

Грант Российского Научного Фонда № 14-23-00094

"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.

Аннотация проекта

Современная теория гетерогенного катализа рассматривает концепцию активных центров как основу для развития представлений о механизме действия катализаторов. Поэтому проблема направленного формирования активных центров катализаторов занимает центральное место в теории и практике гетерогенного катализа. Это обуславливает актуальность и научную значимость проекта, направленного на разработку методов прямого наблюдения за формированием активных центров твердых катализаторов непосредственно в ходе синтеза и установление механизмов образования и каталитического действия активных центров неорганических молекулярно-ситовых катализаторов, которые играют ключевую роль в процессах нефтеперерабатывающей промышленности, газо- и нефтехимии, а также органического синтеза.

Новизна запланированных исследований заключается в разработке совершенно нового подхода к исследованию механизма синтеза молекулярно-ситовых катализаторов, основанного на применении спектроскопии ЯМР ВМУ *in situ*. Этот метод позволит получить информацию об атомных ядрах системы и их перераспределении между реагентами и продуктами непосредственно в ходе синтеза, независимо от ее агрегатного состояния, ее гомогенности или гетерогенности. Прямое наблюдение за процессами, протекающими в ходе гидротермального синтеза, даст принципиально новую информацию о механизмах синтеза молекулярных сит и механизмах формирования их активных центров и позволит выйти на новый уровень понимания этих процессов.

Конкретные задачи проекта включают:

- 1) разработку общих принципов и конкретных методических подходов метода ЯМР ВМУ *in situ* для исследования механизмов гидротермального синтеза и пост-синтетического модифицирования молекулярно-ситовых катализаторов;
- 2) установление механизмов формирования бренстедовских и льюисовских кислотных центров, основных и окислительных центров в ходе синтеза ряда базовых молекулярно-ситовых катализаторов;

3) установление механизмов каталитического действия активных центров молекулярно-ситовых катализаторов наиболее важных процессов, включающих дегидратацию, конденсацию, алкилирование, олигомеризацию и крекинг углеводородов и спиртов;

4) поиск рациональных путей усовершенствования молекулярно-ситовых катализаторов и разработку способов направленного регулирования их свойств в ходе синтеза. В качестве объектов исследования в программу включены катализаторы на основе Al-, Sn-, Zr-, Ti- и V содержащих цеолитов MFI и BEA, мезопористых материалов MCM-41, микро мезорористых материалов, сочетающих преимущества цеолитов и мезопористых материалов, а также силикоалюмофосфатов со структурой CHA и AEI.

Достижимость решения поставленной задачи и возможность получения запланированных результатов обусловлены тем, что коллектив лаборатории представляет собой эффективную сплоченную команду, которая сочетает многолетний опыт работы в области молекулярно-ситового катализа опытных сотрудников, знания, амбициозность и целеустремленность молодых ученых, стремление к познанию, обучению, энтузиазм и желание работать аспирантов и студентов.

Для реализации проекта в рамках лаборатории созданы 6 научных групп, которые отвечают за определенные части программы.

Группа синтеза молекулярно-ситовых катализаторов	
Куратор: к.х.н., с.н.с. Князева Е.Е.	<ul style="list-style-type: none"> • к.х.н., с.н.с. Федосов Д.А. • к.х.н., н.с. Добрякова И. В. • к.х.н., м.н.с. Маерле А. А. • асп. Бок Т. О. • студ. Воробьева Е. А. • студ. Кравченко Д.Е.
Группа катализа на кислотах Льюиса	
Куратор: д.х.н., проф. Иванова И.И.	<ul style="list-style-type: none"> • к.х.н., доц. Кубасов А. А. • к.х.н., м.н.с. Сушкевич В. Л. • асп. Никитина М. А. • асп. Пантелеев М. А. • асп. Коц П.А.
Группа катализа на кислотах Бренстеда	
Куратор: к.х.н., с.н.с. Попов А.Г.;	<ul style="list-style-type: none"> • к.х.н., с.н.с. Смирнов А. В. • к.х.н., доц. Китаев Л. Е. • к.х.н., с.н.с. Коннов С. В. • к.х.н., м.н.с. Шуткина О.В. • асп. Коложвари Б. А.

