастинок (внаслідок спікання при прожарюванні). Діаметр мезопор сильно різниться для цеолітів різної морфології, тоді як діаметр мікропор обумовлений будовою цеолітної структури. Для ВЕА, що складається з близьких до сферичних наночастинок близького розміру, розподіл мезопор за розміром досить вузький, на відміну від цеолітів з морфологією наностержнів та нанолістів. Наприклад, для наночасток та настержнів ВЕА, MOR, MTW об'єм мікропор зменшений на 10-30%, в порівнянні з ізоструктурними масивними цеолітами, а об'єм мезопор - варіюється від 0,2 до 0,8 см³/г, тоді як площа мезопор - від 100 до 350 м²/г [33]. Ультратонкі нанолісти ВЕА та MOR характеризуються значним зменшенням об'єму мікропор (до 0,03см³/г для ВЕА) та збільшення площі мезопор (600 см²/г для ВЕА) [33]. Крім того для ультратонких нанолістів характерне зниження адсорбційного потенціалу, що свідчить про схожість адсорбції в мікропорах до адсорбції на «жорсткій» поверхні.

1.6 Використання ієрархічних цеолітів в рідиннофазних реакціях тонкого синтезу

Завдяки наявності мезопор, великій площі зовнішньої поверхні, можливості регуляції селективності, кислотних та адсорбційних

властивостей ієрархічні цеоліти привертають увагу в області тонкого органічного синтезу. Численні дослідження свідчать про високу каталітичну активність мезопористого морденіту в реакції синтезу кумолу та ізомеризації тріоз до молочної кислоти, а також для ізомеризації-етерифікації з утворенням лактатних ефірів. [39]. Цеолітні матеріали, отримані з використанням як ССА полічетвертинних солей амонію, демонструють високу каталітичну активність у процесах епоксидування циклогексанону, газофазного перегрупування циклічних оксимів за реакцією Бекмана, а також високу термічну стабільність при крекінгу, гідроізомеризація лінійних алканів, перегрупування кетонів в лактони Байера-Віллігера, реакції дегідратації інденолів [40].

Ацеталі використовують як розчинники, як проміжні продукти у хімічному синтезі для захисту карбонільної групи в кетонах та альдегідах [41]. Останні дослідження стверджують можливість використання як добавки для збільшення цетанового числа палива [41]. Зазвичай синтез ацеталей відбувається в присутності сильних рідких неорганічних кислот, таких як сірчана та фосфорна, тож гетерогенний каталіз є більш привабливим з екологічної точки зору [41]. Al-ITQ-21/15 ($\text{Si}/\text{Al} = 10$) виявив високу каталітичну активність в ацетальній реакції за участю об'ємних карбонільних (гептаналю, 2-фенілпропаналю і дифенілацетальдегіду) з триметилортоформіатом. При зменшенні вмісту Алюмінію в Al-ITQ-21/100 ($\text{Si}/\text{Al} = 84$) спостерігається зменшення конверсії внаслідок падіння об'єму мезопор [42].

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1 Синтез темплатів

Структури темплатів наведено на рис. 2.1. Одержання темплатів було проведено науковою групою за модифікованими методиками, детально описаними у [27, 43].

Для синтезу SDA1 3 моль N, N, N', N' –тетраметил-1,6-діаміногексану розчиняли в суміші ацетонітрил/1,4-діоксан (1:1) і по краплях доливали 1 моль бромгексадекану, розчиненого у 250 мл суміші розчинників ацетонітрил – 1,4-діоксан (1:1). Реакційну суміш витримували при перемішуванні протягом 1 доби за температури 80 °С, охолоджували, випаровували, осад відфільтровували, промивали метил-*трет*-бутиловим етером і висушували. Одержано ~ 0,62 моль C₁₆₋₆ (62%). На другій стадії 0.5 моль C₁₆₋₆ та 0.25 моль N, N, N', N' –тетраметил-1,6-діаміногексану розчиняли в суміші ацетонітрил – діоксан (1:1), нагрівали за температури кипіння та витримували протягом 24 годин. Суміш випаровували, а утворений осад відфільтровували, промивали метил-*трет*-бутиловим етером і висушували. Одержували 0,2 моль SDA1 (вихід 80%).

SDA2 одержували за методикою, описаною у [31]. До 0,5 моль 1,3-ди-(4-N-метилпіперидино)-пропану в розчині ацетонітрил — бензол (1:1) додавали 1 моль октадецилброміду. Реакційну суміш перемішували за температури 80 °С протягом 2 діб, осад відфільтровували, промивали метил-*трет*-бутиловим етером та сушили з використанням роторного випаровувача. Одержано 0,35 моль SDA2 (вихід 75%).

Одержання SDA3 проводили за модифікованою методикою, описаною детально у [43]. Синтез ССА складався з 2-х стадій. На першому етапі, 1 моль диметиламіногексадециламіну розчиняли в суміші ацетонітрил – 1,4-діоксан (1:1) і по краплях доливали до розчину 3 моль 1,4-ди-(хлорметил)-бензолу у 250 мл розчину ацетонітрил – 1,4-діоксан (1:1). РС витримували при перемішуванні протягом 1 доби за температури 80 °С, охолоджували,

концентрували на роторному випаровувачі, осад відфільтровували, промивали метил-*трет*-бутиловим етером і висушували. Одержано ~ 0,7 моль C_{16} -Ph (70%). На другій стадії 0.5 моль C_{16} -Ph та 0.25 1,3-ди-(4-N-метилпіперидино)-пропану у 1,4-діоксані перемішували за температури кипіння розчинника протягом доби. Утворений осад фільтрували, промивали МТБЕ та сушили. Вихід продукту 0,17 моль (68%).

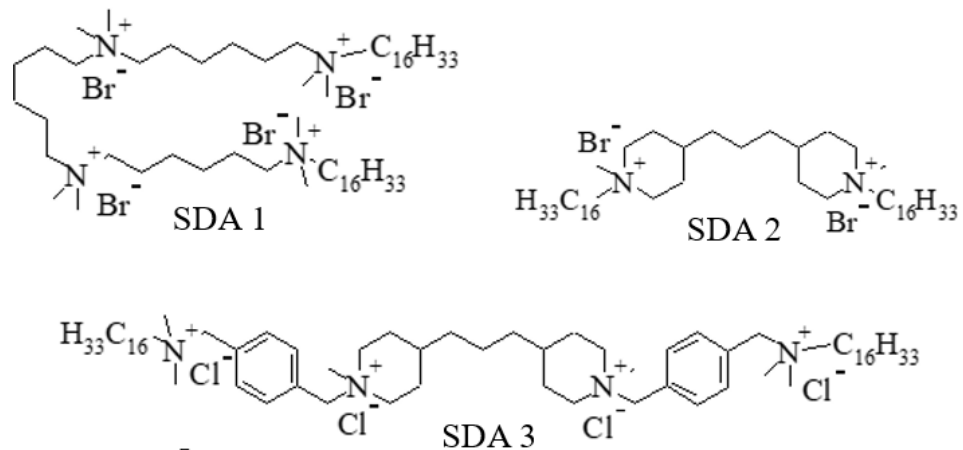


Рис 2.1 Органічні полічетвертинні амонійні солі (“Gemini”-ПАР), що використовувались як ССА для синтезу ієрархічно-пористих цеолітів, досліджених у роботі.

