

На правах рукописи

ГРИГОРЬЕВ МАКСИМ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА Ru/ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА В
ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРИРОВАНИИ D-ГЛЮКОЗЫ ДО D-СОРБИТА**

Специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2012

Работа выполнена на кафедре биотехнологии и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тверской государственный технический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Матвеева Валентина Геннадьевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
Сапунов Валентин Николаевич,
РХТУ им. Менделеева

кандидат химических наук,
Крамарева Наталья Васильевна,
компания Egon Zehnder International

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

Защита состоится «__» марта 2012 г. в 10 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 при Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9), конференц-зал (ауд. 443).

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

Автореферат диссертации разослан « __ » _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.02



Козловский Р. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы и общая характеристика работы.

Создание высокоэффективных каталитических систем для промышленных процессов тесно связано с активным развитием современной химии. Повышение эффективности катализаторов возможно обеспечить путем направленного формирования частиц металлов, проявляющих высокую каталитическую активность. Одним из примеров таких металлочастиц являются наноразмерные частицы, обладающие рядом специфических свойств.

Уникальные свойства наночастиц металлов объясняются влиянием таких параметров, как размер частиц металла, организация их кристаллической решетки и структура поверхности, а также значительным увеличением площади поверхности при переходе от объемных металлических частиц к наночастицам. Это делает актуальным изучение физико-химических и каталитических свойств наночастиц. Традиционно каталитически активные структуры формируются на поверхности неорганической подложки, которая не позволяет точно контролировать размер наночастиц, их морфологию и не предоставляет возможности эффективного предотвращения агрегации получаемых частиц. В связи с этим, актуальными являются проблемы получения каталитических систем с обеспечением контроля над размером металлосодержащих частиц; стабилизации частиц полимерами; изучения физико-химических свойств таких катализаторов; исследования кинетики реакции и установления особенностей механизмов протекания процессов тонкого органического синтеза на полученных системах. Использование катализаторов на основе благородных металлов позволяет увеличить селективность и скорость промышленно-значимых процессов химической технологии.

Среди каталитических процессов, одним из важных в практическом и теоретическом отношении является каталитическое восстановление D-глюкозы с получением D-сорбита (рисунок 1). В настоящее время этот процесс используется в производстве биологически активных добавок, а также в синтезе лекарственных препаратов и витаминов. Большинство из применяемых в промышленности каталитических систем на основе никеля, не обеспечивают высокую селективность гидрирования. Никелевые катализаторы не обладают высокой стабильностью, так как дезактивируются с течением времени из-за растворения активной фазы катализатора – это приводит к загрязнению получаемого D-сорбита трудно отделяемыми ионами Ni^{2+} , что недопустимо при его использовании в пищевой и фармацевтической промышленности. Замена Ni на Ru способствует повышению селективности процесса и активности катализатора. При этом важную роль играет природа носителя. Способствуя формированию и контролируя рост рутениевых частиц, материал подложки позволяет синтезировать высокоэффективные каталитические системы.

Вышеперечисленные обстоятельства определяют актуальность исследований, направленных на изучение физико-химических, кинетических и каталитических свойств наноразмерных Ru-содержащих систем – высокоэффективных катализаторов для процессов тонкого органического синтеза.

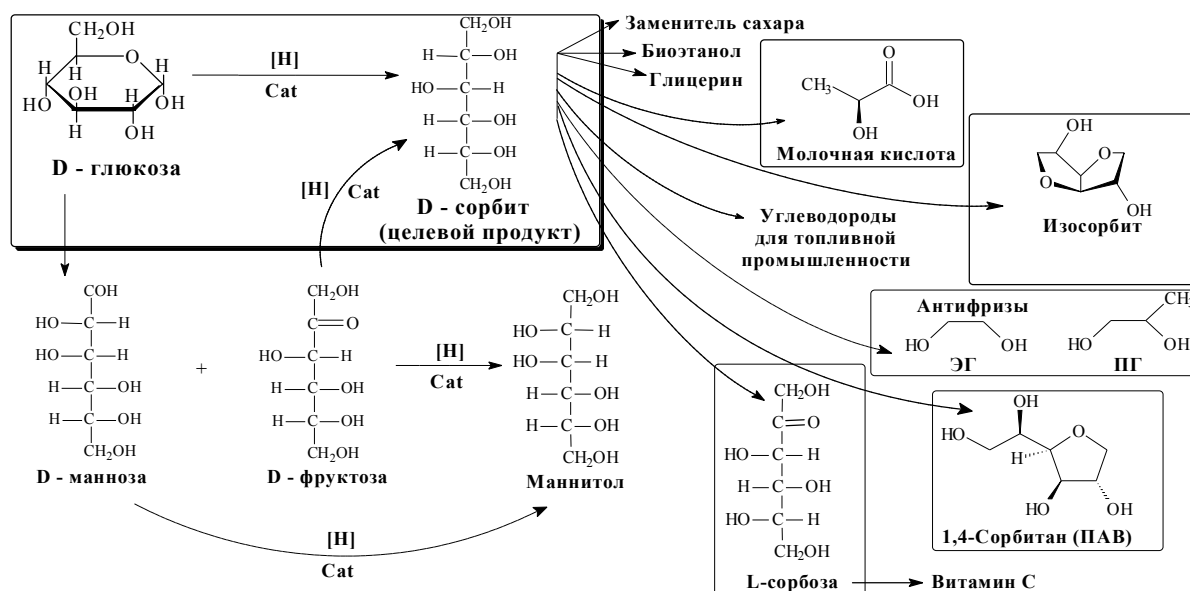


Рисунок 1 – Схема каталитического гидрирования D-глюкозы до D-сорбита и основные направления его использования

Работа была выполнена в рамках реализации научно-технических проектов федеральных и ведомственных целевых программ: Аналитическая ведомственная целевая программа "Развитие научного потенциала высшей школы" (проект "Создание фундаментальных основ формирования полимеримобилизованных нанокатализаторов тонкого органического синтеза", мероприятие 2.1.1); Федеральная целевая программа "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (проект "Эффективные каталитические системы: структура, свойства, применение", мероприятие 1.1, проект "Создание высокоэффективных гибридных металлополимерных каталитических систем", мероприятие 1.1); Федеральная целевая программа "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы" (проект "Проведение поисковых научно-исследовательских работ в области синтеза и исследования эффективных металлосодержащих каталитических систем на основе специфически стабилизирующих матриц в центре коллективного пользования научным оборудованием Института нано- и биотехнологий", мероприятие 5.2).

