

**Грант РФФИ № 20-13-00203 «Новые подходы к определению структуры и локализации активных центров в цеолитных катализаторах методом спектроскопии ЯМР твердого тела», 2023-2024 гг
№ ЦИТИС АААА-А20-120062690091-6**

АННОТАЦИЯ

выполнения проекта за 2023 г.

В 2023 году в соответствии с планом исследований были выполнены следующие работы:

В ходе выполнения проекта в 2023 году были проведены следующие работы:

- на основании двухмерных гетероядерных корреляционных спектров ЯМР в системе Sn-O-Si-O-Si проведены квантово-химические расчеты и сделано отнесение сигналов Sn в спектрах ЯМР к индивидуальным T-позициям в структуре цеолита Sn-BEA;
- синтезирован дейтерированный цеолит Al-BEA с обогащением изотопом ^{29}Si на 40% методом гидротермальной кристаллизации во фторидной среде;
- адаптированы синтетические методики получения цеолитных материалов Sn-BEA и Al-BEA парофазной и гидротермальной кристаллизацией во фторидной и щелочной средах.
- проведено физико-химическое исследование полученных образцов: кристаллическую структуру синтезированных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа, химический состав - методом рентгенофлуоресцентного анализа, пористые характеристики – методом низкотемпературной адсорбции азота, морфологию – методом сканирующей электронной микроскопии, кислотных свойств – методом термопрограммируемой десорбции аммиака, тип кислотных центров (открытые или закрытые) – методом ВМУ ЯМР на ядрах ^{119}Sn , подтверждение степени дейтерообмена – методом ЯМР ВМУ на ядрах ^1H ;
- подобраны условия каталитического тестирования цеолитов Al-BEA в реакции диспропорционирования толуола;
- подобраны условия каталитического тестирования цеолитов Al-BEA в реакции трансалкилирования диизопропилбензола и бензола;
- подобраны условия тестирования цеолитов Sn-BEA в реакции превращения диоксиацетона в метиллактат;
- подобраны и оптимизированы условия адсорбции лизоцима на Al-BEA.

В ходе выполнения проекта в 2023 г. были получены следующие результаты:

- На основании проведенных квантово-химических расчетов скорректировано отнесение химических сдвигов в спектрах ЯМР ВМУ на ядрах ^{119}Sn с целью отнесения сигналов олова к конкретным кристаллографическим T-позициям в структуре цеолита Sn-BEA. Сигнал от атомов олова с $\delta = -420.3$ м.д. соответствует позициям T3+T4+T8, сигнал с $\delta = -424,5$ м.д. соответствует позиции T9, с $\delta = -435,4$ м.д. – позиции T5, с $\delta = -436,8$ м.д.– позиции T6, с $\delta = -443,4$ м.д. – позиции T1, с $\delta = -447$ м.д. – позиции T2. Сигнал от позиции T7 ($\delta = -418.7$ м.д.), наименее заселённой при всех рассмотренных методах расчёта, отнесён как ненаблюдаемый.
- Разработаны синтетические методики получения цеолитных материалов Sn-BEA и Al-BEA парофазной кристаллизацией во фторидной и щелочной средах. Определено время полной кристаллизации цеолитов. Показано, что при изменении среды проведения синтеза меняется размер кристаллов и количество кислотных центров цеолитов Al-BEA. Образцы, синтезированные во фторидной среде, характеризуются большим количеством кислотных центров по сравнению с цеолитами, синтезированными в щелочной среде.

- Разработаны синтетические методики получения цеолитных материалов Sn-BEA и Al-BEA гидротермальной кристаллизацией во фторидной и щелочной средах. Показано, что гидротермальная кристаллизация во фторидной среде в случае Al-BEA и Sn-BEA сильно увеличивает время синтеза в отличие от парофазной. Цеолиты Al-BEA, полученные методом гидротермальной кристаллизации в щелочной среде обладают меньшим количеством кислотных центров, чем полученные во фторидной среде. Sn-BEA, синтезированный во фторидной среде методом парофазной кристаллизации, имеет большее общее количество кислотных центров, чем полученный ГТК, однако количество открытых центров в нем в 2 раза меньше, чем у образца, полученного парофазной кристаллизацией.
- Получен цеолит Al-BEA с 40% степенью обогащения нуклеотидом ^{29}Si гидротермальной кристаллизацией во фторидной среде с полным обменом атомов ^1H на ^2D .
- Определены физико-химические свойства полученных образцов.
- Выбраны условия тестирования каталитических свойств Al-BEA в диспропорционировании толуола, трансалкилировании диизопропилбензола и бензола и Sn-BEA - в реакции превращения дигидроксиацетона в метиллактат.
- Выбраны условия адсорбции лизоцима на Al-BEA.

Публикации по проекту в 2023 г.

1. Atyaksheva L.F., Artamonva V.A., Kolozhvari B. A., Kostyukov I.A., Fedosov D. A. /Adsorption of Lysozyme and Albumin on the Surface of BEA Zeolite //Petroleum Chemistry 2023. V. 63. №7. P.798-804. <https://doi.org/10.1134/S096554412306004X>
2. O. A. Ponomareva, I. V. Dobryakova, I. A. Kostyukov, E. D. Kuskova, A. L. Grachev, T. A. Ryabchun, T. M. Roshchina, and I. I. Ivanova. Butadiene synthesis from formaldehyde and propylene on mesoporous metal phosphates // Petroleum Chemistry. 2023. V. 63. № 7. P. 769-777. <https://doi.org/10.1134/S0965544123030088>