

Румянцева Ольга Викторовна

**Исследование блочного высокопористого
ячеистого катализатора в жидкофазном
селективном гидрировании
ненасыщенных кетонов**

Специальность 02.00.15- Кинетика и катализ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва- 2013

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент,
Грунский Владимир Николаевич,
заведующий кафедрой
«Общей химической технологии»
Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор,
Бухаркина Татьяна Владимировна
заведующий кафедрой «Химической
технологии углеродных материалов»
Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева

кандидат химических наук,
Занавескин Леонид Николаевич
руководитель научно-технического
центра промышленных технологий,
заведующий химико-технологической
лабораторией ФГУП "НИФХИ им. Л.Я.
Карпова"

Ведущая организация:

Московский государственный
университет тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова

Защита состоится «13» декабря 2013 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д212.204.02 при Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл. д. 9), конференц-зал (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « » 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д212.204.02



Староверов Д.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Процессы гидрирования-дегидрирования широко используются в тонком органическом синтезе, в частности в производстве различных лекарственных субстанций, компонентов косметических средств и продуктов переработки природных соединений. В первую очередь здесь возникают проблемы селективного гидрирования, поскольку в молекулах подобных субстратов одновременно могут присутствовать различные функциональные группы, способные к присоединению молекулы водорода: двойные и тройные углерод-углеродные связи, карбонильные группы, ароматические фрагменты.

Процессы гидрирования осуществляются, как правило, с использованием различных катализаторов, состоящих из порошкообразного носителя и осажденного на них активного компонента. Применение подобных каталитических систем усложняет технологический процесс, поскольку приходится вводить дополнительные технологические стадии, связанные с выделением и очисткой целевого продукта гидрирования.

На сегодняшний день отсутствуют сведения об исследовании блочного высокопористого ячеистого палладиевого катализатора в процессе жидкофазного селективного гидрирования ненасыщенных кетонов.

Цель работы – Разработка эффективного блочного высокопористого ячеистого палладиевого катализатора для процесса селективного гидрирования двойной С=C-связи в соединениях, содержащих карбонильные группы и ароматические фрагменты.

Для достижения поставленной цели в качестве объектов исследования были выбраны модельные вещества: 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он (ДБА) и 1,3-дифенилпроп-2-енон и решались следующие задачи:

- синтез эффективного блочного высокопористого ячеистого палладиевого катализатора, в том числе модифицированного наноразмерными частицами палладия, нанесенными методом радиационно-химического синтеза;
- разработка методики и определение технологических параметров селективного гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она и 1,3-дифенилпроп-2-енона;

- исследование кинетики и расчет кинетических параметров процесса каталитического селективного гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она;
- разработка рекомендаций для реализации технологии селективного гидрирования ненасыщенных кетонов в опытно-промышленных условиях на блочном высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе;

Научная новизна:

- синтезирован блочный высокопористый палладиевый катализатор ячеистой структуры с высокоразвитой внешней поверхностью и определены условия модифицирования поверхности, а также форма, размер и распределение по размерам наночастиц палладия, полученных методом радиационно-химического синтеза;
- впервые показано, что селективное гидрирование двойной C=C-связи в ненасыщенных ароматических кетонах возможно на синтезированном блочном ячеистом палладиевом катализаторе с наноструктурированной поверхностью;
- проведено селективное гидрирование оксо-производного бензопрегнена на синтезированном катализаторе;
 - впервые исследована кинетика и получено кинетическое уравнение, предложен двухстадийный механизм гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она.