Цель работы. Работа направлена на изучение кинетических и физико-химических свойств высокоэффективных наноструктурированных гетерогенных каталитических систем на основе Ru-содержащих наночастиц, иммобилизованных в полимерную матрицу, в процессе жидкофазного гидрирования D-глюкозы до D-сорбита.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: синтезирован новый тип Ru-содержащего катализатора на основе мезопористой матрицы - сверхсшитого полистирола (СПС); проведены физико-химические исследования катализаторов и носителей (определение удельной площади поверхности катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота, элементный анализ, рентгенофотозлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), инфракрасная Фурье – спектроскопия (ИКС), растровая электронная микроскопия (РЭМ), растровая ионная микроскопия (РИМ), электронография; а также анализ катализата методом газовой хроматографии (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)); произведен выбор типа

реактора и носителя; изучена кинетика и установлены оптимальные условия протекания процесса гидрирования D-глюкозы с использованием синтезированной Ru-содержащей полимерной системы в качестве катализатора; определены кинетические закономерности данного каталитического процесса при варьировании следующих параметров: температура, парциальное давление водорода, соотношение субстрат/катализатор; исследована стабильность катализатора в повторных циклах; предложена формально-кинетическая модель реакции, основанная на экспериментальных данных, и выдвинута гипотеза о механизме реакции. Представленное систематическое физико-химическое исследование может служить основой создания высокоэффективных каталитических систем и усовершенствования технологии получения D-сорбита.

Научная новизна и практическая значимость. Разработан синтез наноструктурированных Ru-содержащих систем на основе сверхсшитой полимерной сетки, позволяющей контролировать размеры получаемых наночастиц активной фазы, которые способны обеспечивать высокую скорость и селективность процесса жидкофазного гидрирования D-глюкозы. Впервые изучена кинетика гидрирования D-глюкозы с применением Ru-содержащих наночастиц, импрегнированных в матрицу СПС.

Выявлены общие закономерности гидрирования моносахаридов на примере D-глюкозы. Изучены направление и скорость химического превращения в присутствии синтезированных рутениевых катализаторов. В ходе работы впервые проведены физико-химические исследования синтезированных катализаторов и носителей, установлены кинетические закономерности протекания процесса.

Для самого эффективного рутениевого катализатора, по результатам кинетических экспериментов, подобраны условия гидрирования с достижением высокой селективности процесса (около 99.0 %) при практически 100 % конверсии D-глюкозы, что позволило предложить новые обоснованные подходы к совершенствованию существующих технологических процессов.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на Каргинских чтениях «Физика, химия, полимеры» (Тверь, 2008), XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2009), Конференции с элементами научной школы для молодежи «Органические гибридные наноматериалы» (Иваново, 2009), Конференции «Научеёмкие химические технологии» (Москва, 2009), Международной конференции Европакат IX (Саламанка, Испания, 2009), Международной конференции ТОСАТ6/АРСАТ5 «Катализ для Инноваций» (Саппоро, Япония, 2010), 10 международном симпозиуме «Научные основы приготовления гетерогенных катализаторов» (Лувай-ла-Нев, Бельгия, 2010), 239 Конференции Американского химического общества (Сан-Франциско, США, 2010), Евразийском симпозиуме по инновациям в катализе и электрохимии, посвященный 100-летию академика Д.В. Сокольского (Алматы, Казахстан, 2010), Международной конференции Европакат X (Глазго, Шотландия, 2011).

Публикации. По результатам опубликовано 12 печатных работ, в том числе, 2 в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, получен 1 патент РФ и подана заявка на получения патента.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Текст изложен на 145 страницах, включает 43 рисунка, 28 таблиц. Список использованных источников содержит 133 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В первой главе "Литературный обзор" обобщены имеющиеся в литературе данные по способам получения D-сорбита. Рассмотрены общие закономерности протекания процесса каталитического гидрирования и факторы, влияющие на скорость и селективность процесса. Особое внимание уделено каталитическому гидрированию на рутениевых катализаторах. Приведен обзор по используемым носителям для наиболее каталитически активных металлов (Ni и Ru). Описано влияние разных способов получения катализаторов на их активность, а также воздействие различных добавок на эффективность гетерогенных каталитических систем. Представлены физико-химические исследования существующих катализаторов на основе рутения и приведены данные о возможных механизмах реакции при использовании различных катализаторов в процессе гидрирования D-глюкозы до D-сорбита.

Во второй главе "Методы и методики экспериментов и анализов" описаны методики синтеза гетерогенных Ru-содержащих полимерных катализаторов путем пропитки сверхсшитого полистирола раствором гидроксохлорида рутения (IV) с последующим восстановлением. В качестве восстановителей были использованы водород, тетрагидридоборат (III) натрия и гидразин.

В работе для гидрирования D-глюкозы использовались реактора различного типа, работающие при повышенном давлении водорода. Методики проведения экспериментов в этих реакторах и хроматографического анализа катализата, также приведены в данной главе. Описаны условия процесса гидрирования D-глюкозы. Для исследования носителей, катализаторов и катализата использовались физико-химические методы анализа: РФЭС, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, РЭМ, РИМ, элементный анализ, ИКС, электронография, ГХ и ВЭЖХ.

В третьей главе "Результаты и их обсуждение" проанализированы результаты физико-химических исследований катализаторов и носителей, кинетические закономерности протекания реакции жидкофазного гидрирования D-глюкозы; исследована стабильность катализаторов в повторных циклах; проведена математическая обработка кинетических данных, а также предложена гипотеза механизма процесса жидкофазного гидрирования на Ru-содержащем полимерном катализаторе.

В ходе исследования была синтезирована серия катализаторов на основе СПС марки MN 270 (без наличия функциональных групп) и MN 100 (функциональные группы – NH₂-): 1) Ru/СПС MN 270 и Ru/СПС MN 100 – приготовлен пропиткой СПС MN 270 и СПС MN 100 раствором Ru(OH)Cl₃ по влагоемкости с последующей обработкой NaOH и H₂O₂, затем отмыт дистиллированной водой до нейтрального pH и высушен; 2) Ru/СПС MN 270 (H₂) и Ru/СПС MN 100 (H₂) – Ru/СПС MN 270 и Ru/СПС MN 100 восстановленные водородом; 3) Ru/СПС MN 270 (NaBH₄) – Ru/СПС MN 270, восстановленный тетрагидридоборатом (III) натрия; 4) Ru/СПС MN 270 (N₂H₄) – Ru/СПС MN 270, восстановленный гидразином.

