

**Грант РФФ № 24-13-00103 «Парофазная кристаллизация молекулярных сит в отсутствии свободной воды: от понимания механизма кристаллизации к новой экологически чистой безотходной технологии синтеза цеолитных катализаторов», 2024-2027 гг,
руководитель дхн гнс Иванова И.И.**

АННОТАЦИЯ

выполнения проекта за 2024 г.

В соответствии с планом работы в ходе первого года реализации проекта основные усилия участников проекта были направлены на:

1. Отработку методик исследования механизмов парофазной кристаллизации с помощью подходов *in situ* и *ex situ*. Изучение механизмов парофазной кристаллизации высококремнистых цеолитов типа пентасила в щелочной среде и цеолитных металлосиликатов во фторидной среде.
2. Разработку и оптимизацию методик парофазной кристаллизации цеолитов MFI, MEL, BEA в щелочной среде, а также Ti-, Zr- и Sn-содержащих цеолитных металлосиликатов BEA и MFI во фторидной среде.
3. Выбор методик для определения физико-химических свойств полученных серий молекулярных сит. Исследование их структуры, текстуры, морфологии, изучение их активных центров. Определение влияния параметров синтеза на фазовую чистоту продукта, морфологию кристаллов и состав активных центров.
4. Отработку методик проведения каталитических экспериментов по олигомеризации бутан-бутиленовой фракции, каталитическому крекингу циклогексана, гидроконверсии гексадекана, диспропорционированию толуола, алкилированию бензола пропиленом, эпоксидированию пропилена, синтезу капролактона из циклогексанона и гидроконверсии углекислого газа. Проведение каталитических испытаний полученных цеолитных молекулярных сит.

В результате работы были достигнуты следующие конкретные научные результаты:

- 1) Проведены *ex situ* и *in situ* ЯМР ВМУ исследования механизмов парофазного синтеза синтеза цеолитов MFI, MEL, BEA в щелочной среде, а также Ti-, Zr- и Sn-содержащих цеолитных металлосиликатов BEA и MFI во фторидной среде. Получены кинетические данные, включающие результаты по изменению структуры, морфологии, пористости промежуточных продуктов, а также кинетические зависимости выхода твердой фазы и химического состава промежуточных и конечных продуктов кристаллизации цеолитов.

2) Установлены механизмы парофазной кристаллизации высококремнистых цеолитов типа пентасила в щелочной среде. Показано, что на стадии приготовления реакционной смеси формируется твердый аморфный гидрогель, включающий окклюдированные катионы темплата. В ходе нагревания происходит твердофазная реорганизация гидрогеля: катионы мигрируют, образуют кластеры и $R^+/AlSi$ прекурсоры кристаллизации, которые в последствии превращаются в зародыши кристаллизации. Рост кристаллов также происходит посредством твердофазной реорганизации.

3) Предложены механизмы парофазной кристаллизации цеолитных металлосиликатов Sn-BEA, Zr-BEA и Ti-MFI во фторидной среде. Установлено, что на начальных стадиях процесса образуются комплексы типа $R^+/Si[O]_4F$, которые инициируют образование зародышей кристаллизации. Процесс зародышеобразования проходит быстро, практически без индукционного периода. Дальнейшие преобразования происходят путем агрегации и уплотнения зародышесодержащих первичных структур.

4) На основе данных о механизме парофазной кристаллизации предложены и отработаны методики, и установлены параметры парофазной кристаллизации цеолитов типа пентасил в щелочной среде и цеолитных металлосиликатов во фторидной среде. По этим методикам синтезированы серии цеолитов MFI, MEL, BEA и Ti-, Zr- и Sn-содержащих цеолитных металлосиликатов со структурой BEA и MFI с разным составом, морфологией и пористостью.

5) Определена стратегия и отработаны методики проведения физико-химических исследований. Получены физико-химические характеристики синтезированных серий молекулярных сит. Установлены основные параметры синтеза, определяющие фазовую чистоту продукта, морфологию кристаллов и состав активных центров. Показано, что основным параметром, определяющим фазовую чистоту цеолитов является соотношение исходных реагентов в РС, которое должно быть оптимальным для каждого структурного типа. Размер и морфология кристаллов определяется целым рядом параметров: влажностью прекурсора (MFI, MEL, Zr-BEA), соотношением Na_2O/SiO_2 (MFI, BEA), наличием низкотемпературной стадии (MEL, Sn-BEA). Для цеолитов MFI, MEL, BEA основным параметром, определяющим количество и тип активных центров, является отношение SiO_2/Al_2O_3 в РС. Для металлосодержащих цеолитов встраиваемость металла в структуру и тип активных центров зависит от источника кремния и времени кристаллизации.

6) Определена стратегия и отработаны методики каталитических исследований. Проведены каталитические испытания синтезированных серий молекулярных сит, которые показали:

- в процессах олигомеризации бутан-бутиленовой фракции, каталитического крекинга н-додекана, гидроконверсии гексадекана, диспропорционирования толуола и гидроконверсии углекислого газа. образцы цеолита MFI, синтезированные методом ПФК, не уступают по своим каталитическим свойствам коммерчески доступным образцам цеолита MFI, полученным гидротермальным методом;
- цеолит MFI проявляет большую устойчивость к дезактивации по сравнению с цеолитом MEL в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции;
- в процессе алкилировании бензола пропиленом нанокристаллические и иерархические цеолиты BEA, полученные парофазным способом, значительно превосходят коммерчески доступные цеолиты BEA по каталитической активности и стабильности работы во времени;
- в процессах эпоксилирования пропилена и синтеза капролактон из циклогексанона каталитическая активность цеолитных металлосилов определяет концентрацией металла, встроенного в структуру цеолита.