Практическая значимость работы. Синтезирован блочный высокопористый ячеистый палладиевый катализатор для гидрирования ненасыщенных ароматических кетонов с поверхностью, модифицированной наноразмерными частицами палладия. Предложен эффективный способ селективного гидрирования двойной C=C-связи в соединениях, содержащих карбонильные группы и ароматические фрагменты. Выбраны условия проведения процесса: температура, давление, загрузка исходных компонентов. Разработаны рекомендации для проведения селективного гидрирования ненасыщенных ароматических кетонов в проточном трубчатом реакторе на стационарном высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе в опытно-промышленных условиях в непрерывном режиме. Подтверждена экономическая целесообразность применения блочного высокопористого катализатора.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Всероссийской научно-технической конференции ИХТ (Москва, 2010), V Международном салоне “Комплексная безопасность” (Москва, 2012), Итоговой конференции Минобрнауки России по результатам выполнения ФЦП “Исследование и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технологического комитета России на 2007-2013 годы” за 2012 по приоритетному направлению (Москва, 2012 г.), VII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии “УСChT-2012”.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, из них 5 в ведущих научных рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России. Подана заявка на изобретение № 2013122535 приоритет от 16.05.13 “Способ получения катализатора селективного гидрирования органических соединений”.

Личный вклад автора. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении экспериментов и анализов, в обсуждении и обработке результатов и формулировании основных выводов.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы. Текст изложен на 137 страницах, включает 40 рисунков, 10 таблиц, список литературы содержит 136 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные задачи исследования, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы.

В **главе 1** представлен аналитический обзор литературы. Сформулированы основные требования к подбору катализаторов селективного гидрирования ненасыщенных ароматических кетонов. Рассмотрены современные промышленные катализаторы селективного гидрирования и технология блочных катализаторов ячеистой структуры – катализаторов нового поколения. Дана оценка различных методов развития поверхности носителей катализатора. Проанализированы кинетические модели селективного гидрирования на порошкообразных

катализаторах. Сделан вывод об отсутствии сведений о селективном гидрировании ненасыщенных кетонов на блочных высокопористых ячеистых катализаторах.

В главе 2 даны основные этапы синтеза высокопористого ячеистого палладиевого катализатора (ВПЯК) для реализации процессов селективного гидрирования: блочный высокопористый проницаемый материал (ВПЯМ), блочный высокопористый ячеистый носитель (ВПЯН) и, наконец, блочный высокопористый ячеистый катализатор (ВПЯК). Уделено большое внимание стадии модифицирования поверхности ВПЯК методом радиационно - химического синтеза.

Для получения радиационно-генерированных наночастиц Pd применяли комплексную соль дихлоридтетрааминопалладия (II), а для получения обратных мицелл использовали 0,15 М раствор поверхностно активного вещества (ПАВ) – АОТ [бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия] Sigma или ICN, в качестве растворителя – изооктан (хроматографически чистый).

В приготовленных обратных мицеллах мольное соотношение или водный пул $w_0 = [H_2O]/[ПАВ]$ варьировали от 1,5 до 5,0. Полученную суспензию, в которую помещали блочный ВПЯК, сначала солубилизировали, используя ультразвуковую установку УЗДН-2Т, затем продували инертным газом для удаления кислорода и подвергали воздействию гамма излучения ^{60}Co .

Для определения формы и размеров наночастиц в зависимости от величины водного пула ($w_0 = [H_2O]/[ПАВ]$) был использован сканирующий зондовый микроскоп NTegra Prima (СЗМ) (тип сканирующего микроскопа - атомно-силовой).

Установлено, что при изменении величины водного пула от 1,5 до 5,0 распределение по размерам одинаково для всех образцов – латеральные от 40-400 нм, высота от 1,5 до 10 нм, причем при $w_0=1,5$ наблюдается наибольшее количество малых по размеру наночастиц (40-60 нм), фракция 75 % (см. табл.1).

Методом спектрофотометрии (рис. 1) показано, что распределение частиц по размерам равномерное также при значении водного пула равного 1,5.