Кинетическое исследование каталитических систем. Для выяснения закономерностей протекания процесса жидкофазного гидрирования D-глюкозы до D-сорбита на Ru-содержащих наночастицах, импрегнированных в сверхсшитый полистирол, была изучена кинетика реакции.

Гидрирование D-глюкозы в водном растворе проводили в емкостных реакторах с разным типом перемешивания реакционной массы: реактор – I, где перемешивание

осуществлялось пропеллерной мешалкой и реактор – II, где перемешивание реализовалось путем обратно-поступательного движения (встряхивания), благодаря чему обеспечивалась высокая степень массо- и теплопереноса. При скорости качания реактора – II – 480 двусторонних качаний в минуту, и интенсивности перемешивании 700 об/мин для реактора – I, исключалось влияние на процесс внешнедиффузионных торможений как лимитирующего фактора. Для устранения влияния внутридиффузионного торможения, синтез катализаторов проводился с использованием ультратонкой фракции полимерного носителя менее 60 мкм. Анализ катализата осуществлялся методами ГХ и ВЭЖХ.

Изучение влияния типа реактора на процесс гидрирования осуществлялось при следующих условиях: C_0 1.6 моль/л, температура 413 К, парциальное давление водорода 4 МПа, в качестве катализатора был использован Ru/СПС MN 100 (H_2). Полученные результаты по гидрированию D-глюкозы приведены в таблице 1.

Таблица 1 Влияние типа реактора на процесс гидрирования D-глюкозы

Тип реактора	m (кат.), г.	Объем жидкой фазы, мл.	Конверсия, %	Селективность, %
Реактор – I	0.2	25	99.3	97.8
Реактор – II	0.4	50	98.2	98.7

Как видно из таблицы 1 большая селективность процесса при незначительном уменьшении конверсии наблюдалась при использовании реактора – II. Данный эффект может быть объяснен оптимальным соотношением субстрата и водорода на поверхности катализатора, что в итоге приводит к увеличению селективности процесса. При использовании реактора – I происходит, предположительно, изменение соотношения водорода и субстрата на поверхности катализатора и как следствие наблюдается увеличение конверсии субстрата и снижение селективности.

Исследование влияния типа носителя на эффективность катализатора проводилось в реакторе – I. Условия проведения опыта: C_k 0.00232 моль (Ru)/л, C_0 1.6 моль/л, температура 413 К, парциальное давление водорода 4 МПа, в качестве катализатора был использован рутениевый катализатор с использованием в качестве носителя СПС MN 270 и СПС MN 100. Полученные экспериментальные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 Влияние типа носителя на эффективность рутениевого катализатора

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %
Ru/СПС MN 270 (H_2)	98.1	96.5
Ru/СПС MN 100 (H_2)	99.3	97.8

По результатам экспериментов (табл. 2) установлено, что лучшим носителем является СПС MN 100. Однако, учитывая, что рутениевые катализаторы Ru/СПС MN 270 (H_2) и Ru/СПС MN 100 (H_2) имеют незначительное расхождение по активности и селективности процесса, а носитель СПС MN 270 значительно дешевле при производстве в промышленных масштабах, было целесообразно провести изучение кинетики на Ru/СПС MN 270 (H_2).

Кинетические исследования проводили в реакторе – II, в условиях обеспечивающих снятия внешнедиффузионного торможения. Активность рутениевых

катализаторов оценивалась по приведенной скорости процесса как число моль прореагировавшего субстрата на моль рутения в единицу времени ($W_{\text{прив}}$). Оптимальные условия проведения процесса гидрирования определяли при варьировании следующих параметров процесса: соотношение количества субстрата и катализатора, парциальное давление водорода и температура. Результаты кинетических экспериментов послужили базой для формально-кинетического описания и выдвижения гипотезы механизма реакции.

В ходе исследования влияния типа восстановителя на активность катализатора (табл. 3) показано, что активность катализатора Ru/СПС MN 270 (H_2) выше чем у Ru/СПС MN 270 (N_2H_4) и Ru/СПС MN 270 ($NaBH_4$), что может быть объяснено более эффективным восстановлением прекурсора и как следствие – формированием большего количества наночастиц меньшего размера, что приводит к получению развитой удельной площади поверхности активной фазы. Процесс гидрирования на всех катализаторах протекал с селективностью не менее 96.6 %.

Таблица 3 Влияние типа восстановителя на активность рутениевого катализатора

Катализатор (восстановитель)	$W_{\text{прив}}$, моль суб./ (моль Ru·с)	Размер наночастиц, нм (данные ПЭМ)
Ru/СПС MN 270 (H_2)	0.068	1.4±0.3
Ru/СПС MN 270 (N_2H_4)	0.042	1.9±0.7
Ru/СПС MN 270 ($NaBH_4$)	0.034	2.5±0.4

При варьировании парциального давления водорода $P(H_2)$ (от 2 до 10 МПа) было установлено, что активность катализатора зависит от $P(H_2)$. Однако повышение давления выше 4 МПа отрицательно сказывается на селективности процесса (значение селективности снижается с 96.6 до 95.2 %). Исходя из этого, все последующие эксперименты по гидрированию D-глюкозы проводились при 4 МПа.

Исследование зависимости конверсия D-глюкозы от температуры (на рутениевом катализаторе Ru/СПС MN 270 (H_2)) показало, что при увеличении температуры с 363 К до 413 К конверсия увеличивается, но при этом, повышение температуры от 373 К до 413 К приводит к снижению селективности процесса (с 98.6 % до 96.6 %). Поэтому дальнейшие кинетические исследования проводились при 373 К.

