

Е. Д. Жирнова (асп.)<sup>1</sup>, О. С. Травкина (к.х.н., доц.)<sup>1,2</sup>, Б. И. Кутепов (д.х.н., проф., зав.лаб.)<sup>1,2</sup>

## СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА MWW

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
кафедра «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов»  
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: zed61198@gmail.com

<sup>2</sup> Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
лаборатория приготовления катализаторов  
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: ink@anrb.ru

Е. D. Zhirnova<sup>1</sup>, O. S. Travkina<sup>1,2</sup>, B. I. Kutepov<sup>1,2</sup>

## MODERN STRATEGIES FOR THE SYNTHESIS OF HIERARCHICAL MWW ZEOLITES

<sup>1</sup> Ufa State Petroleum Technological University  
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: zed61198@gmail.com

<sup>2</sup> Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRS of the RAS  
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: ink@anrb.ru

Представлен обзор кристаллических структур цеолитов типа MWW, современные стратегии их синтеза, охватывающие способы приготовления предшественников MCM-22 (P) и MCM-22 (PS), а также получаемых из них трехмерных цеолитов. Рассмотрены прямые синтезы цеолитных материалов и традиционные постсинтетические модификации: деляминирование, пилларирование и рекристаллизация. Установлено, что постсинтетические модификации позволяют сформировать в кристаллах образующихся цеолитов микро-мезопористую структуру. Показаны преимущества их использования в таких промышленно важных процессах, как алкилирование, ацилирование, изомеризация, гидроизомеризация и крекинг.

**Ключевые слова:** алкилирование; деляминирование; десилирование; катализ; MCM-22; микро-мезопористый цеолит; пилларирование; рекристаллизация; слоистый цеолит; цеолиты.

**Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №FMRS-2022-0080).**

В последние годы все более актуальным становится получение и использование перспективных молекулярно-ситовых катализаторов с уникальной морфологией, структурой и физико-химическими свойствами, яркими представителями которых являются цеолиты структурного типа MWW.

Дата поступления 29.06.23

This article provides reviews of the crystal structure of MWW-type zeolites, strategies for their synthesis, covering the scope of the MCM-22 (P) and MCM-22 (PS) initiatives, as well as three-dimensional zeolites present from them. Variants of direct synthesis of zeolite materials and wide post synthetic modifications: delamination, pillaring and recrystallization. It has been established that post synthetic modifications make it possible to distribute crystals that form zeolites with a micro-mesoporous structure. benefits of use in industrial processes such as alkylation, acylation, isomerization, hydroisomerization and cracking.

**Key words:** alkylation; delamination; desilication; catalysis; layered zeolite; MSM-22; micro-mesoporous zeolite; pillaring; recrystallization; zeolites.

**The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ural Federal Research Center, RAS (no. FMRS-2022-0080).**

К цеолитам данного типа относятся: MCM-22, MCM-49 и MCM-56, получаемые прямым синтезом. Также известны другие цеолитные материалы типа MWW, полученные различными постсинтетическими модификациями: MCM-36 (пилларированием), ITQ-2 (деляминированием), MCM-41 (рекристаллизацией)<sup>1</sup>.

Их структура содержит 2 независимые системы пор (рис. 1), доступ к которым осуществляется через десятичные кольца размером  $4.1 \times 5.1$  Å. Одна из систем пор представлена синусоидальными каналами. Другая система пор представлена крупными суперкаркасами диаметром 7.1 и высотой 18.2 Å. Внешняя поверхность образована чашеобразными полукарманами<sup>2</sup>.