Результаты АСМ исследования наночастиц палладия

Характеристики НЧ/ w_0		$w_0=1.5$	$w_0=3.0$	$w_0=5.0$
Распределение по латеральным размерам, % от общего числа НЧ на скане	40-60 нм	75	50	55
	70-100 нм	10	20	27
	100-120 нм		15	
	120-170 нм	8	10	13
	200-400 нм	7	5	5
Размеры НЧ по высоте, нм	Латеральные размеры, нм			
	<40	1,5-2	1,5-2	1,5-2
	40-170	1,5-3	1,5-4	1,5-4
	>170	3-5	7-8	7-10
Среднее количество НЧ на 10 мкм		450	220	100

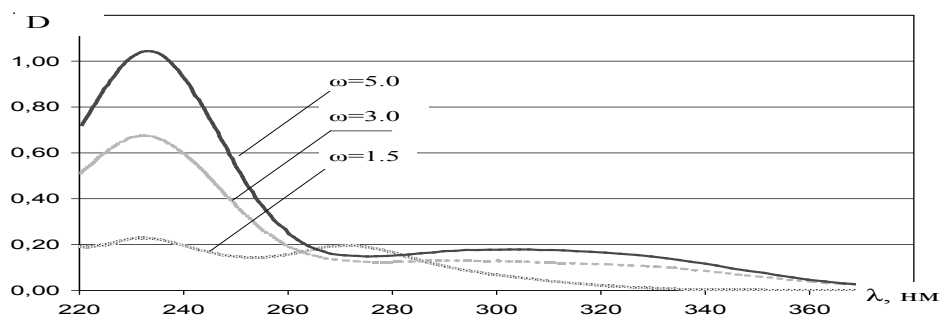


Рис. 1– Спектр оптического поглощения растворов наночастиц Pd при разных значениях w_0 : 5.0, 3.0, 1.5.

В целом, данные спектрофотометрии и атомно-силовой микроскопии позволили проследить за изменениями размеров и форм наночастиц при фазовом переходе в процессе осаждения наночастиц палладия из обратно-мицеллярного раствора. При использовании данного метода осаждения для создания каталитических слоев, который представляется наиболее простым, оптимальным по параметрам осажденного слоя является раствор с $w_0=1,5$.

Для исследования каталитической активности в реакциях селективного гидрирования модельных субстратов класса ненасыщенных кетонов (1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она и 1,3-дифенилпроп-2-енона), были синтезированы катализаторы на основе высокопористых керамических ячеистых носителей с

содержанием палладия до 0,5 масс. % и поверхностью, модифицированной наночастицами палладия.

В главе 3 обоснован выбор объектов исследования для селективного гидрирования: 1,3-дифенилпроп-2-енон и 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он. Показано, что выбор указанных соединений в качестве модельных обусловлен тем, что в их структуре имеется различное количество связей $C = C$, что может влиять на их реакционную способность. Обсуждается синтез модельных соединений: 1,3-дифенилпроп-2-енона и 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она.

Рассмотрены экспериментальная установка и методика проведения процесса гидрирования. Также приведены способы контроля за процессом гидрирования (тонкослойная хроматография, ИК-спектроскопия, 1H -ЯМР - спектроскопия), дана методика определения удельной поверхности и пористости синтезированных катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ).

В главе 4 приведены данные по исследованию адгезионных и прочностных свойств компонентов катализаторов к поверхности ВПЯН, а также данные ртутной порометрии и морфологического анализа образцов ВПЯМ и ВПЯН. Согласно полученным экспериментальным данным, ВПЯН обладают высокой износостойчивостью на истирание. Поверхность ВПЯН обладает мезопористой структурой с удельной поверхностью в пределах $20 \text{ м}^2/\text{г}$.

Рассмотрены данные по удельной поверхности и пористости, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Текстурные параметры, свидетельствуют, что в процессе поэтапного нанесения палладия в первом случае из нитрата палладия, во втором случае палладия из нитрата палладия, модифицированного наночастицами палладия, происходит равномерное распределение палладия на поверхности пор образца.

