Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ПРОЦЕНКО Игорь Игоревич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Специальность *02.00.04* – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель –
кандидат химических наук, доцент
Никошвили Линда Жановна

ТВЕРЬ – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 5
ВВЕДЕНИЕ.....6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11
1.1 Общие сведения о теме исследования.....11
1.1.1 Лигноцеллюлозная биомасса как альтернативный источник углерода 11
1.1.2 Левулиновая кислота, ее свойства и краткая история синтеза.....11
1.1.3 Получение левулиновой кислоты 13
1.1.4 Левулиновая кислота как молекула-«платформа» 14
1.1.5 γ-валеролактон, его свойства и применение 16
1.2 Физико-химические основы процесса селективного гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона 16
1.2.1 Использование комплексных соединений металлов для синтеза γ-валеролактона 17
1.2.2 Использование гетерогенных металлосодержащих систем в синтезе γ-валеролактона.....17
1.2.3 Ru-содержащие гетерогенные системы гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона 19
1.2.4 Влияние природы растворителя 19
1.2.5 Влияние источников водорода 20
1.3 Общие представления о механизме и кинетических закономерностях процесса гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона 21
1.3.1 Возможные пути реакции жидкофазного гидрирования 21
1.3.2 Предполагаемые механизмы гидрирования.....22
1.3.3 Макрокинетические особенности гидрирования левулиновой кислоты 30
1.3.4 Микрокинетические особенности гидрирования левулиновой кислоты 37
1.4 Возможности применения наночастиц диоксида рутения для ускорения реакции гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона 41
1.4.1 Рутений как наиболее селективный металл для гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона 41
1.4.2 Особенности структуры и основные характеристики частиц диоксида рутения.....41
1.4.3 Реакционная способность и кислотно-основные свойства поверхности RuO_2 42
1.4.4 Адсорбция водорода и воды на поверхности рутила RuO_2(110) 43
1.4.5 Сверхсшитый полистирол как основа для создания Ru-содержащих композитов.....46
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ 49

2 МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ 50
2.1 Методика синтеза композитных систем на основе полимер-стабилизированных частиц диоксида рутения 50
2.2 Методика обработки композитов водородом 51
2.2.1 Обработка композитов Ru/СПС в токе водорода 51
2.2.2 Обработка композитов Ru/СПС борогидридом натрия 51
2.3 Оборудование и методика проведения экспериментов 52
2.3.1 Экспериментальная установка для проведения гидрирования в статических условиях под давлением 52
2.3.2 Методика проведения гидрирования под давлением 53
2.3.3 Методика анализа жидкой фазы 53
2.4 Физико-химические методы исследования синтезированных композитов 56
2.4.1 Низкотемпературная адсорбция азота 56
2.4.2 Рентгенфлуоресцентный анализ 58
2.4.3 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия 60
2.4.4 Просвечивающая электронная микроскопия 61
2.4.5 Растровая электронная микроскопия 62
2.4.6 Инфракрасная Фурье-спектроскопия 63
2.5 Использованные реактивы и материалы 65
3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 68
3.1 Выбор типа полимерной матрицы, содержания рутения и способа обработки синтезированных композитов водородом 68
3.1.1 Влияние типа полимерной матрицы и содержания рутения 68
3.1.2 Влияние способа обработки композитов Ru/СПС водородом 69
3.2 Результаты физико-химического исследования наиболее активной композитной системы Ru/СПС 71
3.2.1 Определение удельной поверхности и пористости исходной полимерной матрицы и синтезированных на ее основе композитов низкотемпературной адсорбцией азота 72
3.2.2 Рентгенофотоэлектронное исследование образцов 74
3.2.3 Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии 77
3.2.4 Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии 78
3.2.5 Инфракрасная Фурье-спектроскопия исходной полимерной матрицы и синтезированных на ее основе композитов 79
3.3 Влияние условий проведения реакции гидрирования левулиновой кислоты на активность выбранного композита Ru/СПС 81

3.3.1 Влияние интенсивности перемешивания 81
3.3.2 Влияние парциального давления водорода 82
3.3.3 Влияние температуры 84
3.3.4 Влияние соотношения субстрат/рутений 88
3.3.5 Сравнение активности выбранного композита Ru/СПС и коммерческого Ru/C в реакции гидрирования левулиновой кислоты 89
3.3.6 Исследование стабильности выбранного композита Ru/СПС при повторном использовании в реакции гидрирования левулиновой кислоты 90
3.4 Разработка макрокинетической модели процесса гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона с использованием композитов на основе Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных сверхсшитым полистиролом 91
3.4.1 Выбор и проверка макрокинетических моделей процесса на адекватность 92
3.4.2 Макрокинетическое моделирование процесса гидрирования левулиновой кислоты с использованием механизмов типа Или–Ридила и Ленгмюра–Хиншельвуда 93
3.5 Гипотеза о механизме реакции гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона с использованием композитных систем на основе полимер-стабилизированных частиц диоксида рутения 100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 105
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 107

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

4-ГПК – 4-гидроксипентановая кислота

ГВЛ – γ-валеролактон

ЛК – левулиновая кислота

МК – муравьиная кислота

СПС – сверхсшитый полистирол

ТГФ – тетрагидрофуран

ЛЦБ – лигноцеллюлозная биомасса

ГДО – гидродеоксигенирование

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенфлуоресцентный анализ

РФЭС – рентгенофотоэлектронная спектроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ТФП – теория функционала плотности

БЭТ – модель Брунауэра–Эммета–Теллера

И–Р – модель/механизм Или–Ридила

Л–Х – модель/механизм Ленгмюра–Хиншельвуда

ЛХХВ – модель/механизм Ленгмюра–Хиншельвуда–Хоугена–Ватсона

$C_{ЛК,0}$ – начальная концентрация ЛК в жидкой фазе, моль/дм^3

$C_{ЛК}$ – концентрация ЛК в жидкой фазе, моль/дм^3

$K_{ЛК}$ – константа адсорбционного равновесия для ЛК, дм^3/моль

K_{H_2} – константа адсорбционного равновесия для водорода, МПа$^{-1}$

P_{H_2} – парциальное давление водорода, МПа

T – температура, °С

$E_{a\ каж.}$ – кажущаяся энергия активации, кДж/моль

n – порядок реакции

R – каталитическая активность, моль$_{ЛК}$·моль$_{Ru}^{-1}$·мин$^{-1}$

TOF – turnover frequency, частота оборотов, с$^{-1}$

Ⓢ – активный центр на поверхности каталитически активной фазы

Рисунки, п. 1.3.2: *Мет.* и *Кисл.* – металлические и кислотные центры, соответственно

σ – среднеквадратичное отклонение расчетных значений концентраций ЛК от экспериментальных

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы и общая характеристика работы.