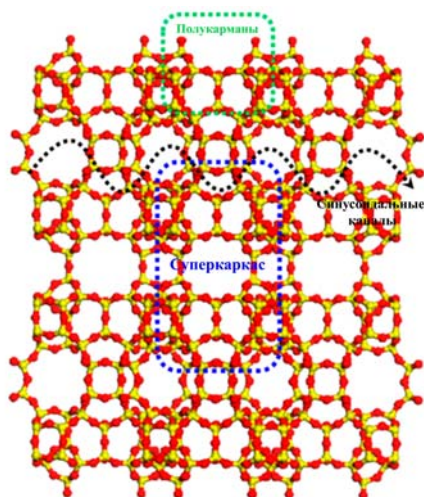


Рис. 1. Каркас цеолита MWW с тремя типами пор: суперкаркасы, полукарманы и синусоидальные каналы

Благодаря своей специфической кристаллической структуре цеолиты типа MWW нашли применение в качестве катализаторов различных процессов нефтехимии, таких как алкилирование, ацилирование, изомеризация, гидроизомеризация и крекинг. Наиболее часто их используют в процессах алкилирования бензола олефинами<sup>3</sup>. Таким образом, целью данной работы явился обзор современных тенденций в синтезе цеолитов структурного типа MWW.

Впервые в 1990 г. компанией Mobil был разработан катализатор для синтеза кумола на основе цеолита MCM-22<sup>4</sup>. Его структура формируется через промежуточную стадию образования предшественника MCM-22 (P) при гидротермальной

кристаллизации реакционных смесей состава  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=1.0:0.075:0.028:44$ , полученных смешением источников кремния (пирогенный или коллоидный оксид кремния, алкоксиды кремния), алюминия (алюминат натрия), натрия (гидроксид натрия) и структурообразующего агента (гексаметиленмин)<sup>5-7</sup>. MCM-22 (P) имеет двумерную структуру, образованную слоями толщиной 2.5 нм с межслоевым пространством 0.2 нм, содержащим структурообразующий агент<sup>8</sup>. При прокаливании при температуре от 460 до 550 °C (рис. 2) происходит сжатие элементарной ячейки на 0.2 нм за счет термоокислительной деструкции силанольных пар, связанных водородными связями, с получением цеолита MCM-22<sup>9</sup>.

Цеолиты MCM-36 и ITQ-2 формируются из того же прекурсора что и MCM-22 путем пилларирования и деламинирования, соответственно. Примечательно, что их структура в отличие от микропористого MCM-22 характеризуется наличием как микро-, так и мезопор.

Для получения цеолитов MCM-36 и ITQ-2 необходима дополнительная стадия образования еще одного прекурсора MCM-22 (PS) (рис. 3), заключающаяся в обработке MCM-22 (P) сильнощелочным раствором с высокой концентрацией поверхностно-активного вещества (ПАВ) при 98–100 °C. При этом происходит внедрение молекул ПАВ в межслоевое пространство MCM-22(P). Эффективность внедрения ПАВ зависит от отношения Si/Al в цеолите, типа используемого основания и температуры<sup>10</sup>.

Для образования MCM-36 (рис. 4) прекурсор (MCM-22 (PS)) подвергают воздействию тетраэтилортосиликата (ТЭОС) и выдерживают при перемешивании в инертной атмосфере в течение 12–96 ч, затем проводят гидролиз и термообработку при 540–550 °C с целью удаления структурообразующего агента и молекул ПАВ<sup>11</sup>.

Цеолит ITQ-2 получают путем воздействия ультразвука (35–40 кГц) на предварительно полу-

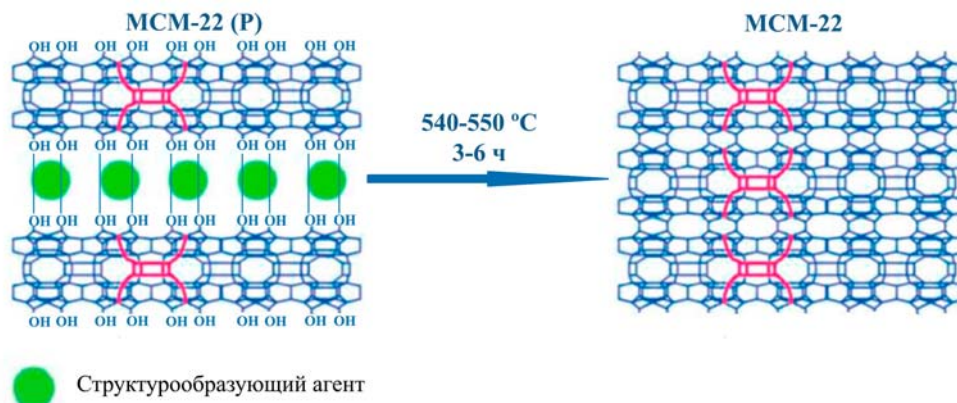


Рис. 2. Схематическое изображение образования цеолита MCM-22 путем прокаливании слоистого прекурсора MCM-22 (P)

