АННОТАЦИЯ
выполнения проекта за 2025 г.

Проект направлен на решение важной задачи, связанной с разработкой высокоэффективных и селективных цеолитных катализаторов каскадных процессов превращения глюкозы и 5-гидроксиметилфурфурола в γ-валеролактон и фурансодержащие кетоны, которые находят потенциальное применение в качестве добавок к топливу.

Изоморфно-замещенные Zr- и Sn-содержащие цеолиты BEA были получены путем частичного или полного деалюминирования иерархического цеолита Al-BEA и его пропитки этанольным раствором соли циркония или олова. Метод основан на удалении алюминия из структуры цеолита и образовании вакантных центров, в которые вводятся атомы металла при взаимодействии хлоридных групп источника циркония или олова с силанольными дефектами структуры цеолита. Наибольший выход γ-валеролактона из глюкозы, который составляет 14 % после 24 ч реакции при 170 °C, достигается в присутствии иерархического Zr-Al-BEA. Этот катализатор характеризуется оптимальным отношением концентраций кислотных центров Бренстеда и Льюиса, образованных цирконием, которое составляет 0,17. В присутствии иерархического Zr-BEA образуется преимущественно изопропиллактат, который является продуктом ретро-альдольной конденсации изомера глюкозы – фруктозы на цирконийсодержащих кислотных центрах Льюиса. При использовании иерархического Al-BEA образуется изопропиллевулинат, что связано с низкой активностью алюминийсодержащих кислотных центров Льюиса в реакции восстановления карбонильной группы этого сложного эфира.

Иерархические цеолиты BEA были впервые использованы в качестве катализаторов альдольной конденсации 5-гидроксиметилфурфурола и метилизобутилкетона с образованием линейного кетона – 1-(5-(гидроксиметил)фуран-2-ил)-5-метилгекс-1-ен-3-она. В присутствии иерархических Zr-BEA и Al-BEA конвертируется 89 % 5-гидроксиметилфурфурола при 180 °C после 24 ч реакции. Меньшее значение конверсии 5-гидроксиметилфурфурола для иерархического Sn-BEA связано с более слабыми Sn-содержащими кислотными центрами Льюиса по сравнению с Zr-содержащими образцами. В присутствии иерархического Zr-BEA достигается наиболее высокая селективность по линейному кетону, которая составляет 65 % при конверсии 5-гидроксиметилфурфурола 77 %. Селективность по этому продукту для Al- и Sn-содержащих цеолитов BEA составляет всего 19 – 26 %. Показано, что на сильных кислотных центрах Бренстеда образуются димерные продукты альдольной конденсации линейного кетона с метилизобутилкетоном. С участием оловосодержащих кислотных центров Льюиса проходит образования продуктов поликонденсации 5-гидроксиметилфурфурола.

Впервые проведено каскадное превращение глюкозы и метилизобутилкетона в дегидратированный альдоль – 1-(фуран-2-ил)-5-метилгекс-1-ен-3-он. В качестве катализатора был использован иерархический Zr-Al-BEA. Выход кетона при 180 °C составляет 51 % после 24 ч реакции. Каскадное превращение включает стадии изомеризации глюкозы во фруктозу, ретро-альдольного превращения фруктозы в фурфурол с отщеплением воды и муравьиной кислоты, альдольной конденсации фурфурола и метилизобутилкетона.