2.2 Синтез цеолітів

Склад РС для синтезу алюмосилікатних цеолітів був $30 SiO_2 : 0.5 Al_2O_3 : 0.8-1.3 ССА : 1070 H_2O$. Темплат ССА у бромідній формі додавали до водного розчину NaOH та $NaAlO_2$ у поліпропіленовій пляшці. Потім додавали до суміші розраховану кількість тетраетилортосилікату (ТЕОС), інтенсивно перемішували протягом 30 хв при кімнатній температурі та 6 год при $60\text{ }^\circ C$. Отриманий гель завантажували в сталевий автоклав з тефлоновим вкладишем і нагрівали при $150\text{ }^\circ C$ протягом 1 – 9 діб. Тверді продукти кристалізації відокремлювали фільтруванням, промивали дистильованою водою і сушили протягом 12 год при $95\text{ }^\circ C$. Для видалення темплату свіжесинтезовані цеоліти прожарювали в потоці повітря при $580\text{ }^\circ C$ протягом

6 год, швидкість нагрівання складала 1 °С/хв. В ряді випадків було одержано галійсилікатні цеоліти для регулювання сили кислотних центрів, а як джерело Галію використано відповідний нітрат.

Синтез H-форм галій- та алюмосилікатних цеолітів структурних типів BEA, MFI, MOR та MTW проводили обробку детемплатованих цеолітів розчином 1М хлориду амонію. 0.5 г Цеолітного порошку та 30 мл 1М розчину NH₄Cl перемішували за температури 40 °С протягом 16 год. Надалі цеоліт відмивали від надлишку хлориду амонію та сушили. Процедуру іонного обміну проводили двічі, після чого цеоліт прожарювали при температурі 600 °С.

2.3 Синтез диалкоксиалканів із альдегідів та спиртів

Тестування каталітичної активності ієрархічних цеолітів в реакції синтезу ацеталей (1,1-диалкоксиалканів) із альдегідів та спиртів проводили за наступною методикою: в грушевидну колбу об'ємом 50 мл (або «пеніцилінову» пляшечку при використанні оцтового альдегіду) поміщали якір магнітної мішалки, додавали 0,069 моля аліфатичного спирту (етанолу або бутанолу-1), 0,036 моль аліфатичного альдегіду (оцтового або бутаналу), 0,5 мл додекану (в якості внутрішнього стандарту), та 50 мг цеолітного каталізатора (водневі форми алюмо- чи галійсилікатних ієрархічних цеолітів різної топології та морфології), активованого прожарюванням при 450°C та охолодженого до температури 200 °С для запобігання реадсорбції вологи з повітря. У випадку бутаналу, колбу закривали дефлегматором, реакційну суміш перемішували на магнітній мішалці протягом 6 год при температурі 80°C. При використанні оцтового альдегіду «пеніцилінову» пляшечку закривали герметично пластиковою кришкою, реакцію проводили протягом 6 год при кімнатній температурі.

2.4 Методи дослідження

Рентгенофазовий аналіз. Структура і кристалічність досліджуваних зразків визначалися з використанням дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (CuK α випромінювання, $\lambda_{\text{Cu}}=1,54184 \text{ \AA}$) в діапазоні кутів $2\theta = 0,5 - 60^\circ$ з кроком $0,03^\circ$ та витримкою 3 с в кожній точці.

Електронна мікроскопія. Морфологію одержаних зразків вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу MIRA3 (TESCAN, USA) без попереднього напилення провідних матеріалів на поверхню зразка.

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту при 77 К були виміряні об'ємометричним методом, використовуючи аналізатор пористих матеріалів «Sorptomatic-1990». Питома площа поверхні зразків розраховувалась в діапазоні $0.1 \leq p/p_s \leq 0.3$ за рівнянням Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ), а розподіл мезопор за розмірами – Барнетта-Джонейра-Халенди (ВН) [44]. Розподіл мікропор за розміром визначали методом Сайто-Фолі [45]. Величини зовнішньої поверхні зразків ієрархічних цеолітів розраховували з використанням методів t-plot [46] та αS .

Метод адсорбції спектральних зондів з ІЧ-спектроскопічним контролем.

В якості зондів для дослідження концентрації кислотних центрів було використано піридин та 2,6-ді-*терт*-бутил-піридин. ІЧ спектри отримували за допомогою Фур'є ІЧ-спектрометра «Spectrum One» (Perkin-Elmer) в діапазоні $1250 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Зразки пресовані в таблетки масою 1 – 9 мг активували в вакуумі при $430 - 450^\circ\text{C}$ та реєстрували ІЧ-спектри. Адсорбцію спектрального зонду проводили при температурі 423 К протягом 30 хв, десорбцію – 423 К, 523 К, 623 К, 723 К протягом 30 хв, після чого реєстрували ІЧ-спектри. Спектри пропускання конвертували у спектри поглинання з використанням програми Spectrum v.5.3. Концентрацію кислотних центрів за піридином, 2,6-ді-*терт*-бутил-піридином розраховували за методикою, описаною [47]. Загальні формули для розрахунку концентрації кислотних центрів:

$$C_{\text{ЛКЦ}} = \frac{I_{1452} \cdot 0,0064}{\varepsilon_{\text{Л.К.Ц}} \cdot t} \quad (1)$$

$$C_{\text{БКЦ}} = \frac{I_{1548} \cdot 0,0064}{\varepsilon_{\text{Б.К.Ц}} \cdot t} \quad (2)$$

де $C_{\text{ЛКЦ}}$, $C_{\text{БКЦ}}$ – концентрації кислотних центрів Бренстеда та Льюїса, мкмоль/г; $6,4 \times 10^{-5}$ – площа таблетки зразка, см^2 ; I_{1548} , I_{1452} – інтегральна інтенсивність смуг поглинання 1531 та 1548 см^{-1} (кислотні центри Бренстеда) та 1451 1470 см^{-1} (кислотні центри Льюїса), $\varepsilon_{\text{БКЦ}}$, $\varepsilon_{\text{ЛКЦ}}$ – коефіцієнт екстинції с.п. при 1531 та 1548 см^{-1} та $1451 - 1470 \text{ см}^{-1}$, який приймали рівним для с.п. у діапазоні $1451 - 1470 \text{ см}^{-1}$, $\varepsilon = 2,22 \text{ г/см}^2$, с.п. 1531 см^{-1} та 1548 см^{-1} , $\varepsilon = 1,67 \text{ г/см}^2$.