Создание наноразмерных металлосодержащих частиц для различных применений является актуальной задачей. Так, наночастицы диоксида рутения проявляют каталитические свойства, обусловленные уникальными особенностями поверхности RuO_2, при условии их стабилизации, в частности, в полимерном окружении. Одним из возможных применений подобных композитных систем могут быть реакции гидрирования с использованием молекулярного водорода. Известно, что гетерогенные системы, содержащие сверхсшитый полистирол (СПС) в качестве стабилизатора активной фазы, обладают высоким потенциалом применения в реакциях селективного гидрирования моно- и дисахаридов, ненасыщенных спиртов, фурфурола, гидрогенолиза целлюлозы, гидродеоксигенирования карбоновых кислот. Однако возможности использования композитов на основе диоксида рутения в настоящее время продолжают активно исследоваться.

В последнее время большое внимание уделяется процессам гидрирования химических веществ, получаемых на основе лигноцеллюлозной биомассы (ЛЦБ), которая является одним из наиболее распространенных и привлекательных источников возобновляемого углерода. Поскольку ЛЦБ содержит сложные молекулярные структуры, молекулы-«платформы» с простыми структурами часто используются в качестве модельных соединений для «преодоления разрыва» между конверсией биомассы и конечными целевыми видами топлива / химическими веществами. Так, левулиновая кислота (ЛК), получаемая в результате гидролиза ЛЦБ, признана одной из перспективных универсальных молекул-«платформ» для устойчивого производства высокоэнергетических топлив и ценных химических веществ [1–3].

ЛК может быть преобразована в ряд производных с высоким потенциалом применения, в частности, в γ-валеролактон (ГВЛ), который используется в качестве растворителя для обработки биомассы; при производстве топлив и топливных добавок, пригодных для смешивания с бензином, дизельным и авиационным топливом; а также в тонком органическом синтезе [4–6]. ГВЛ, как правило, получают путем гидрирования ЛК на нанесенных металлических катализаторах с использованием в качестве восстановителя газообразного водорода.

Анализ литературных источников показывает, что применение Ru-содержащих гетерогенных систем, в частности, коммерческого Ru/C, позволяет достичь полной конверсии ЛК с максимальным (100%) выходом ГВЛ [7–9]. В отличие от активированного угля, применение полимеров в качестве носителей позволяет реализовать их важное преимущество – способность формировать наноструктуры, которые можно использовать для контроля размера

наночастиц каталитически активной фазы и их стабилизации при многократном повторном использовании. Кроме того, вопрос изучения макрокинетики и механизмов гидрирования ЛК до ГВЛ, особенно в присутствии частиц диоксида рутения наноразмерного диапазона, недостаточно освещен в литературе, хотя моделирование процессов крайне необходимо для последующей разработки технологии получения химических продуктов.

Учитывая вышеизложенное, исследование физико-химических закономерностей реакции селективного гидрирования ЛК до ГВЛ на Ru-содержащих частицах, стабилизированных СПС, является актуальным.

Область исследований соответствует паспорту специальности ВАК 02.00.04 – *Физическая химия* в части пунктов 3, 7, 10, 11.

Целью настоящей работы является исследование физико-химических особенностей гидрирования левулиновой кислоты с применением Ru-содержащих полимер-стабилизированных наночастиц.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

– проведен анализ современной научно-технической литературы, нормативно-технической документации и других материалов, посвященных изучению физико-химических закономерностей гидрирования ЛК до ГВЛ с использованием металлосодержащих систем;

– синтезированы композитные системы на основе частиц диоксида рутения, стабилизированных в полимерном окружении СПС, при варьировании типа СПС, содержания рутения и способа обработки водородом;

– разработана методика проведения процесса гидрирования ЛК до ГВЛ и выполнено тестирование синтезированных композитов на основе Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных СПС, в ходе которого был произведен подбор условий проведения процесса: интенсивность перемешивания, парциальное давление водорода, температура, соотношение субстрат(ЛК)/рутений;

– исследованы границы стабильности синтезированных Ru-содержащих композитов при повторном использовании в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ в выбранных условиях;

– проведено физико-химическое исследование наиболее активного в гидрировании ЛК композита на основе Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных СПС, с целью установления морфологии и состава активной фазы, результаты которого использовались для объяснения реакционной способности выбранного композита;

– проведены исследования макрокинетики гидрирования ЛК с применением Ru-содержащих композитов, на основании которых предложена формально-кинетическая модель реакции и выдвинута гипотеза о механизме селективного гидрирования ЛК до ГВЛ.

Научная новизна. Полученные при выполнении настоящей работы результаты обладают высокой степенью научной новизны. Впервые получены следующие важные результаты:

– синтезированы композитные системы на основе полимер-стабилизированных частиц диоксида рутения, для которых в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде исследовано влияние интенсивности перемешивания, давления водорода, температуры, соотношения субстрат(ЛК)/рутений. Для наиболее активного Ru-содержащего композита (5%-Ru/MN100-H_2) подобраны условия гидрирования ЛК с достижением практически 100% конверсии ЛК при 100% селективности по целевому продукту (ГВЛ);

– изучены макрокинетические особенности процесса гидрирования ЛК с применением Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных матрицей СПС, а также определены кинетические и термодинамические параметры этого процесса (кажущаяся энергия активации, частные порядки реакции, константы адсорбционного равновесия);

– на основании данных физико-химического исследования выбранного композита, а также моделирования макрокинетики процесса гидрирования ЛК, предложена гипотеза о механизме селективного гидрирования ЛК до ГВЛ с применением Ru-содержащих наночастиц.

Практическая значимость работы. Полученные в ходе выполнения работы результаты являются частью современной тенденции по созданию композитных полимерных материалов, способных найти применение в рамках реализации энерго- и ресурсоэффективных комплексных подходов к безотходной переработке растительной биомассы, в частности, в процессах селективного гидрирования ЛК с целью производства полупродуктов синтеза компонентов жидких топлив и других ценных химических веществ.