Синтезированы два типа катализаторов:

- ВПЯМ с нанесенной подложкой из гамма-оксида алюминия, с нанесенным каталитически активным компонентом палладием в количестве 0,5 % масс;

- ВПЯМ с нанесенной подложкой из гамма-оксида алюминия, с нанесенным каталитически активным компонентом палладием в количестве 0,5 % масс., модифицированный наночастицами палладия.

Проведены испытания синтезированных блочных высокопористых ячеистых палладиевых катализаторов в процессе селективного гидрирования.

Экспериментальные данные по гидрированию 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она в лабораторном манометрическом реакторе периодического действия позволяют определить технологические параметры гидрирования: загрузка исходного вещества в интервале от 0,5 г до 2 г, температура процесса в диапазоне от 50 °С до 100 °С и давление водорода от 0,3 МПа до 2,1 МПа.

Синтезированные нами катализаторы были исследованы в процессе гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она и 1,3-дифенилпроп-2-енона. При гидрировании 1,3-дифенилпроп-2-енона в пробах продукта селективного гидрирования не наблюдали появления новых продуктов.

В случае же гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она отчетливо наблюдалось “расходование” водорода, и на хроматограмме продуктов селективного гидрирования, полученной методом тонкослойной хроматографии, мы обнаружили появление нового вещества. Для подтверждения этого предположения изучили ИК-, ^1H ЯМР-спектры продуктов селективного гидрирования.

В ИК-спектре 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она в области 1650 см^{-1} наблюдается полоса карбонильной группы, а в области $2300\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ присутствует дублет полос, характеризующей систему этиленовых связей.

В ИК-спектре продуктов гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она этот дублет исчезает, а полоса $\nu(\text{CO})$ остается практически без изменений, что позволяет сделать вывод о селективном гидрировании двойных связей в молекуле 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она.

Это предположение подтверждается и данными ^1H ЯМР- спектров. ПМР-спектры продуктов гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она при использовании катализатора 0,5% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с наночастицами палладия (рис.3) и при использовании катализатора 0,5% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные в результате гидрирования, существенным образом отличаются от соответствующих спектров 1,5-дифенилпента-

1,4-диен-3-она. В частности, исчезают дублеты этиленовых протонов, а протоны фенильных колец дают сложный мультиплет (10 H) в области 7.10- 7.40 м.д.. Очевидно, что происходит полное гидрирование двойных связей, а сильнополюсный сдвиг сигналов ароматических протонов обусловлен тем, что фенильный остаток связан с группой CH_2 -.

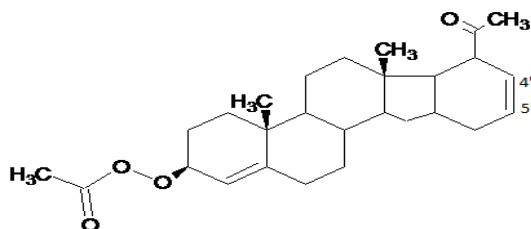
В области сигналов алифатических протонов наблюдаются группы сложных мультиплетов в виде квартетов, соответствующих протонам $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ – групп в областях 1.20 - 1.35 м.д., 1.72 - 1.88 м.д., 2.61 - 2.94 м.д. При этом суммарная интенсивность слабополюсных сигналов соответствует во всех случаях четырем протонам, а интенсивность сильнополюсных сигналов становится равной 4 протонам только при использовании катализатора 0,5% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с наночастицами палладия.

Более эффективное селективное гидрирование 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она происходит на катализаторе, с поверхностью модифицированной наночастицами палладия. По данным ПМР- спектроскопии процесс гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она происходит с высокой степенью селективности восстановления $\text{C}=\text{C}$ связи и сохранением $\text{C}=\text{O}$ связи.

Другим представителем класса ненасыщенных кетонов, который был выбран нами в качестве объекта исследования процесса селективного гидрирования, является 1,3-дифенилпроп-2-енон. Использовали синтезированные блочные катализаторы ячеистой структуры, на которых было проведено гидрирование 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она - с подложкой из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с наночастицами Pd, с одинаковым количеством активного компонента палладия 0,5% масс.