Розділ 3. Обговорення експериментальних даних

Рентгенограми ієрархічних цеолітів MOR, MFI, MTW та BEA (рис. 3.1) містять характерні рефлекси для досліджуваних структур, зокрема для цеолітів BEA – рефлекси при $2\theta = 7,5^\circ$ і $22,5^\circ$, для MTW – $2\theta = 7,4^\circ, 8,6^\circ, 18,7^\circ, 20,9^\circ, 22,9^\circ$, для MFI – при $2\theta = 7,9^\circ, 8,7^\circ, 23,0^\circ, 23,1^\circ, 23,6^\circ$, для MOR $2\theta = 6,6^\circ, 8,5^\circ, 13,6^\circ, 9,6^\circ, 15,1^\circ, 19,7^\circ, 21,6^\circ, 22,4^\circ, 23,5^\circ, 25,6^\circ$. Слід зазначити широкі рефлекси для Al-BEA_nsh, що вказують на утворення малих нанокристалітів розміром приблизно в 1 нм. Рентгенограми Al-MOR_nsh і Al-MFI_nsh також містять більш широкі рефлекси в порівнянні з мікропористими аналогами. Подібні результати були отримані раніше для зразків, синтезованих за допомогою темплату з 2 четвертинними атомами азоту, що пояснювалося утворенням надтонких наночарів цеоліту [48, 49]

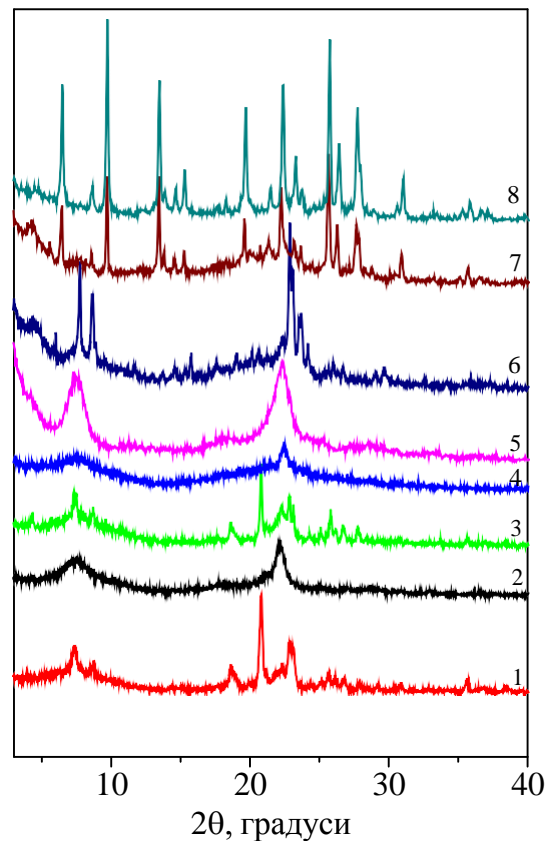


Рисунок 3.1 Рентгенограми ієрархічних цеолітів: 1– Ga-MTW_nr, 2 – Ga-BEA_np, 3 – Al-MTW_nr, 4 – Al-BEA_np, 5 – Al-BEA_nsh, 6 – Al-MFI_nsh, 7 – Al-MOR_nsh, 8 – Al-MOR_nr

Топологія та морфологія ієрархічних цеолітів залежить від будови темплату та співвідношення Si/Al в реакційній суміші для синтезу цеолітів. При $\text{Si/Al} < 18$ кристалізуються цеоліти типу MOR. Гідрофільна частина темплату містить четвертинні атоми азоту та місткові алкільні ланцюги, що формують простір в якому відбувається ріст кристалу. В залежності від будови та кількості четвертинних атомів азоту можливе регулювання і морфології утворених наночастинок. При використанні темплату з 4N^+ отримано наностержні MOR, а при 2N^+ - нанолисти MOR. При зменшенні вмісту Al було отримано цеоліти BEA. Аналогічно до структури MOR для BEA використання темплату з 2N^+ дозволяє одержати нанолисти відповідного цеоліту (Рис. 3.2). В той же час при збільшенні кількості четвертинних атомів азоту до 4 утворюються агломеровані в губки наночастинок. Подальше зменшення вмісту Al сприяє отриманню MTW, що має заряд градки ($1/$ е.к.), який не може скомпенсувати заряд гідрофільної ділянки, тож утворюються наноголки і відбувається кристалізація на зовнішній поверхні кристалу цеоліту.

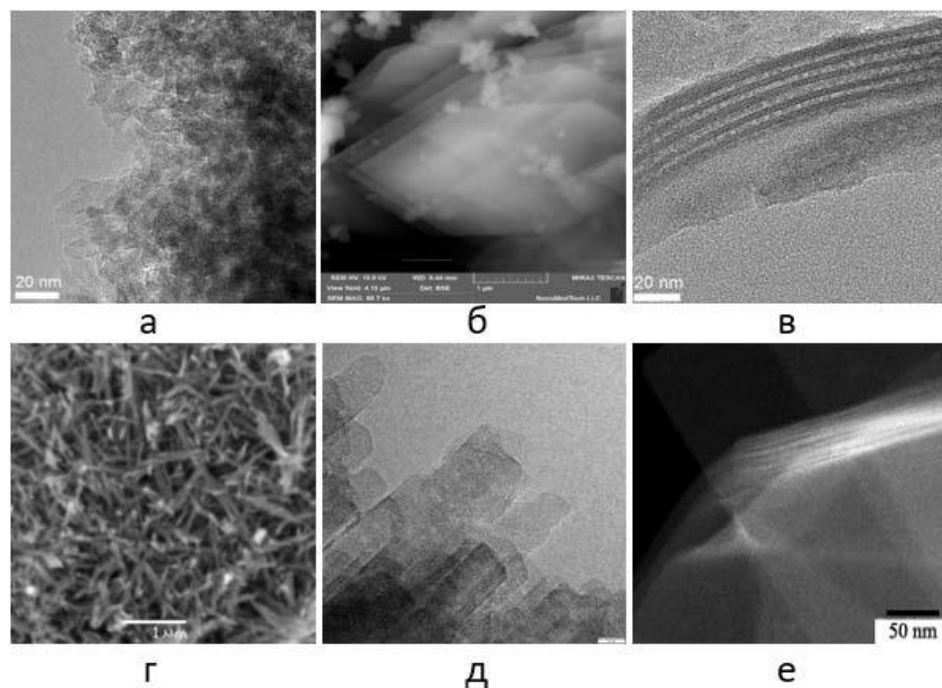


Рисунок 3.2 Мікрофотографії зразків ієрархічних цеолітів: а – Al-BEA_np, б – Al-BEA_nsh, в – Al-MFI_nsh, г – Al-MTW_nr, д – Al-MOR_nr, е – Al-MOR_nsh.

Ізотерми адсорбції отримані для ієрархічних цеолітів різної топології та морфології приведені на Рис. 3.3 та відносяться до IV типу за класифікацією IUPAC, що вказує на наявність в їх структурі комбінації мікро- та мезопор. Для усіх зразків характерні високі значення питомої поверхні в (385 – 810 м²/г) і об'єму мезопор. Алюмосилікатні цеоліти типу BEA характеризується високими значеннями площі зовнішньої поверхні, так $S_{\text{мезо}}$ для Al-BEA_nsh – 450 м²/г, при цьому об'єм мікропор сягає 0,03 см³/г, що пояснюється формуванням ультратонких нанолістів BEA, для яких частина "мікропор" визначається молекулами азоту як "нерівності" на поверхні.

Алюмосилікатні цеоліти морденіт мають більший об'єм мікропор при розвиненій зовнішній поверхні. Кристали AlMOR_nr, що утворені при зрошуванні наностержнів мають мезопори з дуже великим середнім діаметром – 48нм. Характерною особливістю цеолітів, що складаються з нанокристалів з морфологією нанолістів, є екстремально низькі значення об'єму мікропор (0,03 – 0,05 см³/г). Для таких матеріалів велика частина мікропор локалізована поблизу поверхні і за своєю суттю перетворюються в гирла. Відповідно, молекула адсорбату взаємодіє з такою поверхнею значно слабше, ніж в об'ємі кристала.