ченный прекурсор MCM-22 (PS) (рис. 4), вследствие чего происходит разупорядочивание слоев. Затем в реакционную смесь добавляют концентрированную соляную кислоту для снижения pH до 2, что позволяет отделять полученные кристаллы при помощи центрифугирования. Последующая стадия термообработки приводит к удалению структурообразующего агента и молекул ПАВ. В результате образуется цеолит ITQ-2, в котором микропористая структура сохраняется и формируются мезопоры между отдельными слоями<sup>12</sup>.

Вышеупомянутые методы постсинтетического модифицирования направлены на трансформацию 2D-слоистых цеолитов в соответствующие им 3D структуры. Однако, обратное структурное преобразование из 3D в 2D встречается нечасто. Таким методом модифицирования является рекристаллизация<sup>13–16</sup>.

Сущность метода рекристаллизации (рис. 5) заключается в десилировании кристалличес-

кой структуры цеолита в щелочной среде. Следующий этап включает в себя сборку образованных в результате деструкции цеолитных фрагментов в мезопористую фазу, которая, в зависимости от степени деструкции цеолита, может покрывать поверхность кристаллов цеолита, входить в состав композита цеолит–мезопористая фаза, либо полностью замещать цеолит. Согласно<sup>16</sup>, реакционную смесь, состоящую из прекурсора MCM-22(P), гидроксида натрия, гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН), гидроксида тетрапропиламмония (ТПАОН) и бромид гексадецилтриметиламмония (ГДТМА), сначала выдерживали при 110 °C в течение 24 ч, затем добавляли по каплям 1М HCl и снова выдерживали при 110 °C в течение 24 ч. Полученный продукт отфильтровывали, отмывали, сушили и прокаливали при 540–550 °C для удаления молекул ПАВ и структурообразующих агентов. В результате формировалась структура микро-мезопористого цеолита MCM-41<sup>15, 17</sup>.

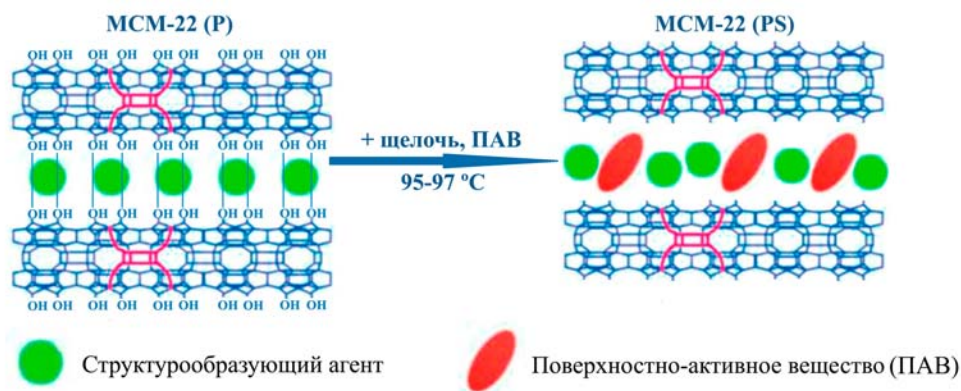


Рис. 3. Схематическое изображение образования прекурсора MCM-22 (PS) из MCM-22 (P)