Кинетические эксперименты по изучению влияния концентрации субстрата и количества катализатора проводились при парциальном давлении водорода 4 МПа и температуре 373 К. Начальная концентрации субстрата (C_0) и катализатора (C_k) варьировались в следующих пределах: C_0 0.2 – 3.2 моль/л, и C_k 0.00116 - 0.00344 моль (Ru)/л. Зависимости конверсии субстрата от времени реакции при различных концентрациях субстрата и катализатора для Ru/СПС MN 270 (H_2) представлены на рис.2. Исследование стабильности катализатора Ru/СПС MN 270 (H_2) в повторных циклах гидрирования D-глюкозы показало, что происходит увеличение конверсии субстрата при незначительном уменьшении селективности процесса с каждым последующем рециклом (табл. 4). Полученные данные позволяют сделать вывод о высокой стабильностью рутениевых катализаторов на полимерном носителе.

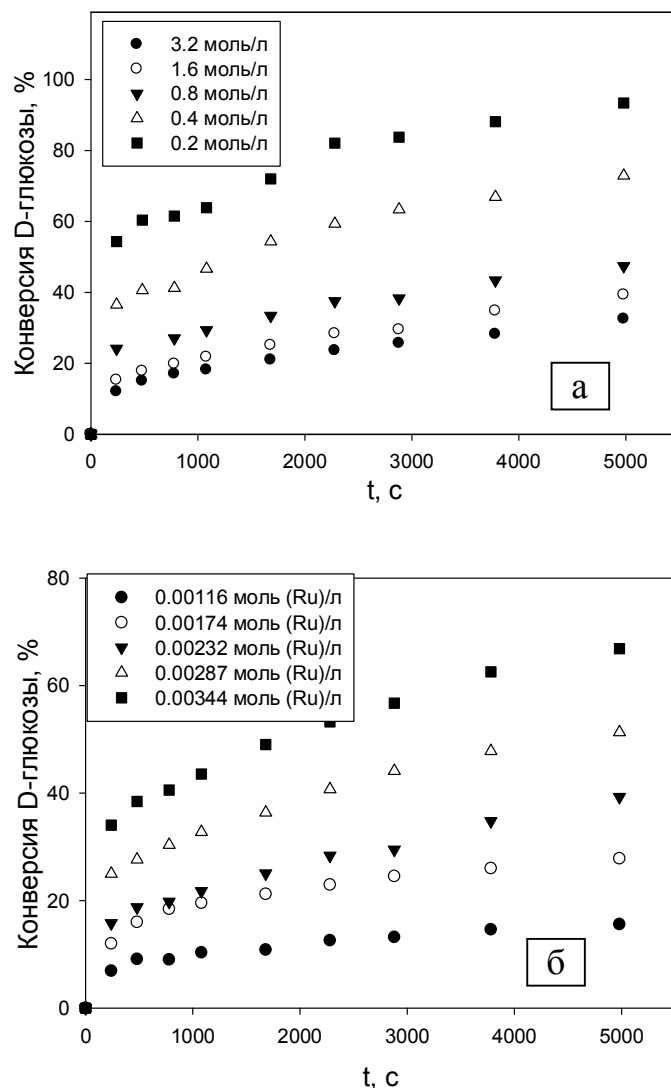


Рисунок 2 – Зависимость конверсии субстрата от времени реакции при различных концентрациях а) субстрата ($C_k=0.00232$ моль (Ru)/л) и б) катализатора ($C_0=1.6$ моль/л)

Таблица 4 Данные по исследованию стабильности катализатора Ru/СПС MN 270 (H_2) (C_0 1.6 моль /л, C_k 0.00232 моль (Ru)/л, $P(H_2)$ 4 МПа, температура 373 К)

Катализатор	Число повторных циклов	Конверсия, %	Селективность, %
Ru/СПС MN 270 (H_2)	0	40.9	98.5
	1	41.1	98.4
	5	41.7	98.1
	10	42.8	97.9

Физико-химическое исследование каталитических систем. В качестве носителя Ru-содержащих наночастиц был использован сверхсшитый полистирол, который обладает развитой внутренней поверхностью (рис. 3), узким распределением пор по размерам, характеризуется преобладанием микро- и мезопор и способностью набухать в любых растворителях, в том числе в осадителях для исходного полимера.

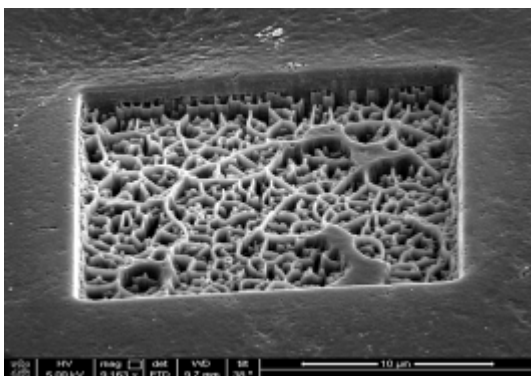


Рисунок 3 – Изображение внутренней структуры СПС MN 270 (метод РИМ)

В ходе определения удельной поверхности катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота были получены изотермы адсорбции-десорбции, распределение удельной площади, а также объема пор в зависимости от их диаметра. Результаты исследования удельной площади поверхности носителей и катализаторов на их основе представлены в таблице 5. Из представленных данных (табл. 5) видно, что при пропитке катализатора прекурсором, он заполняет поры СПС MN 270, что закономерно приводит к уменьшению удельной поверхности. Показано, что природа восстанавливающего агента оказывает влияние на изменение удельной поверхности катализатора и на формирование в порах Ru-содержащих частиц определенного размера.

Таблица 5 Значения удельной площади поверхности образцов и содержания в них Ru

№ Образца	Образец	Удельная площадь поверхности				Содержание Ru, %
		Модель БЭТ		t-график		
		$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$k_{\text{БЭТ}}$	$S_t, \text{ м}^2/\text{г}$	k_t	
1	СПС MN 270	1255	0.99941	252 ¹⁾ 1036 ²⁾ 1288 ³⁾	0.99516	-
2	СПС MN 100	724	0.99954	189 ¹⁾ 603 ²⁾ 792 ³⁾	0.99981	-
3	Ru/СПС MN 270 (H ₂)	1150	0.99951	217 ¹⁾ 933 ²⁾ 1150 ³⁾	0.99746	2.9
4	Ru/СПС MN 100 (H ₂)	698	0.99953	151 ¹⁾ 610 ²⁾ 761 ³⁾	0.99939	3.0
5	Ru/СПС MN 270 (N ₂ H ₄)	1219	0.99949	248 ¹⁾ 971 ²⁾ 1219 ³⁾	0.99838	2.8
6	Ru/СПС MN 270 (NaBH ₄)	1264	0.99952	239 ¹⁾ 1022 ²⁾ 1261 ³⁾	0.99720	3.0
7	Ru/СПС MN 270 (H ₂) отработанный	-	-	-	-	2.9

¹⁾ – удельная площадь поверхность по расчету модели t-график;

²⁾ – удельная площадь поверхности микропор;

³⁾ – общая удельная площадь поверхности;

$S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); $k_{\text{БЭТ}}$ - корреляционный коэффициент (модель БЭТ);

S_t – удельная площадь поверхности (t-график); k_t - корреляционный коэффициент (t-график).