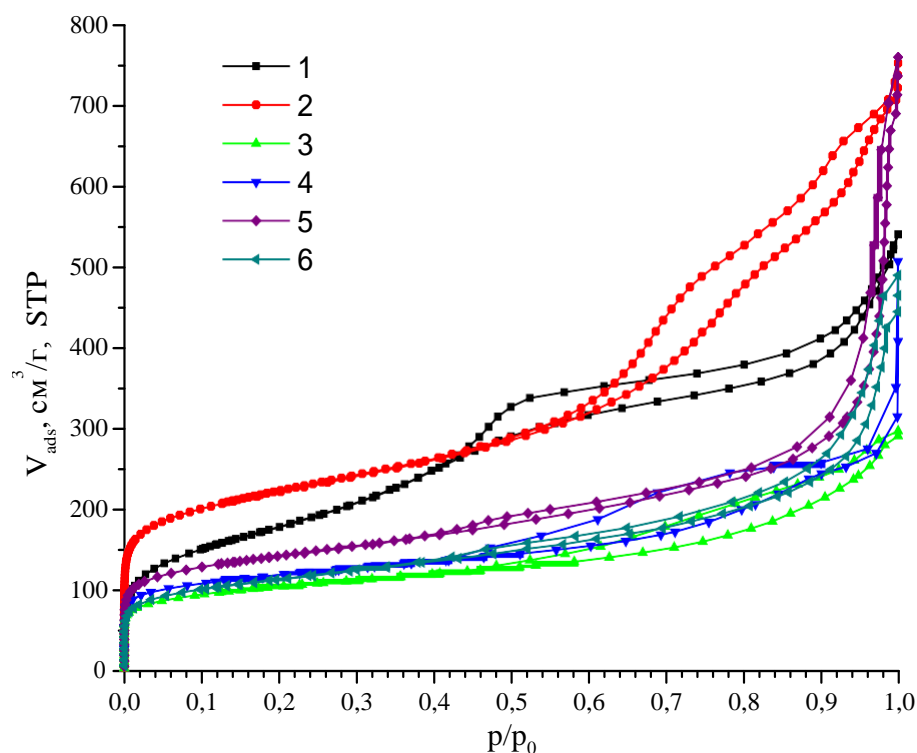


Рисунок 3.3 Ізотерми адсорбції азоту N_2 ієрархічних цеолітів BEA, MFI та MOR, MTW: 1 – Al-BEA_nsh, 2 – Al-BEA_np, 3 – Al-MOR_nr, 4 – Al-MOR_nsh, 5 – Al-MFI_nsh, 6 – Al-MTW_np.

Кислотні властивості ієрархічних цеолітів були досліджені методом спектральних зондів з ІЧ-спектроскопічним контролем. Для визначення сили та концентрації КЦ, найчастіше як спектральний зонд використовують піридин, оскільки він характеризується високою основністю та оптимальним діаметром ($5,4 \text{ \AA}$), який може проникати в пори, що обмежені щонайменше 10-членними кисневими кільцями. Для визначення вмісту КЦ на зовнішній поверхні кристалу використовують 2,6-ди-*терт*бутилпіридин, розмір ($7,9 \text{ \AA}$) якого перевищує діаметр каналів середньопористих цеолітів [50].

Загальна концентрація кислотних центрів визначається адсорбцією піридину. Аналізуючи частоти валентних коливань молекули піридину, можна розрізнити смуги поглинання, що відносяться до координаційно зв'язаного піридину, адсорбованого на ЛКЦ ($1455\text{-}1442$ і 1620 cm^{-1}) та іону піридинію, що утворюється при взаємодії молекули-зонду з БКЦ (1544 і 1640

см⁻¹) [51]. Значення частот валентних коливань піридину є чутливими по відношенню до сили взаємодії між неподіленою електронною парою азоту молекули-зонду та електроноакцепторними центрами (ЛКЦ) цеоліту [52]. Для визначення доступності БКЦ був застосований 2,6-ди-*трет*бутилпіридин. При взаємодії БКЦ з 2,6-ДТБП утворюється катіон 2,6-ДТБП, що характеризується смугами поглинання валентних коливань C-N зв'язку з частотою 1531 см⁻¹. Концентрація БКЦ та ЛКЦ була знайдена з інтегральних інтенсивностей відповідних смуг поглинання в ІЧ спектрах (Рис. 3.4).

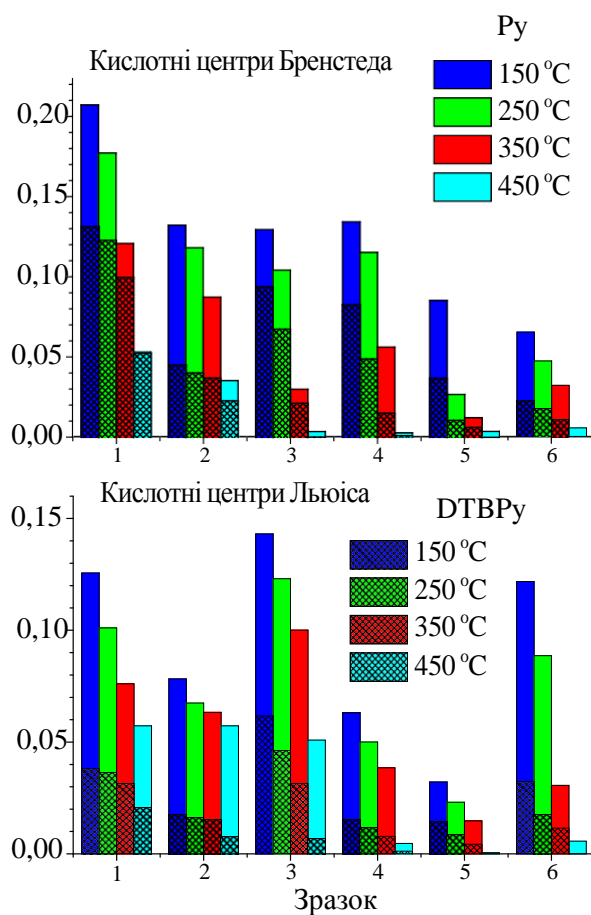


Рисунок 3.4 Залежність концентрації піридину та 2,6-ди-*трет*-бутилпіридину, утримуваного на кислотних центрах ієрархічних цеолітів після десорбції при температурах 150, 250, 350 та 450 °C: 1 – Al-MOR_nr; 2 – Al-MOR_nsh; 3 – Al-BEA_nsh; 4 – Al-BEA_np; 5 – Al-MTW_nr; 6 – Ga-BEA_np

Загальна концентрація кислотних центрів для ієрархічних цеолітів однієї морфології та топології змінюється в залежності від гетероеlementу. Концентрація кислотних центрів Бренстеда на поверхні матеріалу зменшується при введенні Ga відносно Al. Серед наведених зразків, цеоліти типу MOR з морфологією наностержнів, характеризуються найвищою доступністю БКЦ, визначену за співвідношення концентрацій 2,6-ДТБП до піридину, при переході до нанолістів доступність знижується. Для нанолістів BEA доступність ЛКЦ вище ніж для наночасток.

Одним із методів визначення кислотності твердих матеріалів є метод потенціометричного титрування. Метод Грана дозволяє з високою точністю знайти константу кислотності центрів різної сили, шляхом пошуку лінійних ділянок на кривій титрування в координатах $V \times 10^{-pH}$ від V. Було розраховано константу кислотності для центрів Бренстеда першого типу ієрархічних цеолітів різної топології та морфології та наведено у Табл. 3.1

Таблиця 3.1 pK_a для центрів Бренстеда водневих форм ієрархічних цеолітів розраховані із кривих потенціометричного титрування.