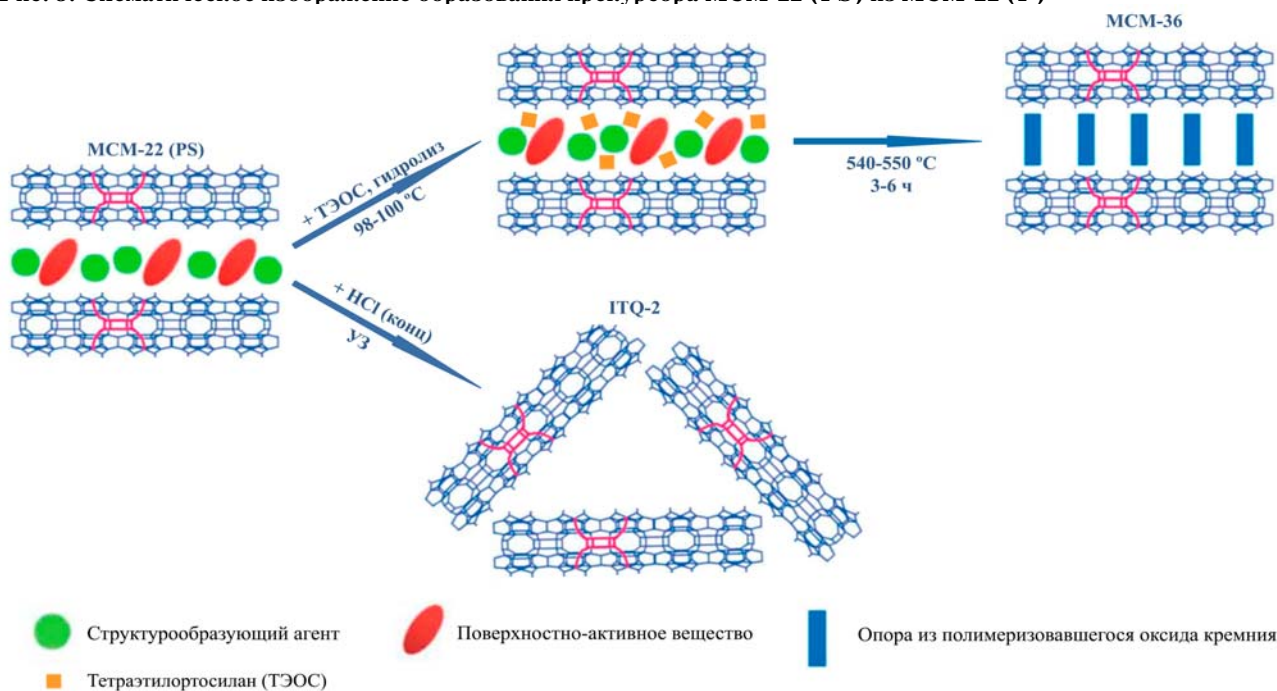


Рис. 4. Схематическое изображение образования цеолитов MCM-36 и ITQ-2 из прекурсора MCM-22 (PS)

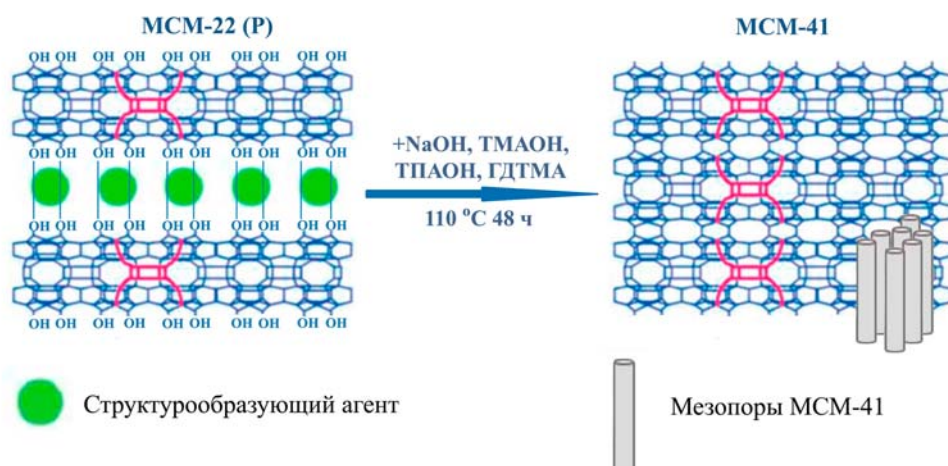


Рис. 5. Схематическое изображение образования цеолита MCM-41 путем рекристаллизации MCM-22