Личный вклад автора заключается в поиске и сборе, анализе и обобщении данных научной литературы по теме исследования. Автор освоил методики и принимал участие в синтезе композитов на основе Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных СПС, а также в интерпретации результатов физико-химических исследований образцов композитов методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной Фурье-спектроскопии. Автором лично разработана методика и проведены эксперименты по исследованию активности синтезированных композитов, а также осуществлено моделирование макрокинетики процесса гидрирования ЛК до ГВЛ. В формулировке цели и задач, планировании экспериментов, обработке и теоретическом анализе, обсуждении и описании полученных результатов, а также подготовке публикаций автор принимал непосредственное участие совместно с научным руководителем. Результаты проведенного исследования в форме устных и стендовых докладов представлялись на российских и международных конференциях, симпозиумах, съездах и конгрессах.

Работа выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета.

Достоверность и обоснованность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения исследований, согласованности и воспроизводимости результатов, полученных различными современными физико-химическими методами. Обоснованность результатов также подтверждается фактом их публикации в рецензируемых журналах, в том числе международных.

Апробация результатов исследования. Основные результаты работы доложены и обсуждены на российских и международных конференциях и конгрессах: VI Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2015» (Москва, 2015); XXIII Каргинские чтения с международным участием. Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2016); The 26th Organic Reactions Catalysis Society Conference (Майами, США, 2016); XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2016» (Москва, 2016); Всероссийская научно-практическая конференция «Саморазвивающаяся среда технического вуза: Научные исследования и экспериментальные разработки» (Тверь, 2016); VI Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2016); Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Иваново, Плес, 2016); International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering (Рим, Италия, 2016); 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering and 19th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (Прага, Чехия, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); XVI Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2016» с элементами школы молодых ученых (Москва, 2016); The 7th Asia-Pasific Congress on Catalysis (Мумбаи, Индия, 2017); II Российский конгресс по катализу (Нижний Новгород, 2017); 13th European Congress on Catalysis (Флоренция, Италия, 2017); XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2018); 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists. Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Москва, 2018); VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2018); XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2019); IX Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2019); IV Всероссийский научный симпозиум (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, Суздаль, 2019); 14th EuropaCat – European Congress on Catalysis «Catalysis without Borders» (Ахен, Германия, 2019);

5th International Conference «Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals» (Айос-Николаос, Греция, 2019); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); 5th International Congress on Catalysis for Biorefineries (Турку, Финляндия, 2019); XI International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Сочи, 2019).

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-08-01469, «Каталитическое гидрирование левулиновой кислоты с получением гамма-валеролактона – компонента жидких топлив»; проект 18-58-80008, «Разработка фундаментальных основ комплексной каталитической переработки растительной биомассы в топлива и вещества с добавленной стоимостью») и Российского научного фонда (проект 19-19-00490, «Разработка фундаментальных основ каталитической переработки продуктов гидролиза биомассы для получения платформных химикатов»).

Публикации. По результатам исследований опубликованы 34 работы, в том числе в изданиях, входящих международные реферативные базы данных Scopus и/или Web of Science — 5, а также в изданиях из рекомендованного перечня ВАК Минобрнауки РФ — 4.

Структура и объем работы. Работа состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, трех глав, заключения, списка использованных источников. Объем диссертации составляет 126 страниц. Диссертация содержит 48 рисунков и 19 таблиц. Список использованных источников включает 249 наименований.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способ получения Ru-содержащих композитов для селективного гидрирования ЛК.
2. Результаты тестирования синтезированных композитных систем в реакции гидрирования ЛК и выбор наиболее активного композита.
3. Результаты проведенного формально-кинетического моделирования, описывающего процесс гидрирования ЛК до ГВЛ с использованием композитов на основе Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных СПС.
4. Механизм гидрирования ЛК с использованием наиболее активного Ru-содержащего композита. Формы адсорбции реагентов и роль поверхности RuO_2 в образовании ГВЛ.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения о теме исследования

1.1.1 Лигноцеллюлозная биомасса как альтернативный источник углерода

Из-за истощения ресурсов ископаемого топлива, экологических проблем, глобального потепления и энергетической зависимости от некоторых стран, экспортирующих ископаемую энергию, интерес к развитию процессов и технологий для производства энергии из возобновляемых источников возрастает во всем мире. Использование ЛЦБ – привлекательный способ решения проблемы постоянного увеличения потребностей в химических веществах и энергии, которые в основном производятся из невозобновляемых ископаемых ресурсов [10, 11].

В настоящее время прилагаются значительные исследовательские усилия для разработки и коммерциализации процессов по преобразованию ЛЦБ в низкомолекулярные «строительные блоки» (рисунок 1.1), которые впоследствии могут служить исходным материалом для получения широкого спектра химических продуктов [12, 13].

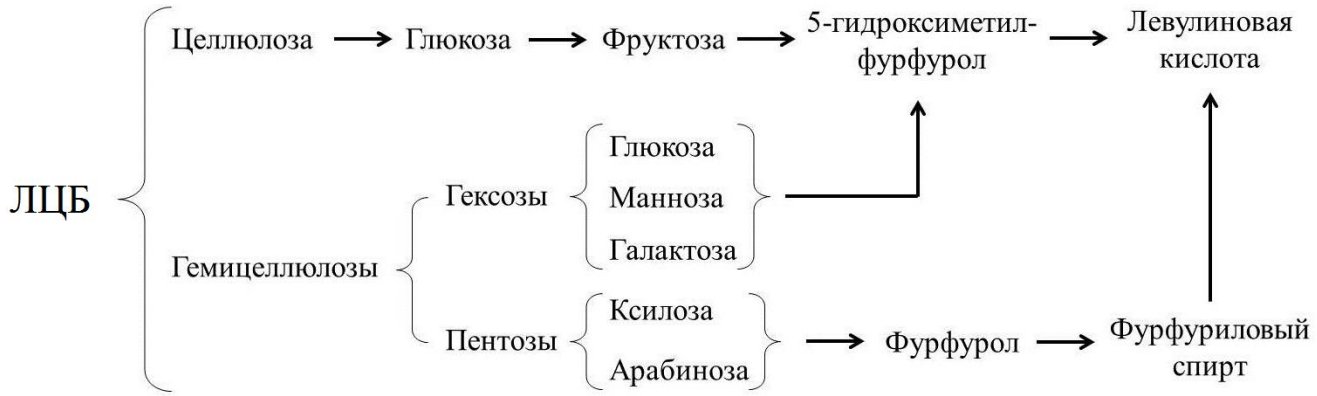


Рисунок 1.1 – Продукты переработки ЛЦБ

В частности, ЛК, полученная из ЛЦБ, может быть использована в качестве промежуточной молекулы-«платформы» для производства компонентов жидких топлив для транспортного сектора.