Цеоліти	Морфологія (XD)	Сила (pK_a^{D1})
Al-MOR_nr	1D	3,6
Al-MOR_nsh	2D	3,7
Al-MTW_nr	1D	3,8
Al-MFI_nsh	2D	4,0
Al-BEA_np	0D	4,6
Al-BEA_nsh	2D	5,4
NaGa-MOR_nsh	2D	4,9
Ga-MTW_nr	1D	4,6
Ga-BEA_np	0D	4,6
Ga-BEA_nsh	2D	4,9

На підставі обернених значень десяткових логарифмів констант кислотності можна виявити, що сила кислотних центрів із ізоморфно введеним Al вище ніж із Ga в межах однієї цеолітної структури. Для алюмосилікатних цеолітів сила БКЦ спадає в ряду MOR > MTW > MFI > BEA. Для цеолітів BEA значно зменшується сила БКЦ при переході від морфології наностержні до нанолистів.

3.2 Каталітична активність ієрархічних цеолітів в реакції синтезу ацеталей зі спиртів та альдегідів.

Каталітична активність водневих форм ієрархічних алюмо- та галійсилікатних цеолітів різної топології та морфології була досліджена в реакціях синтезу ацеталей із альдегідів та спиртів.

Каталітичні властивості в реакції синтезу диетоксиетану з етанолу та ацетальдегіду.

Як видно з рисунка 3.5 у випадку реакції етанолу та ацетальдегіду три зразки ієрархічних цеолітів BEA та MTW з морфологією наночасток та наностержнів (HAlSi-BEA_nr-SDA3, HAlSi-MTW_nr-SDA1 та HGaSi-BEA_nr-SDA3) сприяють досягненню конверсії близько 50%. Кислотні центри цих зразків локалізовані на зовнішній поверхні нанокристалів та поверхні мезопор, що обумовлює вищу доступність кислотних центрів для об'ємних молекул 2,6-ДТБП. Зниження конверсії до 48,1% для зразка HGaSi-MTW_nr-SDA1 у порівнянні з HAlSi-MTW_nr-SDA1 пов'язано зі зменшення сили кислотних центрів Бренстеда для ізоморфно введеного Ga у порівнянні із Al, аналогічно для зразка HAlSi-BEA_nsh-SDA2 порівняно із HAlSi-BEA_nr-SDA3 – при переході від морфології наностержнів до нанолистів. Низькі значення питомої поверхні та/або ускладнення при виході із довгих каналів наностержнів можуть обумовлювати низьку конверсію (33,6%) зразка HAlSi-MOR_nr-SDA1.

Найвищу селективність за диетоксиетаном (85,9-88,8%) виявили 4 зразки: HAlSi-BEA_np-SDA3, HAlSi-MTW_nr-SDA1, HGaSi-BEA_np-SDA3 та HGaSi-MTW_nr-SDA1. Морфологія нанолістів обумовлює меншу силу кислотних центрів Бренстеда, тож селективність (61,8-82,5%) для зразків HAlSi-MOR_nsh-SDA2, HAlSi-BEA_nsh-SDA2 та HGaSi-BEA_nsh-SDA2 дещо знизилася, як і для HAlSi-MOR_nr-SDA1, що має довгі канали вздовж наностержнів, та можливо занадто сильні кислотні центри.

Тож найвищий вихід реакції (41,5-44,5%) був отриманий при використанні HAlSi-BEA_np-SDA3, HAlSi-MTW_nr-SDA1, HGaSi-BEA_np-SDA3 та HGaSi-MTW_nr-SDA1. Зниження сили кислотних центрів Бренстеда чи їх доступності у інших зразках приводить до зниження виходу диетоксиетану до 24,7-39,9%.

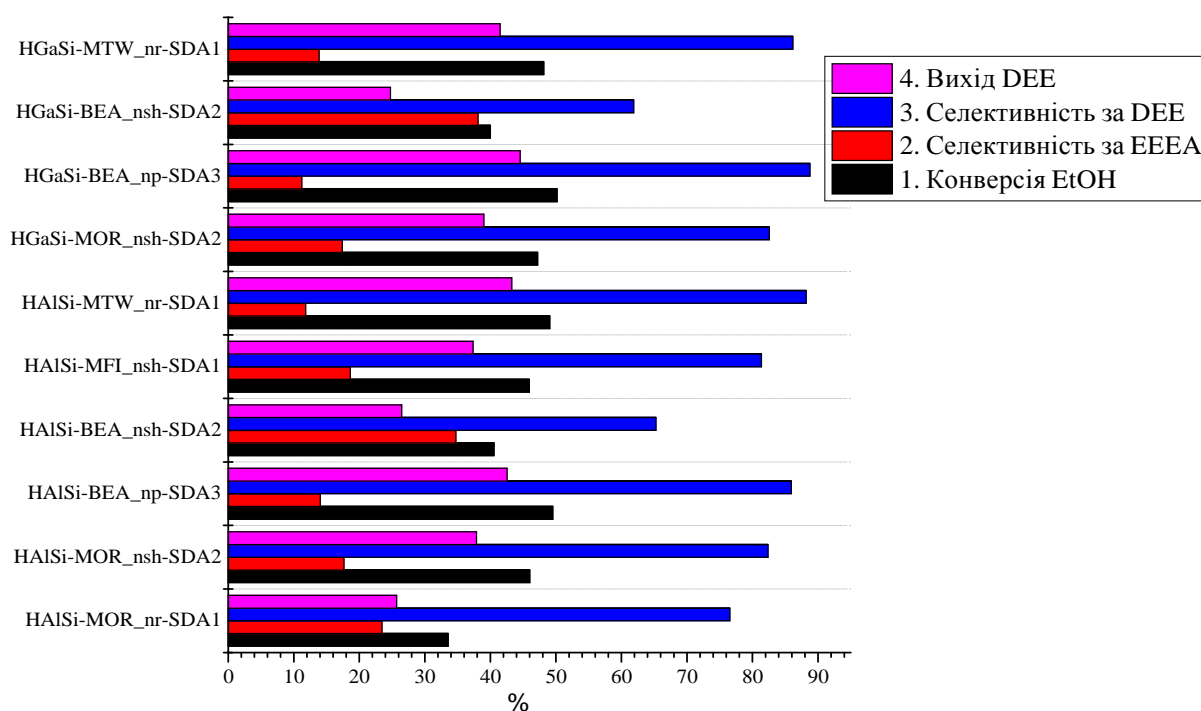


Рисунок 3.5 Каталітичні властивості ієрархічних цеолітів в реакції синтезу диетоксиетану з етанолу та ацетальдегіду: 1 – конверсія етанолу, 2 – селективність за 1-етоксиетанолом, 3 – селективність за диетоксиетаном, 4 – вихід диетоксиетану.

Каталітичні властивості в реакції синтезу диетоксибутану з етанолу та бутальдегіду.

Як видно з рисунка (Рис. 3.6), у випадку реакції етанолу та бутальдегіду, високі значення конверсії етанолу (83,5% та 78,6%) досягаються для зразків HAlSi-MOR_nsh-SDA2 та HAlSi-MFI_nsh-SDA1 з високою доступністю та нижчою силою кислотних центрів Бренстеда, що пов'язано з морфологією нанолістів. У випадку HAlSi-MOR_nr-SDA1 з морфологією нанострежнів зменшення конверсії обумовлено утрудненням з дифузії реагентів та продуктів реакції в мікропорах.

