**Парофазная кристаллизация Sn-содержащего цеолита структурного типа BEA и его физико-химические и каталитические свойства в реакции получения ε‑капролактона**

***Ермаков И.А.,1 Андриако Е.П.1,2, Бараков Р.Ю. 1***

*Студент, 6 курс специалитета*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

### *2Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

*E-mail:* *ermakovivann@yandex.ru*

Оловосодержащий цеолит ВЕА (Sn-BEA) – материал со структурой цеолита ВЕА, в котором часть каркасообразующих атомов кремния изоморфно замещена на атомы олова, благодаря чему данный материал обладает мягкой льюисовской кислотностью.

Целью данной работы является получение материала Sn-BEA методом парофазной кристаллизации (ПФК), исследование механизма встраивания атомов олова в структуру BEA в процессе кристаллизации, а также изучение каталитических свойств образцов в реакции получения ε-капролактона. Мольное соотношение исходных реагентов в оксидах было следующим: 1 SiO2 : 0.008 SnO2 : 0.5 TEAOH : 0.5 NH4F : 4.5 H2O. Синтез проводили в 2 стадии: выдержка при 100 °С в течение 24 часов и при 180 °С в течение 0 − 204 часов.

Показано, что после 37-ми часов синтеза образуется высококристалличный фазовочистый цеолит со структурой BEA. Отношение Si/Sn составляет 150 и остается постоянным на протяжении всего времени синтеза, выход твердой фазы также остается неизменным и составляет около 30%. Форма кинетической кривой зависимости объема микропор от времени, полученная по данным метода низкотемпературной адсорбции азота, полностью совпадает с кинетической кривой зависимости степени кристаллизации от времени, при этом индукционный период отсутствует. Объем микропор для высококристалличных образцов составляет около 0.2 см3/г. С использованием СЭМ было установлено, что после 14 часов синтеза начинают формироваться первичные кристаллы размером около 5 мкм. Спустя 22 часа синтеза формируются кристаллы, имеющие размер около 7 мкм и форму биусеченного октаэдра, которые при дальнейшей кристаллизации остаются неизменными.

Количество активных центров и их локализация оценивали методом ИК‑спектроскопии адсорбированного пиридина. Пиридин, адсорбированный на «закрытых» и «открытых» центрах дает полосы поглощения 1452 и 1548 см−1 соответственно. Было показано, что через 24 часа олово начинает встраиваться в структуру цеолита, концентрация «открытых» центров составляет 20, а «закрытых» – 5 мкмоль/г. Показано, что максимальная встраиваемость олова достигается после 48 часов кристаллизации и концентрация «открытых» центров составляет 28, а «закрытых» – 6 мкмоль/г. Показано, что часть «закрытых» центров лабильна, то есть способна переходить в «открытые» в процессе гидролиза.

 Каталитические свойства образцов были исследованы в реакции окисления циклогексанона в ε-капролактон перекисью водорода. В качестве растворителя использовали 1,4-диоксан, в качестве внутреннего стандарта – декан. Реакцию проводили при температуре 90 °С в реакторе периодического действия при атмосферном давлении. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии с ПИД. Для образца полученного спустя 22 часа синтеза, конверсия циклогексанона составила через 2 часа реакции 35 %, выход ε-капролактона составил 23 %.

Таким образом, была разработана эффективная методика получения Sn-BEA методом ПФК во фторидной среде; высококристалличные образцы с наибольшей концентрацией активных центров были получены спустя 48 часов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №24-23-00218 https://rscf.ru/project/24-23-00218/)*