При восстановлении водородом происходит уменьшение удельной площади поверхности на 105 м²/г по модели БЭТ, на 138 м²/г в соответствии с t-графиком, также

наблюдается уменьшение удельной площади поверхности микропор на $103 \text{ м}^2/\text{г}$. Все вышеперечисленное свидетельствует о заполнении микропор сформированными Ru-содержащими частицами. При использовании в качестве восстановителей N_2H_4 и NaBH_4 не происходит существенного изменения удельной площади поверхности микропор, что вероятно связано с формированием более крупных частиц и агрегатов (табл. 5 образец 5 и 6), сформированных в устьях пор полимера. Данное предположение получило подтверждение при последующем исследовании данных катализаторов методом ПЭМ.

При введении прекурсора в матрицу СПС MN 100 (табл. 5 образец 2 и 4) с последующим восстановлением водородом наблюдается незначительное уменьшение удельной площади поверхности.

В таблице 5 представлены результаты элементного анализа по содержанию рутения в изучаемых катализаторах, Необходимо отметить, что достигнуто примерно одинаковое содержание рутения во всех образцах.

Для установления состава поверхности носителя СПС MN 270 и СПС MN 100, а также для определения качественного и количественного состава (ат. %) поверхности Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных в матрице СПС MN 270 было проведено исследование образцов катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. В ходе РФЭС- исследования было установлено, что поверхность СПС MN 100 отличается от СПС MN 270 присутствием атомов азота, что связано с наличием аминогрупп (табл. 6).

Таблица 6 Качественный и количественный состав поверхности носителя

Образец носителя	Состав поверхности, ат.%			
	C	O	Cl	N
СПС MN 100	91.964	5.570	0.301	2.165
СПС MN 270	95.726	4.152	0.122	0.000

В таблице 7 представлены данные РФЭС по качественному и количественному составу (ат. %) поверхности Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных в матрице СПС MN 270. Из представленных данных видно, что при восстановлении Ru/СПС MN 270 происходит полное превращение рутенат-аниона $[\text{RuO}_x(\text{OH})_y]^{z-}$ (Rut). По результатам моделирования $3p$ подуровня рутения (табл. 7) было установлено, что рутений на поверхности находится в виде смеси рутения (0) и диоксида (Ru(IV)) с разной степенью гидратированности, с преобладанием последнего. Аналогичные данные по составу поверхности были получены для Ru/СПС MN 270 (N_2H_4) и Ru/СПС MN 270 (NaBH_4).

Таблица 7 Качественный и количественный состав (ат. %) поверхности Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных в матрице СПС MN 270 по данным РФЭС (в скобках указаны значения энергии связи для Ru $3p_{3/2}$, эВ)

Соединение	Катализатор		
	Ru/СПС MN 270	Ru/СПС MN 270 (H_2)	Ru/СПС MN 270 (H_2) отработанный
Ru	9.55 (462.5)	10.55 (461.1)	11.11 (461.4)
RuO_2	0.00	43.94 (462.4)	24.22 (462.8)
$\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	46.78 (463.5)	45.56 (463.3)	64.67 (463.4)
Rut	43.63 (465.2)	0.00	0.00

Для установления размеров Ru-содержащих частиц, синтезированных в матрице сверхсшитого полистирола, было проведено ПЭМ-исследование образцов катализаторов.

По результатам ПЭМ-исследования проанализированы фотографии ультратонких срезов катализаторов и рассчитаны распределения частиц по размерам (рис. 4 и 5). Средний диаметр частиц для исходного катализатора составил 1.4 ± 0.3 нм, для восстановленного водородом – 1.4 ± 0.3 нм, для отработанного Ru/СПС MN 270 (H_2) – 1.5 ± 0.4 нм, для восстановленного $NaBH_4$ – 2.5 ± 0.4 нм, для восстановленного N_2H_4 1.9 ± 0.7 нм. Для катализаторов Ru/СПС MN 270, Ru/СПС MN 270 (H_2) и отработанного катализатора Ru/СПС MN 270 (H_2) наблюдается узкое распределение частиц активной фазы по размерам, и отсутствие агрегации и “кластерообразования”. Использование в качестве восстановителя $NaBH_4$ способствует формированию наночастиц и агрегатов, а при использовании медленного восстановителя (N_2H_4) идет стадия формирования Ru-содержащих частиц. При проведении процесса гидрирования D-глюкозы наблюдается процесс образования частиц, а также их укрупнение вследствие миграции Ru-содержащих соединений к частицам активной фазы (рис. 5 а).