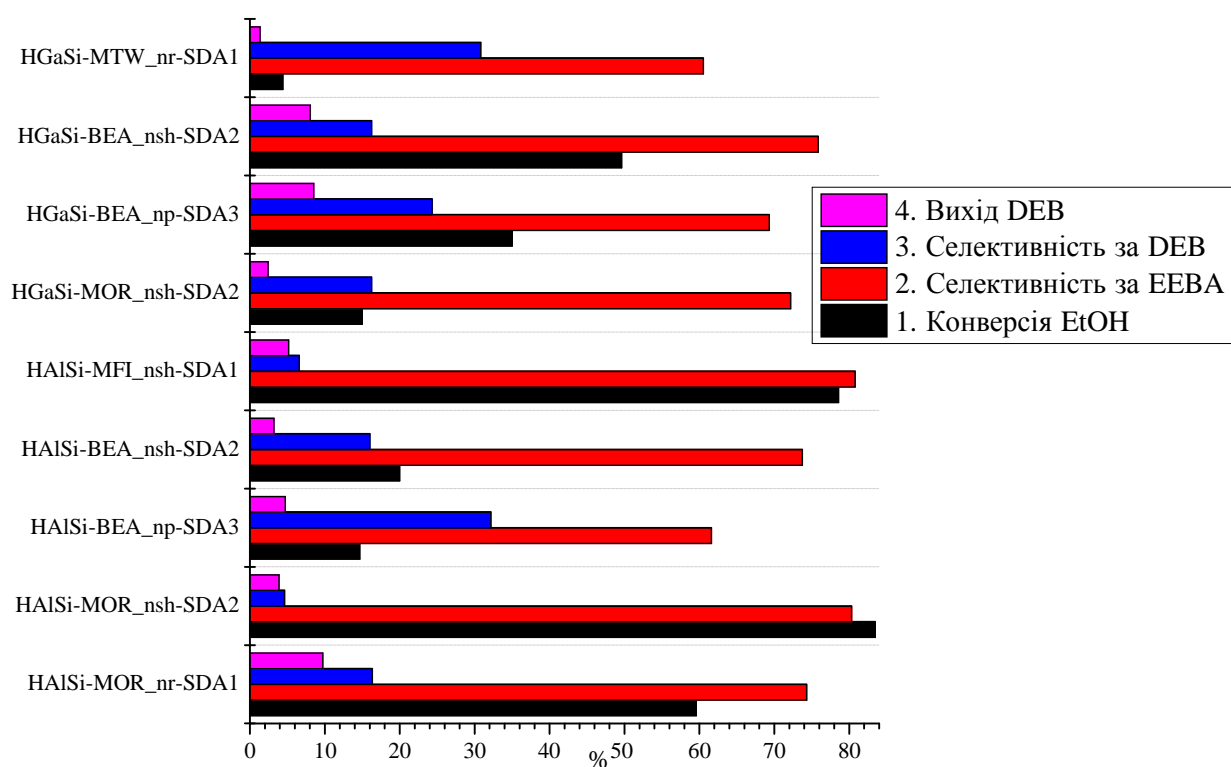


Рисунок 3.6 Каталітичні властивості ієрархічних цеолітів в реакції синтезу диетоксибутану з етанолу та бутальдегіду: 1 – конверсія етанолу, 2 – селективність за 1-етоксибутанолом, 3 – селективність за диетоксибутаном, 4 – вихід дибутоксидбутана.

Крім того, в реакції етанолу з бутальдегідом порівняно із ацетальдегідом, практично для всіх зразків конверсія етанолу є значно нижчою, не зважаючи на підвищення температури проведення реакції із 20 до 80 °С. Причиною такого зниження може бути як менша реакційна

здатність бутальдегіду, так і перебіг реакції окислення при підвищенні температури. Продуктами окиснення альдегідів та семіацеталей є відповідні кислота та естер (Рис. 3.7) Так в продуктах реакції відсутній відповідний семіацеталь – 1-етоксибутанол, однак спостерігається досить високий вміст (селективність 60 – 82%) етилового ефіру масляної кислоти. Утворення цього ефіру можливе за рахунок окислення бут альдегіду при 80 °С до масляної кислоти і наступною етерифікацією її етанолом. Проте, більш вірогідним видається інших шлях: утворення на першій стадії 1-етоксибутанолу, який при підвищеній температурі окисляється киснем повітря до етилового ефіру масляної кислоти і таким чином виводиться з реакції, що приводить до різкого зниження селективності за диетоксибутаном.

Рисунок 3.7 Схеми реакції синтезу ацеталей зі спиртів та альдегідів з утворенням побічних продуктів.

В ряду досліджених цеолітних каталізаторів, найвищою селективністю за диетоксибутаном характеризуються зразки HGaSi-MTW_{nr}-SDA1 та HAlSi-BEA_{nr}-SDA3, проте вихід цільового продукту (9,73%) є найвищим для зразка HAlSi-MOR_{nr}-SDA1, завдяки поєднанню високої сили кислотних центрів та, ймовірно часткового пригнічення реакції окислення 1-етоксибутанолу при перебігу реакції в мікропорах цеоліту MOR з морфологією наностержнів.

Каталітичні властивості в реакції синтезу дибутоксибутану з бутанолу та бутальдегіду.

Як видно з рисунка (Рис. 3.8) у випадку реакції бутанолу та бутальдегіду, максимальна конверсія бутанолу (90,6%) досягається для зразка HAlSi BEA_np-SDA3, проте і для всіх інших каталізаторів конверсія є досить високою і змінюється в діапазоні 80,1 – 88,1%. Аналогічно попередній реакційній суміші, в продуктах реакції досить високий вміст відповідного естеру (67 – 80%) проте вихід цільового продукту – дибутоксибутану є дещо вищим (16,0 – 29,9%). Логічним поясненням такого зростання може бути більша стійкість 1-бутоксибутанолу до окислення в бутиловий ефір масляної кислоти або менша реакційна здатність бутанолу в реакції етерифікації із масляною кислотою.