7) Установлены закономерности влияния параметров синтеза на их физико-химические, каталитические свойства. Показано, что для цеолитов MFI, MEL и BEA ключевыми физико-химическими характеристиками, определяющими их высокую эффективность в изученных процессах, являются малый размер кристаллов 100-300 нм, наличие транспортных мезо- и макропор, а также оптимальная концентрация и локализация кислотных центров. Для металлосиликатов Zr-BEA, Sn-BEA и Ti-MFI основным параметром, определяющим их каталитическую активность, является встраиваемость металла в структуру цеолита и отсутствие внеструктурных центров. Определены параметры парофазного синтеза, позволяющие получать цеолиты MFI, MEL и BEA с малым размером кристаллов, иерархической пористой структурой и оптимальной концентрацией и локализация кислотных центров для каждой из изученных реакций. Найдены условия парофазного синтеза, обеспечивающие максимальную встраиваемость Zr, Sn и Ti в структуру цеолитов BEA и MFI.

8) Выбраны перспективные кандидаты для приготовления высокоэффективных катализаторов для изученных процессов, предложены методики их синтеза.

В результате все запланированные на год работы выполнены. Подготовлены и отправлены в печать 4 научные статьи. Результаты работы доложены на 1 конференции: сделано 8 докладов.

Публикации по проекту в 2024 г.

1. G. K. Ivanov, A. A. Maerle, D. O. Bachurina, I. V. Dobryakova, I. I. Ivanova. Catalytic activity of tandem catalysts based on ZnGa₂O₄ and MFI zeolite in CO₂ hydrogenation // Petroleum Chemistry. 2024. V. 64. DOI:10.1134/S0965544124060070
2. O. A. Ponomareva, E. P. Andriako, A. P. Dubtsova, N. K. Vdovchenko, V. A. Vorobkalo, I. V. Dobryakova, L. I. Rodionova, O. V. Shutkina, and I. I. Ivanova. Effects of Synthesis Method on the Physicochemical Properties and Catalytic Activity of BEA Zeolite in Toluene Disproportionation // Petroleum Chemistry. 2024. V. 64. DOI: 10.1134/S096554412406001X
3. D. O. Bachurina, A. S. Giliuztdinova, O. V. Potapenko, and I. I. Ivanova. Catalytic Cracking of n-Dodecane over P-Modified MFI Zeolites Synthesized by Steam-Assisted Conversion: Effect of SiO₂/Al₂O₃ Ratio // Petroleum Chemistry. 2024. DOI: 10.1134/S0965544124060203
4. Vorobkalo V.A., Popov A.G., Efimov A.V., Bachurina D.O., Nikiforov A.I., Ivanova I.I. Physical-chemical and catalytic properties of MEL and MFI zeolites obtained by steam-assisted crystallization// Petroleum Chemistry. 2024.
5. Воробкало В.А., Иванова И.И. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА MEL, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. 10-я Всероссийская цеолитная конференция. Москва 24-27 июня 2024 года. Тезисы докладов
6. Дубцова А.П., Андриако Е.П., Добрякова И.В., Иванова И.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ZR-СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА BEA, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. 10-я Всероссийская цеолитная конференция. Москва 24-27 июня 2024 года. Тезисы докладов.
7. Куликова П.С., Воробкало В.А., Иванова И.И. ПАРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТА SAPO-11 И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССЕ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАДЕКАНА. 10-я Всероссийская цеолитная конференция. Москва 24-27 июня 2024 года. Тезисы докладов.
8. Вдовченко Н.К., Андриако Е.П., Иванова И.И. ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА СТРУКТУРЫ BEA. 10-я Всероссийская цеолитная конференция. Москва 24-27 июня 2024 года. Тезисы докладов.
9. Маерле А.А., Головкин А.А., Шуткина О.В., Родионова Л.И., Иванова И.И. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПАРОФАЗНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТИТАНОСИЛИКАЛИТА. 10-я Всероссийская цеолитная конференция. Москва 24-27 июня 2024 года. Тезисы докладов.

10. Иванов Г.К., Грачев А.Л., Маерле А.А., Иванова И.И. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТАНДЕМНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $ZnGa_2O_4$ И ЦЕОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ MFI В ГИДРИРОВАНИИ CO_2 . 10-я Всероссийская цеолитная конференция. Москва 24-27 июня 2024 года. Тезисы докладов.
11. Иванова М.А., Пономарев А.Б., Смирнов А.В., Шостаковский М.В. CuPt/MFI КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА. 10-я Всероссийская цеолитная конференция. Москва 24-27 июня 2024 года. Тезисы докладов.
12. Сергиенко А.В., Пономарев А.Б., Попов А.Г., Смирнов А.В. СОСТОЯНИЕ МЕДИ В ЦЕОЛИТЕ ТИПА МОРДЕНИТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ. 10-я Всероссийская цеолитная конференция. Москва 24-27 июня 2024 года. Тезисы докладов.