1.1.2 Левулиновая кислота, ее свойства и краткая история синтеза

ЛК $CH_3{-}CO{-}(CH_2)_2{-}COOH$, также известная как 4-оксопентановая (4-оксовалериановая), – простейший представитель γ-кетокислот, имеет ациклическое строение. Ее C_5-алкильная углеродная цепь содержит одну карбоксильную группу в положении 1 и одну

карбонильную группу в положении 4. Карбоксильная группа придает ЛК все типичные свойства карбоновых кислот [14, 15]. Наличие карбонильной и карбоксильной групп, их взаиморасположение, а также присутствие подвижных атомов водорода в метиленовых группах обусловливают химическую активность ЛК и позволяют синтезировать на ее основе ряд ценных химических соединений [16, 17]. ЛК легко растворима в воде и различных органических растворителях, таких как этанол, диэтиловый эфир и ацетон [18, 19].

Первые сообщения о синтезе ЛК появились в 1840 г., – она упоминается Mulder G.J. как продукт нагревания фруктозы с соляной кислотой [20]. Предшествующий термин «левулоза» для фруктозы дал ЛК ее название. Впервые ЛК описана Grote A.F.V. и Tollens B. [21]; впоследствии были исследованы основные химические свойства и различные пути ее синтеза.

В 1951 г. Frost T.R. и Kurth E.F. показали, что ЛК может быть получена из недорогого целлюлозного сырья; с 1956 г. она рассматривается как химическое вещество-«платформа» с высоким потенциалом использования [22].

Коммерческое производство ЛК в течение долгого времени не достигало значительных объемов, что было связано, главным образом, с образованием больших количеств побочных продуктов и трудноизвлекаемых материалов (например, гуминов), относительно дорогим сырьем и отсутствием эффективной технологии разделения и очистки [23, 24]. Все это исключало возможность конкуренции химии ЛК с другими химическими промежуточными продуктами, получаемыми из ископаемого сырья.

В 1970-е гг. химическое сообщество вновь сосредоточило свое внимание на ЛК как химическом сырье [25]. Использование ЛК в качестве смолы, пластификатора, текстильной добавки, лакокрасочного материала и антифриза было признано и зафиксировано в ряде исследований [26, 27].

Появившееся в 1989 г. альтернативное и рентабельное крупномасштабное производство ЛК непосредственно из ЛЦБ, базирующееся на принципах Biofine-процесса [28–30], устраняет возникающие проблемы, связанные с дорогостоящим сырьем, низкими выходами, чрезмерными затратами на оборудование и физическими свойствами, препятствующими легкому извлечению и обработке ЛК. Тем не менее, по-прежнему существует потребность в усовершенствовании технологии получения ЛК.

Производство ЛК, ее химия и ее производные на сегодняшний день находятся в центре внимания исследователей во всем мире [10, 31]. Ранее, Министерство энергетики США (U.S. Department of Energy) определило ЛК путем скрининга ~300 веществ в качестве одного из 12 потенциальных химикатов-«платформ», получаемых из биомассы, в концепции биоресурсов [12].

1.1.3 Получение левулиновой кислоты

ЛК представляет собой один из конечных продуктов гидролитического разложения гексоз, получаемых из ЛЦБ, в присутствии минеральных или твердых кислот (например, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 и др.) в автоклавных условиях [32, 33]. Так, контролируемая деградация гексозных сахаров (главным образом, глюкозы) протекает через образование 5-гидроксиметилфурфурола с получением ЛК и муравьиной кислоты (МК) в молярном соотношении 1 : 1 (рисунок 1.2) [34].

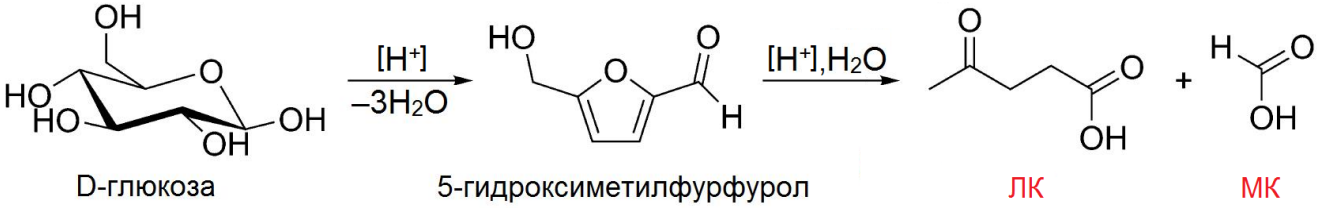


Рисунок 1.2 – Предполагаемый общий механизм реакции превращения глюкозы в ЛК [30]

Синтетический метод получения ЛК высокой чистоты основан на конверсии малеинового ангидрида [35] или гидролизе фурфурилового спирта [36, 37], реакции которого сложнее, чем кислотный гидролиз ЛЦБ. Существуют также другие альтернативные методы синтеза ЛК, а именно: окисление дигидрофурана, полученного в результате реакции α-силилированного γ-бутиролактона с реактивом Гриньяра [38], озонолиз алициклических α, β-ненасыщенных кетонов в водно-спиртовой среде [39], карбонилирование кетона, такого как 4-гидрокси-2-бутанон [19], и окисление нитроалканала [40]. Однако эти способы менее привлекательны, чем обычные кислотно-катализируемые пути гидролиза, из-за высоких затрат на сырье, реагенты и оборудование; низкого выхода ЛК (протекание нежелательных побочных реакций и полимеризация продуктов); многостадийности обработки; высоких затрат энергии и проблем утилизации отходов [41].