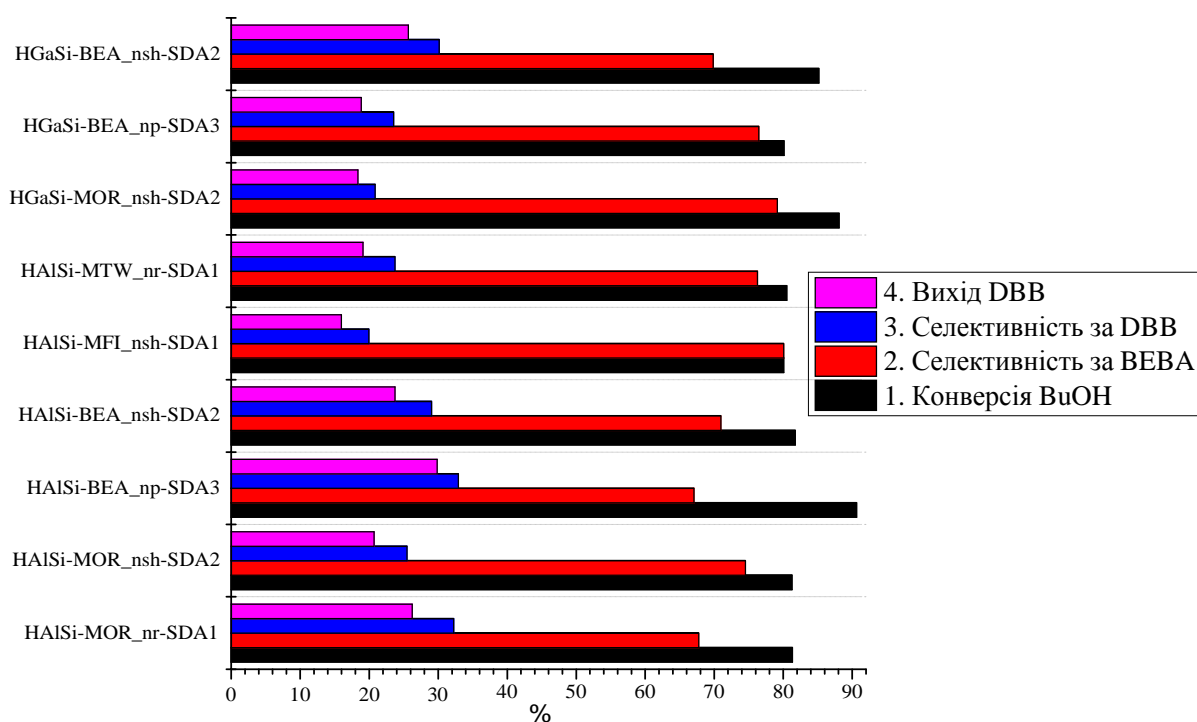


Рисунок 3.8 Каталітичні властивості ієрархічних цеолітів в реакції синтезу дибутоксибутану з бутанолу та бутальдегіду: 1 – конверсія бутанолу, 2 – селективність за 1-бутоксибутанолом, 3 – селективність за дибутоксибутаном, 4 – вихід дибутоксибутана.

Таким чином, перебіг реакції утворення ацеталей з відповідних аліфатичних спиртів та альдегідів потребує високої концентрації сильних кислотних центрів Бренстеда, низької температури та/або захисту від атмосферного кисню за пригнічення реакцій окислення альдегідів чи 1-алкокси-спиртів [53].

Висновки

1. На основі даних про силу, концентрацію та доступність кислотних центрів ієрархічних цеолітів структурних типів MOR, BEA, MFI та MTW з морфологією агломерованих наностержнів, нанолістів або наночасток, що поєднують в собі властивості мікропористих кристалічних алюмо- та галосилікатів і мезопористих матеріалів, було досліджено їх каталітичні властивості в реакціях синтезу ацеталів зі спирів та альдегідів.
2. Показано, що в реакції синтезу ацеталу із етанолу та ацетальдегіду при T_k , максимальна конверсія етанолу (близько 50%) як і селективність (~88,8%) за цільовим продуктом (диетоксиетаном) досягається на алюмосилітному цеоліті HAlSi-BEA_np-SDA3, що характеризується оптимальною серед досліджених зразків концентрацією сильних кислотних центрів. Інтермедіатом реакції є семіацеталь (1-етоксиетанол).
3. Проведення реакції етанолу або бутанолу із бутальдегідом при 80 °C приводить до суттєвого зростання конверсії спиртів (до 94%) проте селективність знижується до 15 – 32% за рахунок утворення відповідних складних ефірів – продуктів окислення семіацеталей атмосферним киснем.

Список літератури

1. Čejka, J.; van Bekkum, H., Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects. *Elsevier Science* 2005.
2. Bellussi, G.; Carati, A.; Rizzo, C.; Millini, R., New trends in the synthesis of crystalline microporous materials. *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3(4), 833-857.
3. Cundy, C.S.; Cox, P. A., The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chem. Rev.*, 2003, 103 (3), 663-701.
4. Fecheté, I.; Wang, Y.; Védrine, J. C., The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*. 2012, 189 (1), 2-27.
5. Čejka, J.; Morris, R. E.; Nachtigall, P., Zeolites in Catalysis: Properties and Applications. *RSC Catal. Ser. No. 28*, 2017.
6. Introduction to Zeolite Science and Practice. In *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Eds. Jacobs, P.A.; Flanigen, E.M.; Jansen, J.C.; van Bekkum, H., 2001; 137, 1-1078.
7. Přeč, J. Catalytic performance of advanced titanosilicate selective oxidation catalysts – a review. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2018, 60 (1), 71-131.
8. Goodwin, J.G.; Natesakhawat, S.; Nikolopoulos, A.A.; Kim, S.Y., Etherification on zeolites: MTBE synthesis. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2002, 44 (2), 287-320.
9. Kosinov, N.; Auffret, C.; Borghuis, G.J.; Sripathi, V.G.P.; Hensen, E.J.M., Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes. *J. Membran. Sci.* 2015, 484, 140-145.
10. Cheung, O.; Hedin, N., Zeolites and related sorbents with narrow pores for CO₂ separation from flue gas. *Rsc Adv.*, 2014, 4 (28), 14480-14494.
11. Saha, D.; Bao, Z.B.; Jia, F.; Deng, S.G., Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44 (5), 1820-1826.

12. Gascon, J.; Kapteijn, F.; Zornoza, B.; Sebastian, V.; Casado, C.; Coronas, J., Practical Approach to Zeolitic Membranes and Coatings: State of the Art, Opportunities, Barriers, and Future Perspectives. *Chem. Mater.* 2012, 24 (15), 2829-2844.
13. Gomes, G.J.; Zalazar, M.F.; Lindino, C.A.; Scremin, F.R.; Bittencourt, P.R.S.; Costa, M.B.; Peruchena, N.M., Adsorption of acetic acid and methanol on H-Beta zeolite: An experimental and theoretical study. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017, 252, 17-28.
14. Khabzina, Y.; Laroche, C.; Perez-Pellitero, J.; Farrusseng, D., Xylene separation on a diverse library of exchanged faujasite zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017, 247, 52-59.
15. Al-Jubouri, S.M.; Holmes, S.M., Hierarchically porous zeolite X composites for manganese ion-exchange and solidification: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.*, 2017, 308, 476-491.
16. Kim, S.J.; Jones, C.W.; Nair, S.; Liu, Y.; Moore, J.S.; Dixit, R.S.; Pendergast, J.G.; Sarsani, S., Ion exchange of zeolite membranes by a vacuum 'flow-through' technique. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2015, 203, 170-177.
17. Zaarour, M.; Dong, B.; Naydenova, I.; Retoux, R.; Mintova, S., Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2014, 189, 11-21.
18. Sanchez, M.J.; Mauricio, J.E.; Paredes, A.R.; Gamero, P.; Cortes, D., Antimicrobial properties of ZSM-5 type zeolite functionalized with silver. *Mater. Lett.*, 2017, 191, 65-68.
19. Guntner, A.T.; Abegg, S.; Wegner, K.; Pratsinis, S.E., Zeolite membranes for highly selective formaldehyde sensors. *Sens. Actuators B Chem.*, 2018, 257, 916-923.

