**Формирование медных центров в цеолитах типа MOR и MFI**

***Сергиенко А.В., Ермаков И.А., Смирнов А.В.***

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*E-mail:* *aglaia.sergienko@chemistry.msu.ru*

Проблема переработки метана в более перспективные для химической промышленности соединения, в частности, в метанол, много лет занимает научное сообщество. Непрямой способ конверсии, включающий промежуточную стадию образования синтез-газа, является наиболее разработанным на данный момент. Однако известно, что возможен и прямой синтез: так, для селективной конверсии метана в метанол могут быть использованы Cu-замещенные цеолиты, в частности, типов MOR и MFI. Сам процесс является циклическим, проходящим через стадии активации Cu-содержащего образца, реакции с метаном и, наконец, удаления образующихся продуктов при гидролизе за счет добавления воды.

Принято считать, что активными центрами в процессе активации метана являются оксокомплексы с двумя и более атомами Cu в составе, в частности, моно(μ-оксо) бимедные и бис(μ-оксо) бимедные комплексы, а также частицы строения [Cu3(μ-O)3] 2+, присутствие которых было обнаружено как в Cu-MOR, так и в Cu-MFI [1,2]. На возможность формирования таких центров оказывает влияние множество факторов, среди которых отношения Cu/Al и Si/Al, а также среда, в которой был получен образец, например, в присутствии воды или аммиака [3]. Таким образом, активность Cu-замещенных цеолитов в реакции конверсии метана напрямую зависит от методики синтеза, количества меди, наличия Бренстедовских кислотных центров и др. Данная работа ставит своей задачей целенаправленное формирование различных типов медных частиц в цеолитах типа MOR и MFI и их характеристику физико-химическими методами.

В качестве исходных цеолитов были образцы фирмы Zeolyst – морденит CBV 10A (SiO2/Al2O3=13) и MFI CBV 8014 (SiO2/Al2O3=40). Нанесение меди проводилось ионным обменом из водного, этанольного и диоксанового растворов нитрата меди, а также пропиткой по влагоемкости водным раствором. Для определения состава полученных образцов были использованы данные рентгено-флуоресцентного анализа. Выводы относительно состава и строения меди в активных центрах образцов были сделаны на основании рентгенофазового анализа, термопрограммированного восстановления водородом и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и CO.

Обнаружено, что ионный обмен в водном растворе нитрата меди приводит к образованию оксо-комплексов и других ионных форм меди, в то время как после нанесения из диоксанового раствора формируются мелкие кластеры оксида меди. Ионный обмен в этанольном растворе показал наличие как ионных, так и кластерных частиц. Пропитка по влагоемкости приводит, в основном, к получению крупных оксидных частиц. Отмечено, что соотношение различных форм медных частиц на цеолитах MOR и MFI различно.

**Литература**

1. Li G., Vassilev P., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.A., Hensen E.J.M., Pidko E.A. Stability and reactivity of copper oxo-clusters in ZSM-5 zeolite for selective methane oxidation to methanol // J. Catal. 2016. Vol. 338. P. 305-312.

2. Grundner S., Markovits M.A.C., Li G., Tromp M., Pidko E.A., Hensen E.J.M., Lercher J.A. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol // Nat. Commun. 2015. Vol. 6. P. 7546.

3. Newton M.A., Knorpp A.J., Sushkevich V.L., Palagin D., van Bokhoven J.A. Active sites and mechanisms in the direct conversion of methane to methanol using Cu in zeolitic hosts: a critical examination // Chem. Rev. 2020. Vol. 49. P. 5.