Одним из наиболее перспективных процессов, предназначенных для крупнотоннажного производства ЛК на основе ЛЦБ, является вышеупомянутый Biofine-процесс [28, 29, 42]. В патенте от 1989 г. описан непрерывный процесс получения фурфурола и ЛК из ЛБЦ с использованием кислотных катализаторов (HCl, HBr, H_2SO_4, H_3PO_4) [28]. Этот процесс включает кислотную деструкцию лигноцеллюлозы в трубчатом реакторе с последующей конверсией полученной смеси до ЛК в реакторе с механическим перемешиванием.

В 2014–2016 гг. Segetis Inc. (США) опубликовала несколько патентов [43–46], в которых описывается усовершенствованный процесс получения ЛК при более низких температурах

реакции, а также эффективный способ отделения ЛК от минерального кислотного катализатора. По оценкам, этот процесс значительно сокращает издержки производства ЛК. Использование высоких концентраций кислоты (например, 20–80 масс.%) и относительно низких температур реакции (60–160°C) приводит к увеличению выхода ЛК [43, 45]. Наиболее высокий выход ЛК (93 мол.%) был получен в полупериодическом режиме при температуре 90°C с использованием фруктозы в качестве сырья и серной кислоты в качестве катализатора (40 масс.%). Концентрацию фруктозы в реакторе поддерживали на низком уровне путем ее добавления в течение 2.5 ч. Кроме того, обнаружено, что с помощью этой технологии побочные продукты – гумины хорошо диспергировались в реакционной среде, что облегчало их отделение. Выделение ЛК осуществляли экстракцией органическим растворителем.

Выделение ЛК (и МК) из потока продуктов процесса получения ЛК было рассмотрено в патентах DSM IP Assets B.V. (Нидерланды) [47, 48]. Для отделения ЛК от гуминов и пигментов использовалось сочетание экстракции растворителем и нанофильтрации. Начальная стадия включает экстракцию растворителем с использованием органического растворителя. ЛК и часть растворимых гуминов переходят в органическую фазу. Затем органическую фазу подвергают стадии нанофильтрации для удаления некоторых или всех растворимых гуминов. В результате было извлечено более 80% ЛК и достигнуто полное удержание гуминов и растворенной смолы.

Можно заключить, что для синтеза ЛК используются различные углеводы, такие как глюкоза, фруктоза, сахароза и более сложные (комплексные) источники биомассы: древесина, тростниковый сахар, крахмал и др. Кроме того, ЛК также может быть получена путем переработки целлюлозных отходов, таких как шлам с бумажных фабрик, городская макулатура и сельскохозяйственные отходы [29]. Наиболее популярным и легко доступным сырьем для производства ЛК считаются моносахариды (глюкоза, фруктоза). Однако для коммерческого производства ЛК они не являются предпочтительными; кроме того, их использование более затратно по сравнению с ЛБЦ.

1.1.4 Левулиновая кислота как молекула-«платформа»

Благодаря своей бифункциональной природе, позволяющей использовать многие стратегии каталитического преобразования, ЛК является идеальным химическим веществом-«платформой» для получения ряда биохимических веществ (рисунок 1.3), включая органические кислоты, смолы, полимеры, гербициды, фармацевтические препараты, ароматические вещества, растворители, пластификаторы, поверхностно-активные вещества, антифризы, биотопливо, а также оксигенированные топливные добавки [30].

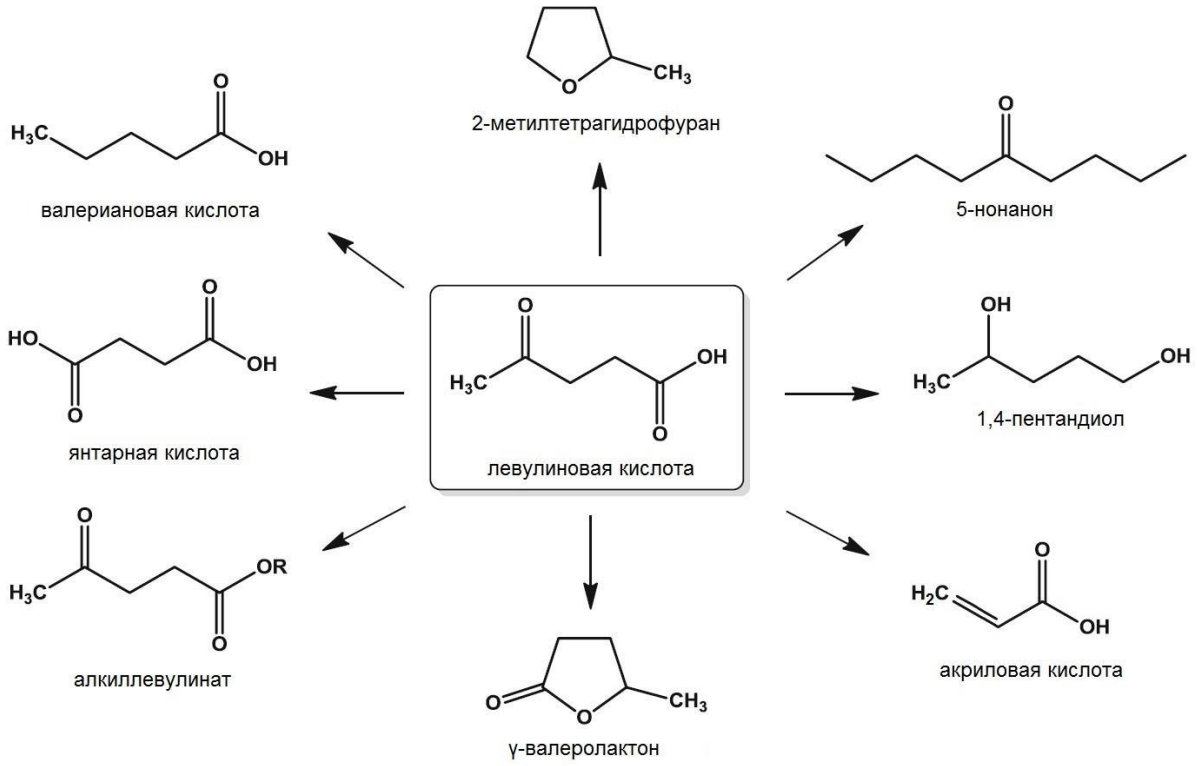


Рисунок 1.3 – Обзор важных производных ЛК

Так, ЛК может быть легко преобразована в сложные эфиры посредством этерификации с соответствующим спиртом или олефином (например, бутеном) [49] в кислой среде (рисунок 1.4).