Помимо рассмотренных выше цеолитных структур известны и другие материалы структурного типа MWW, полученные путем прямого синтеза (MCM-49 и MCM-56). Данные цеолитные структуры синтезируют из реакционных смесей, содержащих источник кремния, алюминия, натрия и структурообразующий агент. Цеолит MCM-56 синтезируется аналогично цеолиту MCM-22, однако важным условием его образования является соблюдение в составе реакционной смеси мольного соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 17\text{--}22$ . Только в этом случае образуется структура цеолита MCM-56 со случайно ориентированными несвязанными слоями<sup>18</sup>. Синтез цеолита MCM-56 требует тщательного контроля продолжительности кристаллизации (30–72 ч). При увеличении продол-

жительности свыше 72 часов происходит перекристаллизация в цеолит MCM-49. Он имеет трехмерную структуру аналогичную MCM-22, которая формируется в процессе кристаллизации и не требует прокаливания для уплотнения слоев<sup>19, 20</sup>.

Таким образом, анализ литературных данных показал, что, используя различные синтетические процедуры, такие как прямой синтез, постсинтетические модификации (пилларирование, деламинирование, рекристаллизация), можно получить широкий спектр кристаллических структур, относящихся к типу MWW. Кроме того, постсинтетические модификации позволяют сформировать в кристаллах образующихся цеолитов не только микро-, но и мезопоры.

## Литература

1. Roth W.J., Nachtigall P., Morris R.E., Cejka J. Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives // *Chem. Rev.* – 2014. – V.114. – Pp.4807-4837.
2. Shamzhy M., Gil B., Opanasenko M., Roth W.J., Cejka J. MWW and MFI frameworks as model layered zeolites: structures, transformations, properties, and activity // *Catalysis*. – 2011. – V.11, №4. – Pp.2366-2396.
3. Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н., Сахарова И.Е. Синтез этилбензола и трансалкилирование бензола диэтилбензолами на цеолитных катализаторах // *Нефтехимия*. – 2011. – Т.51, №1. – С.40-49.
4. Mochida I., Eguchi S., Hironaka M., Nagao S., Sakanishi K., Whitehurst D.D. The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine // *Zeolites*. – 1997. – V.18, №2-3. – Pp.143-151.
5. Grzybek J., Roth W.J., Gil B., Korzeniowska A., Mazur M., Cejka J. A new layered MWW zeolite synthesized with the bifunctional surfactant template and the updated classification of layered zeolite forms obtained by direct synthesis // *Journal of Materials Chemistry*. – 2019. – V.7. – Pp.7701-7709.
6. Inagaki S., Kamino K., Hoshino M., Kikuchi E., Matsukata M. Textural and Catalytic Properties of MCM-22 Zeolite Crystallized by the Vapor-Phase

## References

1. Roth W.J., Nachtigall P., Morris R.E., Cejka J. [Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives]. *Chem. Rev.*, 2014, vol.114, pp.4807-4837.
2. Shamzhy M., Gil B., Opanasenko M., Roth W.J., Cejka J. [MWW and MFI frameworks as model layered zeolites: structures, transformations, properties, and activity]. *Catalysis*, 2011, vol.11, no.4, pp.2366-2396.
3. Gerzeliev I.M., Khadzhiev S.N., Sakharova I.E. *Sintez etilbenzola i transalkilirovanie benzola dietilbenzolami na tseolitnykh katalizatorakh* [Synthesis of ethylbenzene and transalkylation of benzene with diethylbenzenes on zeolite catalysts]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2011, vol.51, no.1, pp.40-49.
4. Mochida I., Eguchi S., Hironaka M., Nagao S., Sakanishi K., Whitehurst D.D. [The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine]. *Zeolites*, 1997, vol.18, no.2-3, pp.143-151.
5. Grzybek J., Roth W.J., Gil B., Korzeniowska A., Mazur M., Cejka J. [A new layered MWW zeolite synthesized with the bifunctional surfactant template and the updated classification of layered zeolite forms obtained by direct synthesis]. *J. Mater. Chem.*, 2019, vol.7, pp.7701-7709.
6. Inagaki S., Kamino K., Hoshino M., Kikuchi E., Matsukata M. [Textural and Catalytic Properties of