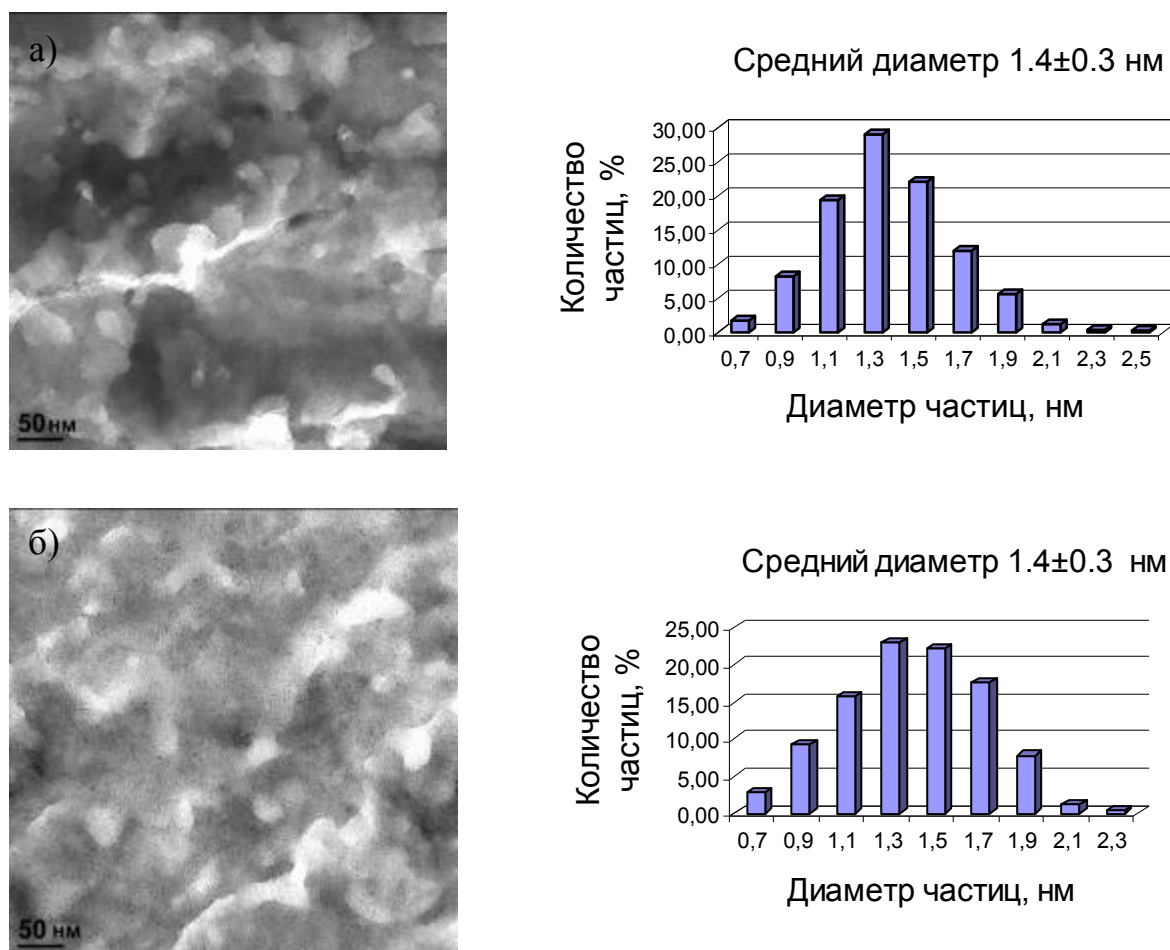
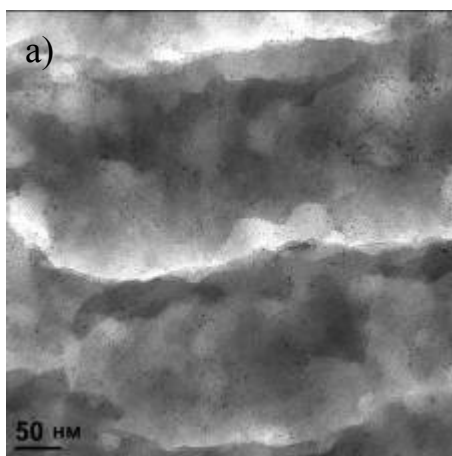
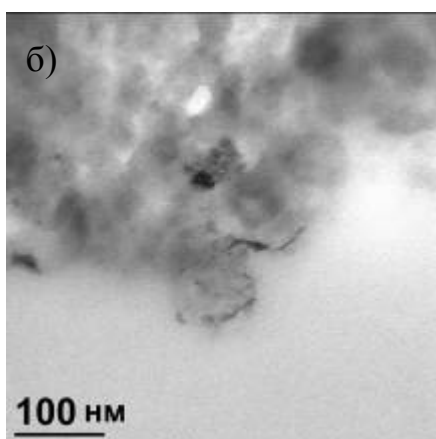
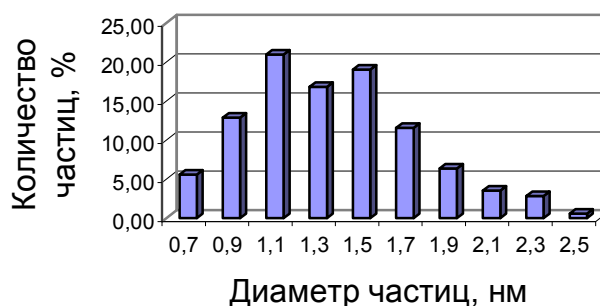


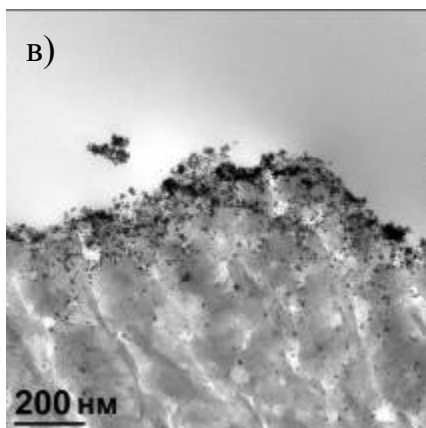
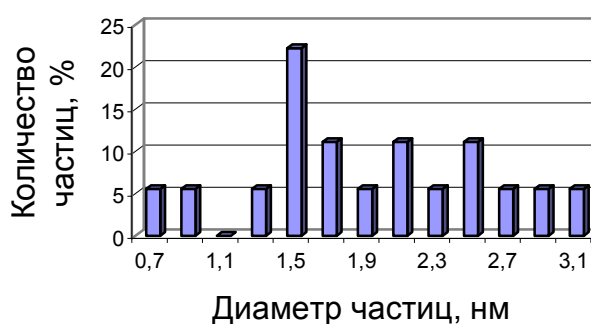
Рисунок 4 – ПЭМ - фотографии образцов и гистограммы распределения размеров Ru-содержащих частиц: а) Ru/СПС MN 270, б) Ru/СПС MN 270 (H_2)



Средний диаметр 1.5 ± 0.4 нм



Средний диаметр 1.9 ± 0.7 нм



Средний диаметр 2.5 ± 0.4 нм



Рисунок 5 – ПЭМ - фотографии образцов и гистограммы распределения размеров Ru-содержащих частиц: а) отработанного катализатора Ru/CPS MN 270 (H_2), б) Ru/CPS MN 270 (N_2H_4) и в) Ru/CPS MN 270 ($NaBH_4$)

Полученные данные ПЭМ спектроскопии показывают возможность целенаправленного формирования Ru-содержащих наночастиц заданного размера и состава в полимерной матрице СПС. Варьирование типа восстановителя показало, что оптимальным является водород, использование которого обеспечивает формирование монодисперсных частиц минимального диаметра (1.5 ± 0.4 нм) и максимальной каталитической активности в гидрировании D-глюкозы (табл. 3).