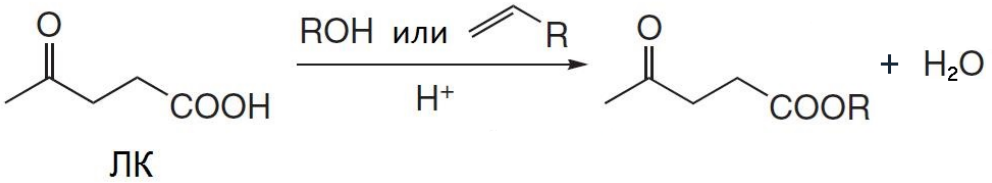


Рисунок 1.4 – Конверсия ЛК в сложные эфиры

В частности, метиловый и этиловый эфиры ЛК обладают рядом характеристик, таких как высокая маслянистость, низкая токсичность и хорошая текучесть в холодном состоянии, что делает их подходящей добавкой к дизельному топливу [50].

ЛК может быть преобразована в ГВЛ и 2-метилтетрагидрофуран путем гидрирования с очень высокими (>90%) выходами. Далее они могут быть легко смешаны с нефтепродуктами для создания более чистых горючих топлив с тем преимуществом, что они не подвержены фазовому расслоению при попадании воды (по сравнению с этанолом) [51].

В последнее время большое внимание уделяется именно ГВЛ, поскольку он может использоваться в качестве растворителя и промежуточного продукта для производства

компонентов жидких топлив, а также других химических веществ на основе возобновляемого лигноцеллюлозного сырья [52, 53].

1.1.5 γ-валеролактон, его свойства и применение

ГВЛ (4-пентанолид) $C_4OH_5(CH_3)(O)$ представляет собой 5-углерод (валеро-) циклический эфир с пятью атомами (четыре атома углерода и один кислород) в кольце (γ-лактон). ГВЛ является хиральной молекулой, при этом обычно используется в виде рацемата. Это бесцветная жидкость, устойчивая при нормальных условиях и обладающая сладким травянистым запахом, что делает ее пригодной для производства парфюмерии и пищевых добавок [54]. ГВЛ имеет низкую температуру плавления (−31°C), высокую температуру кипения (207°C), смешивается с водой, низкотоксичен и является биоразлагаемым [55]. Свойства ГВЛ делают его достаточно стабильным и реакционноспособным [56] для получения различных соединений, включая бутен, валериановую кислоту и 5-нонанон [57, 58], а также позволяют использовать ГВЛ в качестве растворителя [55].

ГВЛ может использоваться непосредственно в качестве жидкого топлива или добавки к существующим нефтяным топливам, подобно этанолу. Аргументами для использования ГВЛ в качестве биотоплива являются: более низкое давление паров по сравнению с другими оксигенатами (3.5 кПа при 80°C), такими как метанол, этанол, метил-трет-бутиловый эфир и этил-трет-бутиловый эфир; более высокая плотность энергии по сравнению с этанолом; химическая стабильность в нормальных условиях (исключен гидролиз до 4-гидроксипентановой кислоты (4-ГПК)); отсутствие образования пероксида; отсутствие проблем коррозии; возможность преобразования в 2-метилтетрагидрофуран (компонент топливных смесей). Основной проблемой использования ГВЛ в качестве чистого топлива является его высокая растворимость в воде (более 100 г/л). Впрочем, ГВЛ не образует азеотропов с водой (в отличие от этанола), и она может быть удалена путем дистилляции [55].

1.2 Физико-химические основы процесса селективного гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона

ГВЛ получают из ЛК преимущественно путем каталитического гидрирования. Реакция изучается с 1930-х гг., и на сегодняшний день исследован широкий спектр катализаторов, как гомогенных, так и гетерогенных.

1.2.1 Использование комплексных соединений металлов для синтеза γ-валеролактона

В реакции гидрирования ЛК до ГВЛ обычно используются комплексные соединения Pd, Ru, Ir и Fe, содержащие различные лиганды, например, палладиевые комплексы с дифосфиновыми лигандами [59]; дикатионные комплексы рутения и иридия, содержащие дипиридиламиновый лиганд [60]; комплексы пиразолилфосфита и пиразолилфосфинита рутения(II) [61]; гексануклеарные комплексы $RuII_4$^$ZnII_2$, соединенные с помощью фосфинокарбоксилатных лигандов [62]; комплексы железа с пинцетными лигандами [63] и др. При этом реакцию гидрирования ЛК проводят, как правило, в воде при комнатной температуре и атмосферном давлении, либо при умеренных температурах (до 100°C) и невысоких давлениях (до 2 МПа). Важно отметить, что реакция гидрирования при использовании комплексов благородных металлов, по сравнению комплексами железа, протекает при более мягких условиях. В качестве источника водорода в гидрировании ЛК до ГВЛ в основном используются молекулярный водород или МК.

Многочисленные исследования показали, что превращение ЛК с участием комплексных соединений металлов протекает с высокой скоростью и селективностью по ГВЛ [59, 60]. Однако относительно быстрая деактивация катализатора представляет в данном случае основную проблему, которая часто приводит к слишком низким значениям числа оборотов (TON) для последующего применения на практике. Дальнейшие вопросы использования гомогенных систем связаны с их регенерацией, потребностью в присадках, стоимостью сложных лигандов, иногда превышающей стоимость используемого благородного металла, и высокой температурой кипения ГВЛ, что делает отделение продукта от комплексного соединения путем дистилляции неэкономичным [64].

Несмотря на то, что использование комплексных соединений металлов является перспективным с точки зрения активности и селективности, гетерогенные системы представляют собой наилучший выбор с промышленной точки зрения благодаря простоте их отделения и возможности повторного использования [52]. В связи с этим подавляющая часть исследований посвящена гидрированию ЛК до ГВЛ с использованием гетерогенных систем.