ИК -, ^1H ЯМР- спектры показывают, что на указанных катализаторах процесс селективного гидрирования 1,3-дифенилпроп-2-енона протекает медленнее, чем в случае гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она.

Проведена апробация синтезированного катализатора, с нанесенным каталитически активным компонентом палладием в количестве 0,5 % масс., модифицированный наночастицами палладия, в процессе гидрирования соединения, относящегося к группе стероидных-(20-оксо-3',6'-дигидробензо-[16,17]-5 α -прегн-6-ен-3 β -ил) ацетат (I). Процесс гидрирования осуществили при температуре 50 °C и давлении 0,6 МПа, загрузке исходного вещества 0,5 г.

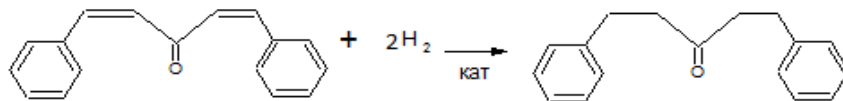


I

По данным масс-спектрометрии молекулярная масса продукта превышала молекулярную массу исходного стероида на 2 единицы, что позволяет сделать вывод о том, что присоединилась одна молекула водорода. Можно предположить, что гидрированию подвергалась связь 4'-5', поскольку при гидрировании 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она восстанавливалась аналогичная связь.

Глава пятая диссертации посвящена исследованию основных закономерностей и кинетики процесса гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она.

Гидрирование 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он проводили в лабораторном реакторе с разными режимами качаний от 92 до 320 кач/мин. Образование целевого продукта проходит по реакции:



Для изучения кинетики процесса гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она предварительно была определена область протекания процесса. Для исключения влияния внешнедиффузионных торможений на скорость реакции гидрирование проводили в кинетической области (скорость качаний лабораторного реактора 250-320 кач/мин).

Для оценки влияния начальной загрузки 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она на основные показатели процесса гидрирования была проведена серия экспериментов при температуре 70°C и начальном давлении водорода 1,1 МПа, в которых начальную загрузку меняли в интервале от 0,5 до 2 г.

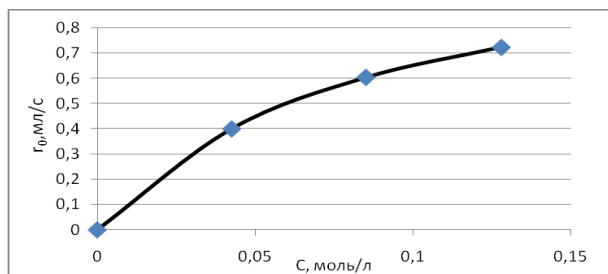


Рис.2 – Зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она

Вид зависимости скорости реакции от начальной концентрации 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она (рис.2) представляет собой дробно-линейную функцию.

Для оценки влияния начального давления водорода на процесс гидрирования был проведен ряд экспериментов при температуре 70 °С и начальной загрузке 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она, равной 0,5 г, в интервале начальных давлений водорода от 0,3 до 1,1 МПа.

Было показано, что скорость реакции не зависит от начального давления водорода, скорее всего это объясняется тем, что количество адсорбированного водорода на поверхности катализатора достаточно велико.

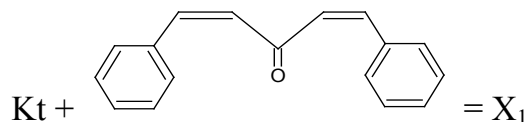
Затем проведены опыты по изучению влияния образующихся продуктов на скорость реакции. Были поставлены опыты при давлении 1,1 МПа, температуре 70°С и загрузке исходного 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она, равной 0,5 г. Опыты проводились следующим образом: к реакционной массе (после реакции) добавляли исходное вещество (1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он) и проводили процесс гидрирования, фиксируя изменение водорода во времени. Кривые поглощенного водорода во времени с добавлением ДБА и без не изменили своего вида, что позволяет говорить о том, что продукт реакции не влияет на скорость реакции.

