

Грант Российского Научного Фонда № 14-23-00094-П

"Механизмы формирования и каталитического действия активных центров молекулярно-ситовых катализаторов процессов газохимии, нефтехимии и органического синтеза"

Руководитель проекта д.х.н., проф. Иванова И.И.

Итоговый отчет

В ходе реализации проекта были выполнены все предусмотренные планом работы.

1. В результате получены новые данные по механизмам синтеза 8 серий молекулярно-ситовых катализаторов; определены механизмы формирования их активных центров; установлена взаимосвязь между параметрами синтеза и типом получаемых активных центров, их структурой, составом и свойствами:

1.1. Для серии цеолитов MFI с модифицированной внешней поверхностью кристаллов установлены механизмы дезактивации тетраэтоксисиланом, щавелевой и лимонной кислотами, а также механизм наращивания силикалитной оболочки в процессе гидротермального синтеза. Показано, что наращивание силикалитной оболочки позволяет наиболее эффективно снизить концентрацию бренstedовских кислотных центров на внешней поверхности кристаллов (до 90%).

1.2. Для серии цеолитов Y изучено влияние темплата (гидроксида тетраметиламмония) и аморфных затравок на размер и морфологию кристаллов. Установлено, что в присутствии аморфных затравок кристаллизация протекает по твердофазному механизму. Определены условия получения цеолитов Y с размером кристаллов от 50 до 2000 нм. Показано, что с уменьшением размера кристалла увеличивается эффективность деалюминирования и ионного обмена, что позволяет более тонко контролировать плотность кислотных и основных центров.

1.3. Для серии цеолитов Nb-BEA установлены механизмы встраивания Nb в структуру цеолита в ходе гидротермального синтеза и постсинтетического модифицирования. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО зафиксировано образование бренstedовских кислотных центров и льюисовских кислотных центров двух типов. Показано, что концентрация структурных льюисовских центров растет с увеличением времени кристаллизации.

1.4. Для серии Pd-содержащих цеолитов Zr-BEA установлен механизм формирования открытых и закрытых Zr-содержащих центров в ходе гидротермальной кристаллизации. Обнаружено, что тип центров, их концентрация и локализация определяются временем кристаллизации и порядком смешения реагентов. Показано, что для получения высокодисперсных частиц палладия нанесение следует проводить в среде этанола.

1.5. Для серии Pt-содержащих цеолитов Sn-BEA установлен механизм формирования Sn-центров в ходе гидротермальной кристаллизации и постсинтетического модифицирования. Показано, что 1й способ дает более равномерное распределение Sn по кристаллу. Это приводит к более равномерному нанесению Pt и способствует более высокой дисперсности Pt/Sn-центров.

1.6. Для серии силикоалюмофосфатов SAPO-11 установлен механизм формирования Si-содержащих центров изолированного и островного типа. Обнаружено, что с увеличением времени кристаллизации растет вклад изолированных центров. Показано, что содержание островных и изолированных центров можно варьировать в широких пределах путем изменения соотношений Si/Al и ДПА/P₂O₅ в реакционной смеси.

1.7. Для серии мезопористых молекулярных сит типа SBA-15, модифицированных сульфидами молибдена установлено, что варьирование удельной поверхности носителя (SBA-15) способствует получению частиц сульфида молибдена разного размера. Для характеристики полученных материалов разработан новый метод, основанный на использовании изотопа ³³S для сульфидирования катализаторов и анализа продуктов обессеривания тиофена методом масс-спектрометрии.

1.8. Для серии гибридных молекулярных сит на основе V-, Ti- и Fe-содержащих (Al)MIL-53 предложен новый способ получения смешанных МОС, включающий 2 стадии: электрохимический синтез прекурсора и его кристаллизацию в парах растворителя. Определены условия кристаллизации Fe-, V- и Ti-содержащих (Al)MIL-53. Предложены механизмы формирования активных центров.