На основании результатов, полученных при изучении кинетики и физико-химических исследованиях, проведено формально-кинетическое описание процесса

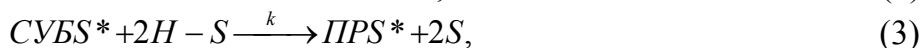
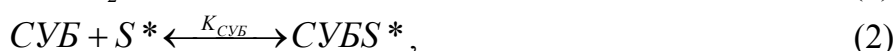
гидрирования D-глюкозы на оптимальном рутениевом катализаторе и предложена гипотеза механизма процесса.

Следует отметить, что перед проведением кинетического эксперимента, рутениевый катализатор насыщали в стационарных условиях водородом в течении 1 часа при рабочем парциальном давлении водорода и температуре. Это способствовало значительному повышению доли активированного водорода на поверхности активной фазы катализатора, что привело к существенному повышению конверсии D-глюкозы в начальный период проведения реакции гидрирования. Высокая скорость начального периода процесса и его явная нестационарность (например, связанная с резким уменьшением поверхностно-активного водорода) не позволило детально рассмотреть начальный период реакции гидрирования. В связи с чем, формально-кинетическое описание и предположение о гипотезе механизма гидрирования D-глюкозы было сделано для последующей (конечной) стадии процесса.

Гипотеза механизма гидрирования D-глюкозы была выдвинута на основе проведенного выше анализа кинетических экспериментальных данных и результатов физико-химических исследований, а также при постулировании следующих утверждений:

1. По результатам физико-химических исследований Ru-содержащих наночастиц было показано наличие рутения в состояниях Ru (0) и Ru (IV) на поверхности каталитически активной фазы. В связи с этим было предложено наличие двух типов активных центров, обозначенных соответственно как "S" и "S*" центры и за основу гипотезы взят механизм Ленгмюра-Хиншельвуда.
2. Молекулярный водород сорбируется на S - центрах, давая атомы хемосорбированного водорода.
3. Субстрат адсорбируется на S* центрах.
4. Хемосорбированный водород взаимодействует с субстратом, адсорбированным на центре S*.
5. Продукт десорбируется с S* центров.

Можно предложить следующую последовательность элементарных шагов для механизма гидрирования D-глюкозы:



где S и S* представляют собой свободные активные центры, K_H , $K_{C_{УБ}}$, K_{PP} – константы адсорбционно-десорбционного равновесия для водорода, субстрата и продукта, соответственно, и k – константа скорости реакции, протекающей на поверхности.

Предполагается незначительное заполнение поверхности атомами водорода и, преобладание количества занятых адсорбированными субстратом и продуктом центрах S* над свободными центрами S, вследствие чего выражение для скорости превращения D-глюкозы можно выразить следующим образом:

$$-\frac{dC_{C_{УБ}}}{d\tau} = \frac{K'' C_{C_{УБ}}}{C_{C_{УБ}} + \frac{K_{PP}}{K_{C_{УБ}}} C_{PP}}, \quad (5)$$

где $K'' = kK_H P_{H_2}$.

Формально-кинетическое описание процесса гидрирования. На основании полученных экспериментальных данных была подобрана оптимальная формально-кинетическая модель, хорошо описывающая кинетические закономерности гидрирования D-глюкозы на Ru/СПС MN 270 (H₂) (рис. 6):

$$W = \frac{kX_1}{X_1 + QX_2} \quad (6)$$

Из представленной формально-кинетической модели видно, что в уравнении модели вводится знаменатель с адсорбционным параметром (Q), то есть для катализатора, существенное значение имеют адсорбционные процессы. На основании модели были рассчитаны кинетические параметры гидрирования при различных температурах, а также найдено значение $E_{\text{каж}} 56 \pm 4$ кДж/моль. Полученное значение $E_{\text{каж}}$ ниже чем при использовании 5% Ru/C фирмы Engelhard ($E_{\text{каж}} 73 \pm 4$ кДж/моль).

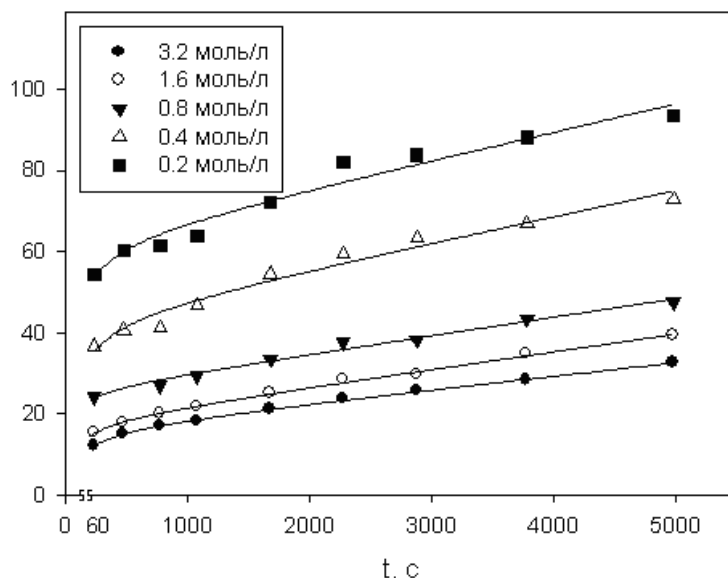


Рисунок 6 – Зависимость конверсии D-глюкозы от времени при разных C_0 (точки – эксперимент, сплошная линия – расчет)

Полученное выражение (5) совпадает с уравнением модели (6) при:

$$X_1 = C_{\text{СВБ}} \quad X_2 = C_{\text{ПР}}, \quad (6)$$

$$k = K'' = kK_H P_{\text{H}_2}, \quad (7)$$

$$Q = \frac{K_{\text{ПР}}}{K_{\text{СВБ}}}. \quad (8)$$

$P(\text{H}_2)$ остается постоянным во время реакции и, следовательно, его можно включить в константу k , для проведения процесса при постоянном давлении.