Принимая во внимание вышесказанное и используя уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда можно вывести кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k_1[\text{ДБА}]}{(1 + k_2[\text{ДБА}])}$$

где r– скорость реакции [моль/л·с]; k₁[1/с], k₂[л/моль]- константы кинетического уравнения; [ДБА]–концентрация 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она [моль/л].

Анализ данных ПМР и ИК- спектров продуктов гидрирования показывает отсутствие посторонних продуктов гидрирования. Вероятно, сначала происходит гидрирование одной двойной связи, затем происходит гидрирование второй двойной связи. При этом гидрирование первой двойной связи происходит медленнее, чем второй. Таким образом, сорбция 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она на поверхности катализатора лимитирует процесс:



Механизм селективного гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она на блочном высокопористом ячеистом катализаторе состоит из двух стадий:

Стадия 1. Образуется промежуточное поверхностное (X_1) соединение из исходного вещества и каталитически активного центра катализатора (Kt).

Стадия 2. Процесс гидрирования поверхностного соединения (X_1). Происходит взаимодействие поверхностного соединения и водорода: $\text{X}_1 + \text{H}_2 = \text{A}$

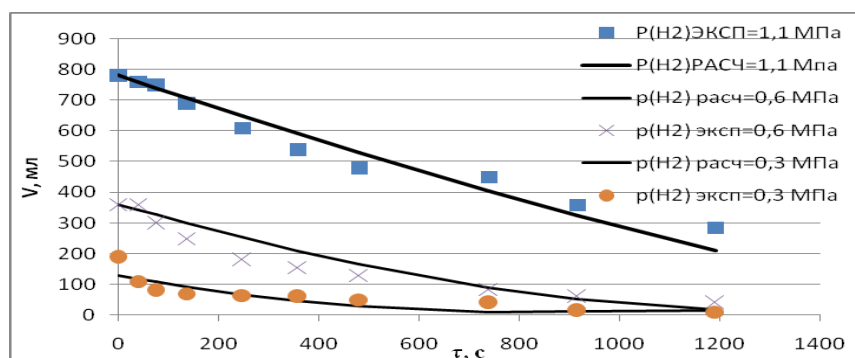


Рис.3 – Убыль поглощенного водорода во времени при разном начальном давлении (0,3 МПа, 0,6 МПа, 1,1 МПа)

На рис. 3 приведены зависимости объема поглощенного водорода от времени при сопоставлении экспериментальных и расчетных данных, полученных в серии опытов при разном давлении водорода (0,3 МПа, 0,6 МПа, 1,1 МПа) во времени. Экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетными и описываются выбранным нами кинетическим уравнением, при этом погрешность составляет 2 %.

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных, полученных в серии опытов при разной загрузке 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она (0,5 г, 1 г, 1,5 г, 2 г) во времени приведено на (рис. 4). Экспериментальные данные согласуются удовлетворительно с расчетными данными и описываются кинетическим уравнением. Погрешность между расчетными и экспериментальными данными равна 2 % .

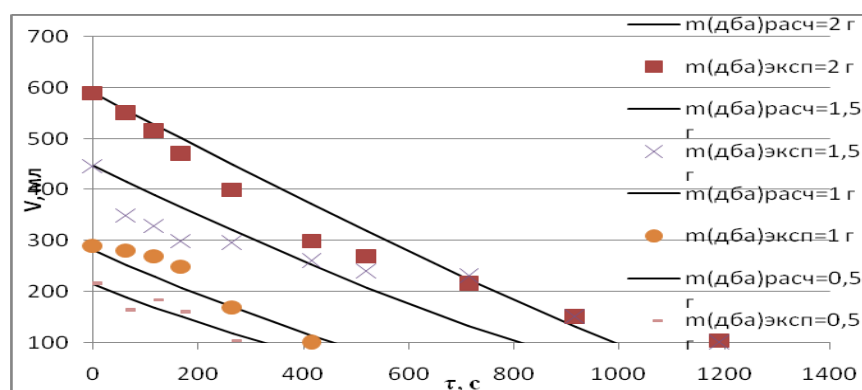


Рис.4 – Убыль объема поглощенного водорода во времени при разной загрузке 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она (0,5 г, 1 г, 1,5 г, 2 г)