1.2.2 Использование гетерогенных металлосодержащих систем в синтезе γ-валеролактона

Гидрирование ЛК до ГВЛ с помощью гетерогенных металлосодержащих систем проводят, как правило, в жидкой [65–70] или паровой [71–76] фазе. Применяются источники

водорода, такие как молекулярный водород [77–81], МК [82–86] и спирты (например, изопропанол, этанол, изобутанол, 1-пропанол, циклогексанол) [87–91]. Обычно в качестве растворителя используют воду [80, 92–97], но гидрирование также проводят в среде тетрагидрофурана (ТГФ) [81, 98], толуола [77], 1,4-диоксана [70], метанола [99].

В настоящее время для гидрирования ЛК используются различные благородные металлы – Ru [66–69, 77–80, 92, 100–104], Pd [72, 105], Pt [96, 106], Au [107, 108]; находят применение Ni [71, 87, 88, 93, 98, 109–112], Cu [70, 73, 75, 76, 113–115], Co [99, 116], а также биметаллические системы, такие как CuNi [100, 117], CuAg [81], AuNi [86], PdAu и PdRe [105], нанесенные, как правило, на неорганические носители.

Гетерогенные системы, содержащие благородные металлы (особенно Ru), оказались наиболее эффективными и селективными в конверсии ЛК. В отличие от них, например, кобальт, никель и железо часто проявляют более низкую активность (наблюдаемые выходы ГВЛ значительно ниже), и по этой причине процесс проводят в более жестких условиях (при температурах выше 200°C и давлениях более 2 МПа) [118].

В качестве носителя активной фазы в гидрировании ЛК до ГВЛ получило развитие использование материалов на основе углерода, отличающихся степенью графитизации и значениями площади поверхности [67, 79, 80, 92, 100, 102, 104]. Широкое распространение нашли оксидные носители, такие как Al_2O_3 [86, 88, 101, 110, 116], SiO_2 [76, 82, 88, 90, 100, 111], ZrO_2 [69, 73, 83, 94] и др., в т.ч. смешанные оксиды [77, 98, 109]. При этом необходимо отметить, что значительная часть исследований посвящена именно использованию рутения, нанесенного на углеродные и оксидные носители. Синтезированы и исследованы цеолитсодержащие [66, 68, 96] и магнитно-отделяемые системы [116, 119, 120] гидрирования ЛК.

Применение гетерогенных систем ограничивается типом реактора, особенностями процесса и реагентов, используемых для проведения реакции. Кроме того, их активность и селективность являются изменчивыми и регулируются тонкой комбинацией нескольких факторов, включая набухаемость, размер зерна, площадь поверхности носителя; размер частиц и степень окисления нанесенного металла, а также его взаимодействие с твердой матрицей. Были разработаны стратегии повышения стабильности гетерогенных металлосодержащих систем, включая встраивание активных веществ в твердую матрицу, что обеспечило дополнительные преимущества очистки продукта и повторного использования катализатора.

На изучение гидрирования ЛК с применением гетерогенных металлосодержащих систем, их эффективности затрачивается немало усилий, направленных на установление влияния растворителя, условий реакции и, более детально, влияния носителей. Главная проблема заключается в разработке катализатора, который должен быть селективным по целевому

продукту реакции, стабильным по производительности, пригодным для повторного использования и относительно недорогим.

1.2.3 Ru-содержащие гетерогенные системы гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона

Рутений является активным катализатором гидрирования алифатических карбонильных соединений. Литературные данные свидетельствуют о том, наиболее перспективными в гидрировании ЛК являются Ru-содержащие системы, в частности, коммерческий Ru/C [10, 79, 85, 103, 109]. Установлено, что причиной высокой активности Ru/C является комбинация малых размеров частиц и монодисперсности металла.

Было показано, что при использовании рутения в качестве активной фазы достигается высокий выход ГВЛ при почти полной конверсии ЛК [101–104, 106, 109]. Кроме того, Ru-содержащие гетерогенные системы активны не только в гидрировании чистой ЛК до ГВЛ, но и в процессах переработки ЛЦБ, хотя получаемые выходы ГВЛ ниже [56, 121–123].

1.2.4 Влияние природы растворителя

Используемый растворитель должен быть приемлемым с экологической точки зрения. Так, применение некоторых растворителей в промышленных объемах может быть затруднено из-за их токсичности, например, как в случае 1,4-диоксана [124]. Однако, 1,4-диоксан используют для исследований реакции гидрирования ЛК в лабораторных условиях: в частности, в связи с тем, что его значительно более высокая температура кипения, по сравнению с ГВЛ, облегчает отделение продукта в процессе дистилляции [68, 106].

Вода является наиболее подходящим растворителем для проведения гидрирования ЛК благодаря низкой стоимости и экологичности [92, 125, 126]. Ее применение в качестве растворителя позволяет минимизировать образование побочных продуктов и избежать возникающих в результате проблем разделения. Необходимо отметить, что присутствие воды неизбежно при производстве ЛК из ЛЦБ, поэтому выгодно осуществлять гидрирование ЛК именно в воде, чтобы избежать процесса удаления растворителя и образующихся в результате его использования побочных продуктов из реакционной смеси перед последующим гидрированием [35].

Обнаружено, что добавление воды повышало скорость реакции Ru/C-катализируемого гидрирования ЛК до ГВЛ [127]. Добавление воды к реакционной смеси также способствует увеличению селективности процесса [75, 128]. Самые высокие конверсии при гидрировании ЛК

до ГВЛ были получены в воде, в то время как в органических растворителях наблюдались значительно более низкие выходы при использовании катализаторов с наночастицами рутения [78, 129].

1.2.5 Влияние источников водорода

Преобразованию ЛК в ГВЛ путем гидрирования с переносом водорода (ГПВ) с МК в качестве источника водорода в последнее время уделяется значительное внимание. Это связано с тем, что МК является возобновляемым источником H_2, в частности (см. п. 1.1.3), она образуется в качестве побочного продукта при производстве ЛК [130, 131]. Хотя использование МК в качестве донора водорода в реакциях гидрирования является общепризнанным методом и успешно применяется для восстановления ряда других соединений [132, 133], было обнаружено, что гидрирование ЛК с использованием МК имеет ряд недостатков. Эффективное восстановление ЛК с помощью МК требует большого избытка МК или дополнительного (внешнего) источника водорода для усиления каталитической активности [59, 97]. Установлено, что присутствие МК значительно затрудняет гидрирование ЛК в водной фазе [96]. Проведение процесса с МК в качестве источника водорода приводит также к нежелательным побочным реакциям и, вследствие агрессивной среды реакции, выщелачиванию металлов в растворы [105]. Обнаружено, что ГПВ на катализаторе Ru/C приводит к нежелательной побочной реакции, такой как дегидратация МК с образованием CO и H_2O, которая снижает скорость образования водорода и, следовательно, влияет на каталитическую активность и селективность [49]. Кроме того, катализатор Ru/C приводит к метанированию CO (образующегося при дегидратации МК), на которое расходуется дополнительное количество H_2, требуемого для восстановления ЛК.