Совпадение полученного кинетического уравнения (5) с уравнением модели (6) позволяет высказать предположение о правильности гипотезы и раскрыть физический смысл параметров модели.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1) Впервые разработана методика синтеза рутениевого катализатора на основе матрицы сверхсшитого полистирола, обеспечивающей контроль процесса формирования наночастиц активной фазы.

2) Варьирование состава полимерной матрицы и типа восстановителя позволило впервые осуществить целенаправленный синтез Ru-содержащих частиц заданного размера и состава. Установлено, что на активность рутениевого катализатора влияет как носитель, так и природа восстановителя. Показано, что использование в качестве восстановителей N_2H_4 и $NaBH_4$, приводит к формированию более крупных рутенийсодержащих наночастиц, вследствие чего уменьшается каталитическая активность.

3) Физико-химические исследования носителей и катализаторов показали, что формирование Ru-содержащих наночастиц происходит в микро-, мезопорах и в приповерхностных слоях полимерного носителя. Сформированные наночастицы имеют смешанную природу и содержат как Ru(0) так и соединения Ru(IV).

4) Впервые были протестированы рутениевые катализаторы, синтезированные на основе СПС. Выявлены общие кинетические закономерности каталитического гидрирования D-глюкозы при различной температуре, парциальном давлении водорода, C_0 и C_k . Определены оптимальные условия процесса: C_k 0.00232 моль Ru/л, C_0 1.6 моль/л, парциальное давление водорода 4 МПа, температура 373 К.

5) Установлено, что наиболее эффективный катализатор Ru/СПС MN 270 (H_2) проявляет высокую активность и селективность в процессе гидрирования D-глюкозы до D-сорбита; обладает развитой удельной поверхностью, а наночастицы активной фазы монодисперсны и имеют средний диаметр 1.4 ± 0.3 нм.

6) Установлено, что синтезированные рутениевые катализаторы обладают высокой стабильностью, сохраняя в повторных циклах (до 10 циклов) значительную активность и обеспечивая селективность процесса не менее 98 %.

7) Выполнена математическая обработка экспериментальных данных, которая позволила определить основные кинетические параметры каталитического процесса гидрирования D-глюкозы до D-сорбита. Выдвинута гипотеза механизма реакции и раскрыт физический смысл кинетических параметров предложенной формально-кинетической модели.

8) По материалам диссертационного исследования получен патент РФ № 2366504 «Катализатор селективного гидрирования органических соединений и способ его получения» и подана заявка № 2011150431 на получения патента.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Григорьев М.Е., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Наночастицы Ru, импрегнированные в матрицу сверхсшитого полистирола, в каталитическом синтезе D-сорбита // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т.53. № 1. С. 54-57.

2. Григорьев М.Е., Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Сульман М.Г., Долуда В.Ю., Никошвили Л.Ж, Быков А.В., Гавриленко А.В., Сидоров А.И., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М. Наноразмерные Pt-, Ru-, Pd- содержащие катализаторы для

органического синтеза и решения проблем экологии // Журнал «Катализ в промышленности». 2011. № 3. С. 51-63.

3. Григорьев М.Е. Гидрирование D-глюкозы до D-сорбита на наночастицах Ru, стабилизированных сверхсшитым полистиролом // Материалы докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2009. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс. 2009.

4. Григорьев М.Е., Щенников С.В. Структура Ru катализатора и его активность в процессе гидрирования D-глюкозы // Материалы второй конференции с элементами научной школы для молодежи «Органические гибридные наноматериалы». Иваново. 2009. С. 129-132.

5. Катализатор селективного гидрирования органических соединений и способ его получения: пат. 2366504 Российская Федерация, № 2008121372/04, заявл. 27.05.2008, опубл. 10.09.2009, бюллетень № 25. С. 11.

6. Григорьев М.Е. Каталитическое гидрирование D-глюкозы до D-сорбита // Конференция «Наукоемкие химические технологии». Москва. 2009. С. 20-22.

7. Grigor'ev M., Sulman E., Matveeva V., Nikoshvili L., Demidenko G., Valetsky P., Bronstein L. Polymeric nanocomposites – effective stabilizers of catalytically active metals nanoparticles // Евразийский симпозиум по инновациям в катализе и электрохимии, посвященный 100-летию академика Д.В. Сокольского. Тезисы докладов. Республика Казахстан. Алматы. 2010. ОР-2-10. С. 50.

8. Grigor'ev M., Matveeva V., Sulman E., Bronstein L., Sulman M. Supported metal-organic catalysts and biocatalysts for fine organic synthesis and environmental protection // Abstracts of 239th American Chemical Society National Meeting & Exposition. San Francisco. 2010. CD.

9. Grigor'ev M., Sulman E., Matveeva V., Doluda V., Nikoshvili L., Bykov A., Demidenko G., Bronstein L. Preparation of the polymer-stabilized and supported nanostructured catalysts // Proceedings of the 10th International Symposium “Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts”. Louvain-la-Neuve. Belgium. 2010. P. 153.

10. Grigor'ev M., Sulman E., Matveeva V., Doluda V., Sulman M., Schennikov S., Bykov A., Lakina N., Tkachenko O., Kustov L., Bronstein L. Polymer-stabilized metal-containing nanoparticles in catalytic hydrogenation // Abstracts of Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (TOCAT6/APCAT5) “Innovation driven by catalysis”. Sapporo. Japan. 2010. GP20-031. P. 139.

11. Grigor'ev M., Sulman E., Doluda V., Nikoshvili L., Dzwigaj S., Kustov L., Tkachenko O., Bykov A., Schennikov S., Matveeva V., Sulman M. Selective hydrogenation of monosaccharides using polymer-stabilized metal nanoparticles // Abstracts of EuropaCat IX “Catalysis for a Sustainable world”. Salamanca. Spain. 2009. O3-9. P.139.

12. Григорьев М.Е. Математическое моделирование кинетики процесса гидрирования D-глюкозы // Сборник статей III Международной научно-технической конференции молодых специалистов, аспирантов и студентов. Пенза, 2009. С.116-118

13. Григорьев М.Е. Зависимость между способом приготовления Ru-катализатора и его активностью при гидрировании D-глюкозы до D-сорбита // Вестник ТГТУ. Тверь. 2009. вып. 14. С. 99-102.

14. Заявка № 2011150431 от 13.12.2011 на получение патента «Способ получения Ru катализатора для гидрирования D-глюкозы».