	<ul style="list-style-type: none"> • асп. Павлов В. С. • студ. Ефимов А.В.
Группа катализа на окислительно-восстановительных системах	
Куратор: д.х.н., проф. Романовский Б.В.	<ul style="list-style-type: none"> • к.х.н., с.н.с. Рамбиди И.Ф. • к.х.н., м.н.с. Родионова Л. И. • асп. Тябликов И. А. • студ. Мингазова Р.Р.
Группа катализа на основных системах	
Куратор: к.х.н., с.н.с. Пономарева О.А.	<ul style="list-style-type: none"> • к.х.н., с.н.с. Атякшева Л.Ф. • м.н.с. Белова М. В. • м.н.с. Солопов Б. А. • студ. Мальцева А. А.
Группа ЯМР спектроскопии <i>in situ</i>	
Куратор: к.х.н., с.н.с. Колягин Ю.А.	<ul style="list-style-type: none"> • к.х.н., доц. Веселова М.Н. • асс. Касьянов И. А. • асп., м.н.с. Иванов А. О. • асп. Якимов А. В.

Отчет за первый год выполнения проекта

На первом этапе выполнения проекта основные усилия коллектива лаборатории были направлены на:

- отработку методик приготовления молекулярно-ситовых катализаторов с брэнстедовскими кислотными центрами, льюисовскими кислотными центрами, основными центрами и окислительно-восстановительными центрами;
- исследование физико-химических и каталитических свойств полученных материалов методами РФА, низкотемпературной адсорбции N₂, элементного анализа, СЭМ, ПЭМ, ТГА, УФС, ИКС, ТПД NH₃ и CO₂ и ЯМР твёрдого тела и др.;
- разработку подходов *ex situ* и *in situ* для исследования механизмов формирования активных центров.

На основе анализа литературных данных, опыта исполнителей проекта и проведенных экспериментов был осуществлен выбор методик и параметров синтеза для получения модельных серий катализаторов. Получены 10 серий катализаторов с различной природой центров, в которых варьируется плотность центров, их структура и локализация:

- 1) цеолиты BEA с разной концентрацией бренstedовских кислотных центров;
- 2) силикоалюмофосфаты SAPO-34 (CHA), SAPO-18 (AEI) и SAPO-34/18 (CHA/AEI) с различной структурой бренstedовских кислотных центров;
- 3) цеолиты MFI с различным распределением бренstedовских кислотных центров по объему цеолитного кристалла;
- 4) микро-мезопористые катализаторы с различным вкладом бренstedовских и льюисовских кислотных центров;
- 5) цирконийсодержащие цеолиты BEA с различной плотностью льюисовских кислотных центров;
- 6) оловосодержащие цеолиты BEA с различной локализацией льюисовских центров по объему цеолитного кристалла;
- 7) цезийсодержащие цеолиты FAU(Y) с различными типами основных центров;
- 8) Cs- и Mg-содержащие основные материалы с различной текстурой;
- 9) титансодержащие цеолиты MFI с различным типом окислительных центров;
- 10) ванадийсодержащие цеолиты MFI с различной плотностью окислительных центров.

Все полученные материалы были охарактеризованы с помощью физико-химических методов, определена их структура, текстура, морфология, а также локальная структура активных центров, их количество, сила и локализация в кристалле.

Стратегия и методики проведения исследований с использованием подхода *ex situ* были отработаны на серии микро-мезопористых материалов, полученных методом рекристаллизации цеолита MOR. Отбор промежуточных продуктов проводили в ходе каждой из стадий синтеза, включающих обработку исходного цеолита раствором щелочи, добавление темплата бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), гидротермальную обработку реакционной смеси в автоклаве и повторную гидротермальную обработку после регулирования pH реакционной смеси. Промежуточные продукты исследовали комплексом физико-химических методов. За изменениями в структуре, морфологии и пористости наблюдали методами РФА, СЭМ, ПЭМ и низкотемпературной адсорбции азота. Информацию о составе и локальной структуре атомов получали методами химического и элементного анализа, а также методами термогравиметрии и спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{23}Na , ^{27}Al и ^{29}Si . За формированием кислотных центров следили методами ТПД NH_3 , а также ИКС адсорбированных молекул зондов.

На основе проведенного комплексного исследования был предложен механизм ступенчатой рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы. Установлено, что рекристаллизация в щелочной среде в присутствии бромид цетилтриметиламмония

включает 4 стадии: 1) разрушение Si-O-Si связей цеолита под воздействием щелочи и ионный обмен протонов на катионы натрия, сопровождающиеся образованием мезопор между кристаллитами и внутри кристаллитов цеолита; 2) ионный обмен катионов натрия на катионы цетилтриметиламмония и образование мицелл на поверхности и внутри кристаллитов; 3) конденсация кремнийкислородных фрагментов, образующихся в ходе десилилирования вокруг мицелл; 4) образование мезопористой фазы внутри и на поверхности кристаллитов. Показано, что степень рекристаллизации цеолита определяется концентрацией щелочи в реакционной смеси. Путем регулирования степени рекристаллизации можно получить 3 типа микро-мезопористых материалов: 1) мезопористые цеолиты; 2) микро-мезопористые нанокомпозиты; 3) мезопористые материалы с цеолитными фрагментами в стенках мезопор. Первый тип материалов содержит в основном брэнстедовские кислотные центры. По мере увеличения степени рекристаллизации концентрация брэнстедовских центров снижается и увеличивается вклад центров Льюиса, которые локализованы в мезопористой фазе. В материалах 3-го типа содержатся, в основном, L-центры.