- Transport Method // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2004. – V.77, №6. – Pp.1249-1254.
7. Diaz U., Fornes V., Corma A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites // Microporous and Mesoporous material. – 2006. – V.90. – Pp.73-80.
  8. Kollar M., Mihalyi R.M., Pal-Borbely G., Valyon J. Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor // Microporous and Mesoporous material. – 2007. – V.99. – Pp.37-46.
  9. Solanea F., Ramos O., Mendelssolm K., Heloise P., Pastore O. Lamellar zeolites: an oxymoron? // RSC Advances. – 2013. – V.3. – Pp.2084-2111.
  10. Chlubna P., Roth W.J., Zukal A., Kubu M., Pavlatova J. Pillared MWW zeolites MCM-36 prepared by swelling MCM22P in concentrated surfactant solutions // Catalysis today. – 2012. – V.179, №1. – Pp.35-42.
  11. Inagaki S., Imai H., Tsujiuchi S., Yakushiji H., Yokoi T., Tatsumi T. Enhancement of catalytic properties of interlayer-expanded zeolite Al-MWW via the control of interlayer silylation conditions // Microporous and Mesoporous material. – 2011. – V.142. – Pp.354-362.
  12. Corma A., Fornes V., Martinez-Triguero J., Pergher S.B. Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses // Journal of Catalysis. – 1999. – V.186. – Pp.57-63.
  13. Luo H.Y., Luo H.Y., Michaelis V.K., Hodges S., Griffin R.G., Roman-Leshkov Y. One-pot synthesis of MWW zeolite nanosheets using a rationally designed organic structure-directing agent // Chem. Sci. – 2015. – V.6. – Pp.6320-6324.
  14. Wei H., Xie S., Gao N., Liua K., Liua X., Xina W., Li X., Liua S., Xua L. Alkali treatment upon MCM-49 zeolite with various contents of HMI in the presence of CTAB and application in anisole acylation with acetic anhydride // Applied Catalysis. – 2015. – V.495. – Pp.152-161.
  15. Song K., Guan J., Wu S., Yang Y., Liu B., Kan Q. Alkylation of Phenol with *tert*-Butanol Catalyzed by Mesoporous Material with Enhanced Acidity Synthesized from Zeolite MCM-22 // Catal Lett. – 2008. – V.126. – Pp.333-340.
  16. Шкуропатов А.В., Попова А.Г., Иванова И.И. Алкилирование бензола пропиленом на иерархических цеолитах МВВ, полученных методом рекристаллизации // Современные молекулярные сита. – 2021. – Т.3, №2. – С.100-107.
  17. Knyazeva E.E., Shkuropatov A.V., Zasukhin D.S., Dobryakova I.V., Ponomareva O.A., Ivanova I.I. Synthesis and Physicochemical Properties of Hierarchical MWW Zeolites // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2019. – V.93. – Pp.1939-1945.
  18. Lawton S.L., Fung A.S., Kennedy G.J., Alemany L.B., Chang C.D., Hatzikos G.H., Lissy D.N., Rubin M.K., Timken H.-K. C., Steuernagel S. and Woessner D. E. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in situ* Crystallization // Phys. Chem. – 1996. – V.100, №9. – Pp.3788-3798.
  19. Inagaki S., Tatsumi T. Vapor-phase silylation for the construction of monomeric silica punchons in the interlayer micropores of Al-MWW layered precursor // Chemical communications. – 2009. – №18. – Pp.2583-2585.
  20. Juttu G.G., Lobo R.F. Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites // Microporous Mesoporous Mater. – 2000. – V.40, №1. – Pp.9-23.
  - MCM-22 Zeolite Crystallized by the Vapor-Phase Transport Method]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2004, vol.77, no.6, pp.1249-1254.