Значение энергии активации было определено из зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры при сопоставлении экспериментальных и расчетных данных, полученных в серии опытов при разной начальной температуре реакции 50°C, 70°C, 80°C, 100°C (загрузке исходного вещества 0,5 г давлении водорода 0,6 МПа) и равно 32 кДж/моль.

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных проводилось с помощью программы UNYSIS. Значения найденных параметров кинетического уравнения равны: $k_1=(4,5\pm 1,7)\cdot 10^{-3}\text{с}^{-1}$; $k_2=(7,2\pm 3,7)\cdot 10^{-3}\text{л/моль}$.

В шестой главе дано описание установки непрерывного действия, в которой рекомендуется проводить селективное гидрирование на стационарном блочном ячеистом катализаторе в трубчатом проточном реакторе в опытно-промышленных условиях.

Выполнено сравнение технологических схем процесса селективного гидрирования ненасыщенных кетонов с использованием порошкового и блочного высокопористого ячеистого катализатора. В отличие от технологической схемы гидрирования на порошкообразном катализаторе (угольный носитель с нанесенным каталитически активными компонентами – палладием), в новой технологической

схеме стадии гидрирования предлагается проводить на блочном стационарном высокопористом ячеистом палладийсодержащем катализаторе, который является в реакторе одновременно и статическим смесителем.

Показано, что технологическая схема с переходом от порошкообразного катализатора к блочному ячеистому высокопористому катализатору позволяет:

- упростить технологический процесс, а именно ликвидировать стадию отделения целевого продукта от катализата гидрирования;
- предотвратить разрушение катализатора;
- избежать безвозвратных потерь драгоценного металла – палладия;
- получить более чистый целевой продукт;
- увеличить срок службы катализатора.

Выполнен оценочный расчет экономической целесообразности проведения селективного гидрирования на новом синтезированном блочном высокопористом ячеистом палладийсодержащем катализаторе. Показано, что проведение селективного гидрирования ненасыщенных кетонов на стационарном блочном высокопористом ячеистом катализаторе с содержанием палладия 0.5 % масс. экономически более целесообразно по сравнению с селективным гидрированием на порошкообразном катализаторе.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения блочного высокопористого ячеистого палладийсодержащего катализатора для проведения селективного гидрирования органических соединений.

2. Для процесса селективного гидрирования ненасыщенных кетонов синтезирован высокопористый ячеистый палладиевый катализатор, определены условия модифицирования поверхности методом радиационно-химического синтеза: форма и размер наночастиц палладия, распределение по размерам наночастиц палладия на поверхности активной части катализатора – металлического палладия.

3. Предложен эффективный катализатор для селективного гидрирования двойной С=C-связи в соединениях, содержащих карбонильные группы и ароматические фрагменты на примере 1,3-дифенилпроп-2-енон и 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он. Проведены испытания синтезированных каталитических систем в лабораторном реакторе, показавшие возможность их применения в процессе жидкофазного каталитического гидрирования ненасыщенных кетонов. Установлено влияние технологических параметров (температуры, давления, загрузки исходного соединения) на процесс гидрирования. Определены оптимальные условия проведения процесса селективного гидрирования.

4. Дана кинетическая модель, описывающая процесс селективного гидрирования на примере гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он. Определены кинетические параметры модели и предложен двухстадийный механизм гидрирования 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он.

5. Разработаны рекомендации проведения процесса селективного гидрирования на стационарном блочном высокопористом ячеистом палладийсодержащем катализаторе в опытно-промышленной установке непрерывного действия.

