

**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>

АННОТАЦИЯ

выполнения проекта за 2024 г.

В ходе выполнения проекта в 2024 году были проведены следующие работы:

- для дейтерированного цеолита Al-BEA с содержанием изотопа ^{29}Si (40%) зарегистрированы, обработаны и расшифрованы двумерные гетероядерные корреляционные спектры ЯМР ВМУ высокого разрешения с использованием импульсной методики 2D ^{27}Al - ^{29}Si - ^{29}Si SQ(D-INEPT)-SQ(postC7)-CPMG/MAS;
- проведены квантово-химические расчеты на основании спектров высокого разрешения ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al для отнесения химических сдвигов в спектрах к индивидуальным кристаллографическим T-позициям в структуре цеолита Al-BEA;
- синтезированы образцы Al-BEA методом межцеолитных превращений из цеолита структурного типа FAU;
- получены цеолиты Al-BEA методом постсинтетического десилилирования обработкой раствором гидроксида натрия;
- синтезированы цеолитные материалы Sn-BEA методом двухстадийного постсинтетического модифицирования, включающего стадию деалюминирования Al-BEA концентрированной азотной кислотой и последующее введение олова путем пропитки или перемешивания в ступке с источником олова;
- проведено физико-химическое исследование полученных образцов: кристаллическую структуру изучали методом рентгенофазового анализа, химический состав - методом рентгенофлуоресцентного анализа, пористые характеристики - методом низкотемпературной адсорбции азота, морфологию - методом сканирующей электронной микроскопии, кислотные свойства - методом термопрограммированной десорбции аммиака. Также образцы были исследованы методом ЯМР ВМУ на ядрах ^1H , ^{29}Si , ^{27}Al с целью установления их локальной структуры и состава;
- проведено тестирование Al-BEA, полученных гидротермальной и парофазной кристаллизацией во фторидной и щелочной средах, а также полученных методами десилилирования и межцеолитных превращений, в реакциях алкилирования бензола пропиленом, диспропорционирования толуола, трансалкилирования м-диизопропилбензола и бензола;
- исследована адсорбция лизоцима на синтезированных и десилилированных цеолитах Al-BEA;
- протестированы цеолиты Sn-BEA, полученные гидротермальной кристаллизацией и постсинтетическим модифицированием, в реакции Меервейна-Понндорфа-Верлея

восстановления циклогексанона в циклогексанол и в превращении дигидроксиацетона в метиллактат.

В ходе выполнения проекта в 2024 г. были получены следующие результаты.

- Были получены двумерные гетероядерные корреляционные спектры высокого разрешения с использованием импульсной методики 2D ^{27}Al - ^{29}Si - ^{29}Si SQ(D-INEPT)–SQ(postC7)-CPMG/MAS для дейтерированного образца цеолита Al-BEA с большим содержанием изотопа ^{29}Si (40%) и соотношением Si/Al=50. По кросс-сигналам идентифицированы 4 среза ^{29}Si первого и второго окружений атомов алюминия в структуре цеолита. Показано, что срезы всё ещё обладают низким соотношением сигнал-шум, что не позволяет однозначно выделить в них все индивидуальные сигналы ^{29}Si .
- На основании квантово-химических расчетов было сделано отнесение химических сдвигов в спектрах высокого разрешения ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al к индивидуальным кристаллографическим T-позициям в структуре цеолита Al-BEA. При анализе T-позиций атомов Al цеолита структурного типа BEA найденные экспериментальные сигналы при ~ 53.5, 54.9, 55.8, 56.5, 57.5, 58.7 и 60.2 м. д. по уточненным данным относятся к кристаллографическим позициям $T_{A7} + T_{B8} + T_{B9}$, $T_{B3} + T_{B7}$, $T_{A5} + T_{A6} + T_{B4} + T_{B5} + T_{B6}$, T_{A4} , $T_{A3} + T_{A9}$, $T_{A8} + T_{B2}$ и $T_{A1} + T_{A2} + T_{B1}$.
- Определены физико-химические свойства полученных образцов Al-BEA и Sn-BEA.
- Определены каталитические свойства серии синтезированных Al-BEA в реакциях алкилирования бензола пропиленом (АБП), диспропорционирования толуола (ДТ), трансалкилирования диизопропилбензола и бензола (ТДБ).
- Определена адсорбция лизоцима на синтезированных и десилилированных цеолитах Al-BEA.
- Проведено сравнение активности Sn-BEA в реакции восстановления циклогексанона в циклогексанол, а также в превращении дигидроксиацетона в метиллактат.
- Установлено, что активность образцов в синтезированной серии Al-BEA, полученных методами гидротермальной и парофазной кристаллизации в щелочной и фторидной средах, в процессах АБП, ДТ, ТДБ коррелирует с содержанием атомов алюминия, локализованных в T3 и T9 кристаллографических позициях структуры цеолита. Увеличение количества кислотных центров (КЦ) в Al-BEA и уменьшение размера кристаллов образцов приводят к росту их активности. Показано, что проведение синтеза в щелочной среде и увеличение содержания алюминия в образцах способствуют встраиванию алюминия в позиции T3+T9 каркаса цеолита.