Стратегия и методики проведения исследований с использованием подхода ЯМР ВМУ *in situ* были отработаны на серии цеолитов Sn-BEA. В ходе экспериментов были апробированы методики синтеза образцов в микроколичествах, необходимых для проведения экспериментов в автоклавных ЯМР-ячейках, разработанных авторами проекта. Была проведена настройка и тестирование оборудования для *in situ* экспериментов, определены основные импульсные последовательности и их параметры для различных ядер; установлены поправочные температурные коэффициенты; проведена оптимизация методик с целью снижения времени накопления спектров и увеличения временного разрешения экспериментов *in situ*. Для экспериментов ЯМР ВМУ на ядрах ^{119}Sn разработанная методика позволила увеличить временное разрешение более чем в 100 раз. Кроме того, для увеличения чувствительности спектральных измерений были отработаны методики получения соединений обогащённых изотопами ^{29}Si и ^{119}Sn .

Тестовые эксперименты ЯМР ВМУ *in situ* по изучению гидротермального синтеза Sn-BEA проводили при 140°C на ядрах ^1H , ^{29}Si и ^{119}Sn ; спектры регистрировали каждые 4 часа; длительность экспериментов составляла 100-160 часов. Полученные результаты показали, что использование подхода ЯМР ВМУ *in situ* даёт уникальную информацию о динамике различных атомных ядер, составляющих остов реагентов, продуктов и интермедиатов, непосредственно в ходе гидротермального синтеза. Обнаружено, что спектральные данные на ядрах ^1H позволяют отслеживать изменение pH среды (по

изменению химического сдвига сигнала от протонов воды), а также кинетику превращения органических темплатов. Спектральные данные на ядрах ^{29}Si дают информацию о формировании цеолитного каркаса материала и об образовании промежуточных нестабильных фаз, включая образование протоцеолитных фрагментов. Спектры ЯМР ^{29}Si HPDEC позволяют отслеживать мобильные и неструктурированные кремнийсодержащие фрагменты, в то время как методика ^{29}Si CPMAS даёт информацию об атомах кремния в твердых образованиях. Спектроскопия ЯМР ВМУ на ядрах ^{119}Sn позволила получить детальную информацию о формировании активных центров; было зафиксировано образование 2х типов центров и определена кинетика их взаимного превращения. Таким образом, полученные спектральные данные позволили определить основные стадии процессов, кинетические закономерности каждой стадии, идентифицировать промежуточные стабильные и нестабильные продукты, образующиеся в ходе синтеза и проследить за формированием активных центров.

Сопоставление результатов экспериментов ЯМР ВМУ *in situ* с результатами исследований *ex situ*, проведенное для серии цеолита Sn-BEA, указало на хорошее соответствие кинетических параметров реакции в условиях *ex situ* и *in situ* исследований. Кроме того, анализ конечных продуктов методами ИКС и СЭМ показал полную идентичность структуры и морфологии конечных материалов.

Таким образом, полученные данные указывают на возможность совмещения информации, полученной с помощью двух подходов. Достоинством подхода «*ex-situ*» является возможность применения всего арсенала существующих современных физико-химических методов, а, следовательно, получения более полной информации о структуре и свойствах стабильных промежуточных продуктов. Достоинства нового подхода связаны с возможностью проследить за динамикой ядер непосредственно в ходе синтеза и получить дополнительную информацию о нестабильных промежуточных продуктах. Сочетание этих двух подходов позволит получить наиболее полную картину о механизме синтеза молекулярно-ситовых материалов и формировании их активных центров.

В результате: все запланированные на год работы выполнены и составлен подробный и четкий план реализации второго этапа проекта, направленного на установление механизмов формирования активных центров модельных серий молекулярно-ситовых катализаторов с помощью подходов *ex situ* и *in situ*.

Результаты работы опубликованы в статье «Towards understanding of the mechanism of stepwise zeolite recrystallization into micro/mesoporous materials» в журнале *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2, 16978–16988. Приняты в печать глава «Design and catalytic implementation of hierarchical micro-mesoporous materials obtained by surfactant-mediated zeolite recrystallization» в книге *Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications*, ISBN 978-3-527-33574-9 и статья «Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза» в журнале «Кинетика и катализ». Подана заявка на патент. Результаты доложены на 7 конференциях; сделано 14 докладов, из которых 2 пленарные лекции и 1 ключевая.