6. Дан оценочный расчет экономической целесообразности проведения селективного гидрирования ненасыщенных кетонов на блочном стационарном высокопористом ячеистом палладийсодержащем катализаторе.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Кузнецов Л.А., Козлов А.И., Грунский В.Н., Козлов И.А., Стародубцева О.В. (Румянцева О.В.) Восстановление ароматических нитросоединений на палладиевых катализаторах с активной подложкой из углерод - керамического композита //Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов Всероссийской научно-технической конференции ИХТ. М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. С.85-88.

2. Стародубцева О.В. (Румянцева О.В.), Грунский В.Н., Беспалов А.В., Авраменко Г.В., Игнатов А.В., Пинчук Ю.А. Технологические показатели и механизм селективного гидрирования дибензальацетона на высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе//Промышленная химия и катализ. Сборник научных трудов. М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2012. Вып. 185. С.151-155.

3. Стародубцева О.В. (Румянцева О.В.), Грунский В.Н., Беспалов А.В., Авраменко Г.В., Игнатов А.В., Пинчук Ю.А. Механизм селективного гидрирования дибензальацетона на высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2012. Т.ХХVI, №1. С.112-116.

4. Стародубцева О.В. (Румянцева О.В.), Грунский В.Н., Беспалов А.В., Авраменко Г.В., Игнатов А.В., Пинчук Ю.А. Приготовление высокопористого ячеистого палладиевого катализатора для селективного гидрирования дибензальацетона //Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2012. Т.ХХVI, №1. С.116-118.

5. Стародубцева О.В. (Румянцева О.В.), Грунский В.Н., Беспалов А.В., Авраменко Г.В., Игнатов А.В., Пинчук Ю.А. Технологические параметры селективного гидрирования дибензальацетона на высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе //Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2012. Т.ХХVI, №1. С.118-123.

6. Стародубцева О.В. (Румянцева О.В.), Грунский В.Н., Беспалов А.В., Авраменко Г.В., Игнатов А.В., Пинчук Ю.А., Жилин В.Ф., Писаренко В.Н. Селективное гидрирование дибензальацетона на высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе //Химическая промышленность сегодня. 2012. №8. С.11-17.

7. Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Игнатов А.В., Стародубцева О.В. (Румянцева О.В.), Лукин Е.С. Каркасные и структурные характеристики высокопористых проницаемых материалов с использованием шликера на основе алюмосиликатных связующих //Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 4-5. С. 8-12.

8. Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Стародубцева О.В. (Румянцева О.В.), Лукин Е.С. Высокопроницаемые ячеистые керамические материалы с использованием шликера на основе алюмосиликатных связующих //Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 4-5. С. 45-48.

9. Грунский В.Н., Кольцова Э.М., Беспалов А.В., Михайличенко А.И., Давидханова М.Г., Женса А.В., Стародубцева О.В. (Румянцева О.В.) Направленный синтез высокопористых и высокопроницаемых каталитических систем ячеистой

структуры для процессов каталитической очистки сбросных газов химических и металлургических производств от CO, CH₄, NO_x // Тезисы докладов. Итоговая конференция Минобрнауки России по результатам выполнения ФЦП “Исследование и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технологического комитета России на 2007-2013 годы” за 2012 год по приоритетному направлению. Рациональное природопользование. Москва РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина 19 декабря 2012. С. 28-29.

10. Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Грунский В.Н., Малютин А.В., Кошкин А.Г., Михайличенко А.И., Румянцева О.В. Высокопористые ячеистые катализаторы (ВПЯК) для решения экологических проблем // Экология и промышленность России. 2013. Вып. № 4. С. 16-19.

11. Стародубцева О.В. (Румянцева О.В.), Грунский В.Н., Беспалов А.В., Авраменко Г.В., Игнатов А.В., Пинчук Ю.А. Селективное гидрирование дибензальацетона на высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе // Химическая технология. 2013. № 10