- В Al-BEA, полученных методом межцеолитных превращений и десилилированием, варьирование количества воды и гидроксида натрия в реакционной смеси не приводят к изменению распределения алюминия по T-позициям структуры цеолита, а также к изменению размера кристаллов, их активность в исследованных процессах коррелирует с количеством кислотных центров в образцах. Кроме того, создание мезопор при десилилировании также приводит к увеличению конверсии в исследованных процессах за счет увеличения доступности активных центров.

- Установлено, что уменьшение размера кристаллов способствует увеличению адсорбции лизоцима, рост количества КЦ приводит к снижению констант скоростей обратимой и необратимой адсорбции.

- Установлено, что образцы Sn-BEA, содержащие максимальное количество сильных льюисовских кислотных центров, которые генерируются оловом, локализованным в позициях T3, T4, T8, T9 и T5, T6 каркаса цеолита (центры I и II групп соответственно) наиболее эффективны в реакциях восстановления циклогексанона в циклогексанол и превращения дигидроксиацетона в метиллактат. Наличие транспортных мезопор в образцах приводит к росту конверсии циклогексанона и дигидроксиацетона. Наиболее эффективны в изученных процессах Sn-BEA, полученные постсинтетическим модифицированием.

- Для синтеза высокоэффективных цеолитных катализаторов на основе цеолитов Al-BEA необходимо проводить синтез из реакционных смесей с большим содержанием алюминия методами ГТК или ПФК в щелочной среде.

- Высокоэффективные цеолитные катализаторы на основе цеолитов Sn-BEA предпочтительно синтезировать 1) методами ГТК и ПФК, при этом время кристаллизации должно соответствовать времени достижения 100% кристалличности на кинетической кривой кристаллизации, что позволяет получать образцы с максимальной локализацией олова в позициях T3, T4, T8, T9 и T5, T6 каркаса цеолита.

2) методом двухстадийного постсинтетического модифицирования, включающего стадию деалюминирования Al-BEA и последующее введение олова путем пропитки или перемешивания в ступке с источником олова.

Публикации по проекту в 2024 г.

1. Atyaksheva L.F., Dobryakova I.V., Enbaev Z.S., Roshchina T.M., Fedosov D.A. /Kinetic Relationships of the Adsorption of Lysozyme and Bovine Serum Albumin onto Zeolites of BEA and MFI Structural Types //Petroleum Chemistry 2024. V. 64. N 2. P. 290-296. DOI: 10.1134/S0965544124010110

2. I. A. Kostyukov, O. A. Ponomareva, Y. G. Kolyagin, M. I. Petz, O. V. Shutkina, T. O. Bok, and I. I. Ivanova. Effects of synthesis method on the localization of aluminum atoms and on catalytic performance of BEA zeolite in toluene disproportionation // *Petroleum Chemistry*. 2024. V. 64. №. 2. P. 202-209.
DOI: 10.1134/S0965544124010067
3. 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. P.
DOI: 10.1134/S096554412406001X
4. И. А. Костюков, Ю. Г. Колягин, А. А. Рыбаков, А. В. Ларин, И. И. Иванова. Идентификация сигналов индивидуальных кристаллографических Т-позиций структуры цеолита НВЕА в спектрах ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al // *Petroleum Chemistry*. принята в печать. 2024. VI. 64 (специальный выпуск Современные молекулярные сита. *Advanced Molecular Sieves*).
5. Атякшева Л.Ф., Воробкало В.А., Добрякова И.В. Адсорбция белков на поверхности цеолитов со структурой ВЕА // 10-я Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Тезисы докладов. Россия. Москва. 24-27 июня 2024. С 98-99.
6. Костюков И.А., Пономарёва О.А., Колягин Ю.Г., Пец М.И., Иванова И.И. «Влияние синтеза ВЕА на локализацию атомов алюминия и каталитические свойства в диспропорционировании толуола» // 10-я Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Тезисы докладов. Россия. Москва. 24-27 июня 2024. С. 92-93.