20. Snelders, D.J.M.; Mackenzie, F.O.V.; Boersma, A.; Peeters, R.H.M., Zeolites as coating materials for Fiber Bragg Grating chemical sensors for extreme conditions. *Sens. Actuators B Chem.*, 2016, 235, 698-706.
21. Denoual, M.; Robbes, D.; Inoue, S.; Mita, Y.; Grand, J.; Awala, H.; Mintova, S., Thermal resonant zeolite-based gas sensor. *Sens. Actuators B Chem.* 2017, 245, 179-182.
22. Roth, W. J.; Gil, B.; Marszalek, B., Comprehensive system integrating 3D and 2D zeolite structures with recent new types of layered geometries. *Catal. Today.* 2014, 227, 9-14.
23. Schwieger, W.; Machoke, A.G.; Weissenberger, T.; Inayat, A.; Selvam, Th.; Klumpp M.; Inayat A. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 3353-3376.
24. Zhang, X.; Liu, D.; Xu, D.; Asahina, Sh.; 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, *Science*, 2012, 336, 1684-1687.
25. Roth, W.J.; Nachtigall, P.; Morris, R.E.; Čejka, J., Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives. *Chem. Rev.* 2014, 114 (9), 4807-4837.
26. Wang, X.; Li, G.; Wang, W.; Jin, C.; Chen, Y., Synthesis, characterization and catalytic performance of hierarchical TS-1 with carbon template from sucrose carbonization. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, 142 (2-3), 494-502.
27. Choi, M., Na, K., Kim, J., et al. // *Nature*. – 2009. – Vol. 461. – P. 246 – 9.
28. Kore, R.; Srivastava, R.; Satpati, B., Synthesis of industrially important aromatic and heterocyclic ketones using hierarchical ZSM-5 and Beta zeolites. *Appl. Catal. A- Gen.*, 2015, 493, 129-141.

- 29.Liu, B.; Zheng, L.; Zhu, Z.; Li, C.; Xi, H.; Qian, Y., Hierarchically structured Beta zeolites with intercrystal mesopores and the improved catalytic properties. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2014, 470, 412-419.
- 30.Na, K.; Choi, M.; Ryoo, R., Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2013, 166, 3-19
- 31.Jo, C.; Jung, J.; Shin, H. S.; Kim, J.; Ryoo, R., Capping with Multivalent Surfactants for Zeolite Nanocrystal Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52 (38), 10014-10017.
- 32.Kim, W.; Kim, J.-C.; Kim, J.; Seo, Y.; Ryoo, R., External Surface Catalytic Sites of Surfactant-Tailored Nanomorphie Zeolites for Benzene Isopropylation to Cumene. *ACS Catal.*, 2013, 3 (2), 192-195.
- 33.Коньшева, Е.М.; Яремов, П.С.; Черненко, Ж.В.; Филоненко, С.Н.; Швец, А.В. Влияние природы гетероэлемента (В, Ga, Al) на адсорбционные и кислотные свойства иерархически-пористых цеолитов структурных типов MOR, BEA и MTW. *Теорет. эксперим. хим.*, 2017, 53(6), 381–387.
34. Abraham, A.; Lee, S.-H.; Shin, C.-H.; Hong, S.B.; Prins, R.; van Bokhoven, J.A. Influence of framework silicon to aluminium ratio on aluminium coordination and distribution in zeolite Beta investigated by ^{27}Al MAS and ^{27}Al MQ MAS NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. 6, 3031–3036.
- 35.Kyriienko, P.I.; Larina, O.V.; Popovych, N.O.; Soloviev, S.O.; Millot, Y.; Dzwigaj, S. Effect of the niobium state on the properties of NbSiBEA as bifunctional catalysts for gas-and liquid-phase tandem processes. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2016, 424, 27–36.
- 36.Kyriienko P.I., Larina O.V., Soloviev S.O., Orlyk S.M., Dzwigaj S. High selectivity of TaSiBEA zeolite catalysts in 1,3-butadiene production from ethanol and acetaldehyde mixture. *Catal. Commun.* 2016. 77, 123–126.
- 37.Derouane, E. G., Védrine, J. C., Pinto, R. R., Borges, P. M., Costa, L., Lemos, M. A. N. D. A., Lemos, F., Ribeiro, F. R. (2013). The Acidity of

- Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. *Catalysis Reviews*, 55(4), 454–515
38. Shcherban, N. D., Filonenko, S. M., Barakov, R. Y., Sergiienko, S. A., Yu, K., Heinmaa, I., ... Murzin, D. Y. (2017). New insights in evaluation of acid sites in micro-mesoporous zeolite-like materials using potentiometric titration method. *Applied Catalysis A: General*, 543, 34–42.
39. Čejka, J.; Centi, G.; Perez-Pariente, J.; Roth, W.J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. *Catal. Today*, 2012, 179, 2–15.
40. Kurmach, M.M., Konyshcheva, K.M., Yaremov, P.S., Shvets, O.V., Fetiukhin, V.M., Shcherban, N.D. Hierarchical zeolites as efficient catalysts for dehydration of substituted indanols. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022
41. Capeletti, M. R., Balzano, L., de la Puente, G., Laborde, M., & Sedran, U. (2000). Synthesis of acetal (1,1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 198(1-2), L1–L4.
42. Wang, Y., Zhang, Q., Meng, X., Bai, R., Yu, Y., Liu, Y., Song X., Yu, J. Mesopore-free Synthesis of Nanosized Hierarchical ITQ-21. *Inorg. Chem. Front.*, 2019
43. Cho, K.; Na, K.; Kim, J.; Terasaki, O.; Ryoo, R., Zeolite Synthesis Using Hierarchical Structure-Directing Surfactants: Retaining Porous Structure of Initial Synthesis Gel and Precursors. *Chem. Mater.*, 2012, 24 (14), 2733–2738.
44. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73 (1), 373–380.
45. Saito, A.; Foley, H.C. Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores. *AIChE J.*, 1991, 37, 429–436.

46. Lippens, B.C.; De Boer, J. Studies on pore systems in catalysts: V. The t-method. *J. Catal.*, 1965, 4 (3), 319-323.
47. Emeis, C.A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *J. Catal.*, 1993, 141 (2), 347-354.
48. Konyshcheva, K. M.; Boichuk, T. M.; Shvets, O. V., Effect of Structural, Size, and Acid Characteristics of Hierarchical BEA and MOR Zeolites on Their Activity in the Catalytic Reduction of N₂O and NO by Propylene, *Theoretical and Experimental Chemistry* 2016, 52 (2), 90-96.
49. Kurmach, M. M.; Popovych, N. O.; Kyriienko, P. I.; Yaremov, P. S.; Baranchikov, A. E.; Shvets, O. V., Catalytic Properties of Hierarchical Zeolites ZrAl-BEA in the Synthesis of 4-Methoxybenzyl sec-Butyl Ether from Anisaldehyde, *Theoretical and Experimental Chemistry* 2017, 53 (2), 122-129.].
50. Corma, A.; Fornés, V.; Forni, L.; Márquez, F.; Martínez-Triguero, J.; Moscotti, D. 2,6-Di-Tert-Butyl-Pyridine as a Probe Molecule to Measure External Acidity of Zeolites. *J. Catal.* 1998, 179, 451–458.
51. Lercher, J.A.; Grindling, Ch.; Eder-Mirth, G. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catal. Today*, 1996, 27, 353–376.
52. Busca, G. The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1 (5), 723-736.
53. Gopi, E., Gravel, E., & Doris, E. (2019). Direct aerobic oxidation of alcohols into esters catalyzed by carbon nanotube–gold nanohybrids. *Nanoscale Advances*, 1(3), 1181–1185.