2. Изучены механизмы каталитического действия и механизмы деактивации активных центров молекулярно-ситовых катализаторов, полученных на первом этапе исследования:

2.1. Исследование олигомеризации бутенов на цеолитах со структурой MFI позволило установить механизм дезактивации этих катализаторов. Показано, что образование продуктов уплотнения, отвечающих за дезактивацию катализатора, идет на БКЦ внешней поверхности кристалла цеолита. Установлено, что наилучшие результаты дает модифицирование слоем инертного силикалита.

2.2. Для реакции **алкилирования анилина метанолом** установлено, что уменьшение размера кристаллов цеолита FAU(Y) способствует увеличению степени ионного обмена катионов натрия на катионы цезия и сопровождается значительным увеличением выхода продуктов N-алкилирования и существенным ростом стабильности работы катализаторов. Разработан высокоэффективный катализатор получения N-метиланилина, обеспечивающий селективность 98-100 мол. % и выход - 94 мол. %..

2.3. Предложен механизм дезактивации цеолитов Nb-BEA в ходе **синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида**. Установлено, что наиболее эффективными катализаторами синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида являются цеолиты Nb-BEA, полученные методом постсинтетического модифицирования.

2.4. На основании кинетического анализа **конверсии этанола в бутанол** на Pd-содержащем цеолите Zr-BEA установлены основные маршруты процесса. Показано, что этанол превращается в ацетальдегид, который в свою очередь вступает в реакцию конденсации с образованием кротонала, который далее гидрируется до бутанола.. Побочные реакции включают конверсию утанола в н-бутан и дегидратацию этанола в диэтиловый эфир. Установлено, что Zr-центры «закрытого» типа более селективны в конверсии этанола в бутанол, чем «открытые».

2.5. По данным ЯМР ^{13}C *in situ* предложен механизм активации пропана в процессе **дегидрирования пропана** на Pt-содержащих цеолитах Sn-BEA, полученных прямым гидротермальным синтезом и пост-синтетической обработкой. Показано, что метод гидротермального синтеза более перспективен для создания катализаторов дегидрирования. Разработан катализатор, обеспечивающий селективность по пропилену 97-99% при конверсии пропана 23-25% и имеющий повышенную устойчивость к дезактивации.

2.6. Методом спектроскопии ЯМР *in situ* установлено, что реакционноспособные поверхностные соединения, ответственные за образование олефинов в **конверсия метанола в олефины** принципиально отличаются на силикоалюмофосфатах SAPO-34 и SAPO-11. В случае SAPO-34 активными поверхностными интермедиатами являются алкилциклопентинильные катионы, в то время как на SAPO-11 как алкилциклопентинильные, так и алкилбензильные ионы. Это приводит значительно большему вкладу ароматических и высокомолекулярных продуктов на SAPO-11 по сравнению с SAPO-34.

2.7. Для реакции **гидрообессеривания тиофена** показано, что увеличение площади поверхности мезопористых материалов приводит к уменьшению размеров частиц нанесенного сульфида молибдена и сопровождается увеличением конверсии тиофена.

2.8. Установлено, что наиболее активными катализаторами эпексидирования октена являются МОС, содержащие ванадий. Железосодержащие образцы показали значительно меньшую селективность по эпексиду октена. Титаносодержащие МОС оказались неактивны в окислении октена.

По результатам работы опубликованы и приняты в печать 24 статьи в научных журналах, из которых 10 статей в научных изданиях, входящих в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR. Получены патенты РФ № 2640236 «Способ получения цеолита MFI», № 2649577 «Способ получения 2-этилгексенала». Результаты доложены на 12 научных конференциях (рис.3); сделано 32 доклада, из них 1 пленарный, 2 ключевые лекции, 1 приглашенная лекция и 12 устных докладов. По результатам проекта подготовлены и приняты к защите 2 диссертационные работы: Якимова Александра Вячеславовича «Синтез и физико-химические свойства оловосодержащих катализаторов на основе цеолита BEA» и Коца Павла Александровича «Закономерности синтеза и каталитического действия Zr-содержащих цеолитов BEA в альдольной конденсации». Информация о проекте представлена в сети Интернет: <http://www.chem.msu.ru/rus/lab/kinkat/contracts.html>.