

Грант РФФ №24-23-00218 от 29.12.23 г.
**«Создание новых цеолитных катализаторов каскадных процессов
превращения возобновляемого сырья в ценные органические
продукты»,**
руководитель кхн, нс Бараков Р.Ю.
2024-2025 гг

АННОТАЦИЯ
выполнения проекта за 2024 г.

Проект направлен на решение важной научной проблемы, связанной с разработкой высокоэффективных и селективных цеолитных катализаторов каскадных процессов превращения глюкозы в γ -валеролактон, который может быть использованы для получения добавок к биотопливу. Были разработаны методики получения Al-, Zr- и Sn-содержащих цеолитов BEA и их иерархических аналогов. Иерархические цеолиты Al-BEA с наиболее однородными мезопорами и большой внешней удельной поверхностью были получены путем гидротермальной обработки высококонцентрированных реакционных смесей, для которых мольное отношение H_2O/Si составляет 5,5. В этих смесях образуется большое количество цеолитных зародышей, затем происходит их дальнейшая кристаллизация и агломерация с образованием плотной упаковки из нанокристаллитов со средним размером 15 нм. Иерархические Zr-BEA и Sn-BEA получали методом постсинтетического модифицирования, который основан на введении циркония в силанольные гнезда цеолитов, образующиеся при dealюминировании иерархического Al-BEA кислотной обработкой при температуре 80 °С. Образцы Zr-Al-BEA и Sn-Al-BEA были получены путем частичного dealюминирования исходного коммерческого цеолита и последующего введения циркония или олова методом пропитки.

Иерархические цеолиты Zr-BEA демонстрируют высокую каталитическую активность и селективность в реакции получения γ -валеролактона из леволиновой кислоты при 115 °С и атмосферном давлении. Катализатор с наибольшей концентрацией сильных кислотных центров Льюиса и умеренной концентрацией кислотных центров Бренстеда Zr-OH обеспечивает высокую начальную скорость образования γ -валеролактона и позволяет получить этот лактон с 98 % выходом после 24 ч реакции. Цеолит Zr-Al-BEA содержит бренстедовские кислотные центры, связанные с присутствием алюминия, и циркониевые льюисовские центры, которые способствуют протеканию отдельных стадий каскадного процесса превращения глюкозы в γ -валеролактон. В присутствии этого бифункционального катализатора достигается 11 % выход лактона из глюкозы после 24 ч реакции при температуре 160 °С.

Катионзамещенные Na,H-, Mg,H-, Ca,H-формы цеолита BEA, полученные методом ионного обмена, содержат 1,1 – 1,3 % масс соответствующего катиона. Введение катионов в цеолит приводит к увеличению концентрации кислотных центров Льюиса и уменьшению концентрации кислотных центров Бренстеда. В присутствии Mg,H-BEA достигается наибольший суммарный выход продуктов альдольной конденсации 5-гидроксиметилфурфурола и метилизобутилкетона, который составляет 19 % после 24 ч реакции при 160 °С.