  7. Diaz U., Fornes V., Corma A. [On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites]. *Microporous and Mesoporous material*, 2006, vol.90, pp.73-80.
  8. Kollar M., Mihalyi R.M., Pal-Borbely G., Valyon J. [Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor]. *Microporous and Mesoporous material*, 2007, vol.99, pp.37-46.
  9. Solanea F., Ramos O., Mendelssolm K., Heloise P., Pastore O. [Lamellar zeolites: an oxymoron?]. *RSC Advances*, 2013, vol.3, pp. 2084-2111.
  10. Chlubna P., Roth W.J., Zukal A., Kubu M., Pavlatova J. [Pillared MWW zeolites MCM-36 prepared by swelling MCM22P in concentrated surfactant solutions]. *Catalysis today*, 2012, vol.179, no.1, pp.35-42.
  11. Inagaki S., Imai H., Tsujiuchi S., Yakushiji H., Yokoi T., Tatsumi T. [Enhancement of catalytic properties of interlayer-expanded zeolite Al-MWW via the control of interlayer silylation conditions]. *Microporous and Mesoporous material*, 2011, vol.142, pp.354-362.
  12. Corma A., Fornes V., Martinez-Triguero J., Pergher S.B. [Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses]. *Journal of Catalysis*, 1999, vol.186, pp.57-63.
  13. Luo H.Y., Luo H.Y., Michaelis V.K., Hodges S., Griffin R.G., Roman-Leshkov Y. [One-pot synthesis of MWW zeolite nanosheets using a rationally designed organic structure-directing agent]. *Chem. Sci.*, 2015, vol.6, pp.6320-6324.
  14. Wei H., Xie S., Gao N., Liua K., Liua X., Xina W., Li X., Liua S., Xua L. [Alkali treatment upon MCM-49 zeolite with various contents of HMI in the presence of CTAB and application in anisole acylation with acetic anhydride]. *Applied Catalysis*, 2015, vol.495, pp.152-161.
  15. Song K., Guan J., Wu S., Yang Y., Liu B., Kan Q. [Alkylation of Phenol with *tert*-Butanol Catalyzed by Mesoporous Material with Enhanced Acidity Synthesized from Zeolite MCM-22]. *Catal. Lett.*, 2008, vol.126, pp.333-340.
  16. Shkuropatov A.V., Popova A.G., Ivanova I.I. *Alkilirovanie benzola propilenom na ierarkhicheskikh tseolitakh MWW, poluchennykh metodom rekristallizatsii* [Alkylation of benzene with propylene on MWW hierarchical zeolites prepared by recrystallization]. *Sovremennye molekuliarnye sita* [Modern molecular sieves], 2021, vol.3. no.2, pp.100-107.
  17. Knyazeva E.E., Shkuropatov A.V., Zasukhin D.S., Dobryakova I.V., Ponomareva O.A., Ivanova I.I. [Synthesis and Physicochemical Properties of Hierarchical MWW Zeolites]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2019, vol.93, pp.1939-1945.
  18. Lawton S.L., Fung A.S., Kennedy G.J., Alemany L.B., Chang C.D., Hatzikos G.H., Lissy D.N., Rubin M.K., Timken H.-K. C., Steuernagel S. and Woessner D. E. [Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in situ* Crystallization]. *Phys. Chem.*, 1996, vol.100, no.9, pp.3788-3798.
  19. Inagaki S., Tatsumi T. [Vapor-phase silylation for the construction of monomeric silica punchons in the interlayer micropores of Al-MWW layered precursor]. *Chemical communications*, 2009, no.18, pp.2583-2585.
  20. Juttu G.G., Lobo R.F. [Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites]. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2000, vol.40, no.1, pp.9-23.