Вместо использования МК, карбонильная группа ЛК может быть восстановлена спиртами посредством реакции Меервейна–Понндорфа–Верлея [134]. Например, вторичные спирты, такие как изопропанол и изобутанол, нашли применение в качестве растворителей и доноров водорода в процессе каталитического ГПВ подобно МК [1, 3, 135]. При этом они обладают меньшей коррозионной активностью, не образуют CO_2 при разложении и нетоксичны по сравнению с МК и метанолом [130, 136]. Необходимо отметить, что преобразование ЛК в ГВЛ через каталитическое ГПВ является термохимической реакцией и осуществляться при относительно высоких температурах (150–200°C) [89, 91, 137, 138]. При использовании спиртов в качестве источников водорода все еще существует множество проблем, связанных с низкой конверсией ЛК, значительной продолжительностью реакции и образованием различных побочных продуктов, вызывающих снижение селективности по ГВЛ [139, 140]. Таким образом,

применение спиртов в качестве Н-доноров в процессе гидрирования ЛК до ГВЛ требует усовершенствования и дальнейших исследований.

Молекулярный H_2 является наиболее распространенным гидрирующим агентом для превращения ЛК в ГВЛ [7, 76]. Водород можно получать из разных видов сырья; самый эффективный способ производства водорода – паровой риформинг легких углеводородов, который отличается относительно низким энергопотреблением и лучшим соотношением H_2/CO. На сегодняшний день прямое гидрирование с использованием молекулярного водорода является более выгодным и показывает большой потенциал для коммерческого применения.

1.3 Общие представления о механизме и кинетических закономерностях процесса гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона

1.3.1 Возможные пути реакции жидкофазного гидрирования

Для жидкофазного гидрирования ЛК до ГВЛ рассматриваются два реакционных пути (рисунок 1.5); при этом важен порядок, в котором происходят этапы гидрирования и дегидратации [141, 142].

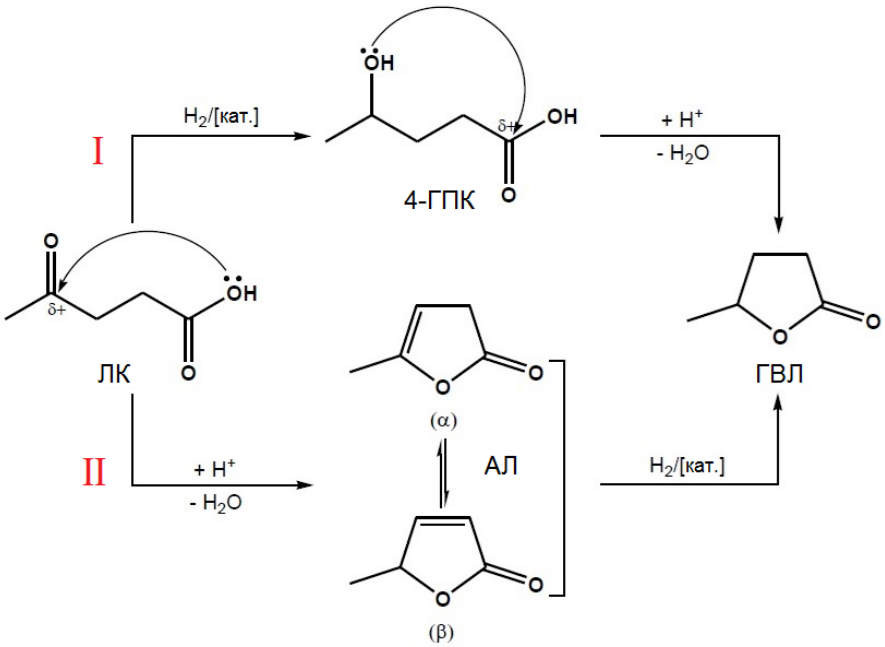


Рисунок 1.5 – Возможные пути гидрирования ЛК до ГВЛ [143, 144]

Путь I представляет собой гидрирование ЛК до 4-ГПК, сопровождаемое внутримолекулярной этерификацией–циклизацией с образованием ГВЛ. Путь II предполагает образование α-/β-ангеликалактонов (АЛ) через кислотно-катализируемую эндотермическую

дегидратацию с последующим гидрированием двойной связи C=C и получением ГВЛ. АЛ-опосредованный путь требует высокой кислотности и повышенной температуры по сравнению с 4-ГПК-опосредованным синтезом ГВЛ. Установлено, что в присутствии Ru и молекулярного водорода при температуре реакции ниже 150°C (в мягких условиях) 4-ГПК-опосредованное образование ГВЛ является основным путем [141, 142, 145].

1.3.2 Предполагаемые механизмы гидрирования

В литературе широко обсуждаются вероятные механизмы процесса гидрирования ЛК до ГВЛ с использованием различных гетерогенных систем. Эти предполагаемые механизмы получены преимущественно на основе экспериментальных данных и результатов физико-химической характеризации катализаторов, и лишь некоторые исследования подкреплены анализом данных расчетов с использованием теории функционала плотности (ТФП).

Yan Z.-P. с соавт. [146] показали, что ГВЛ может быть синтезирован путем гидрирования ЛК, полученной из биомассы, на катализаторе 5%-Ru/C. Обнаружено, что конверсия ЛК и селективность по ГВЛ для Ru/C выше, чем в случае применения Pd/C, никеля Ренея и никеля Урушибары. Были установлены оптимальные условия гидрирования ЛК: температура 130°C, давление 1.2 МПа, растворитель метанол, время реакции 160 мин. При этом конверсия ЛК до ГВЛ составила 92%, а селективность по ГВЛ – 99%. Авторами был исследован механизм жидкофазного гидрирования ЛК до ГВЛ на катализаторе Ru/C (рисунок 1.6).

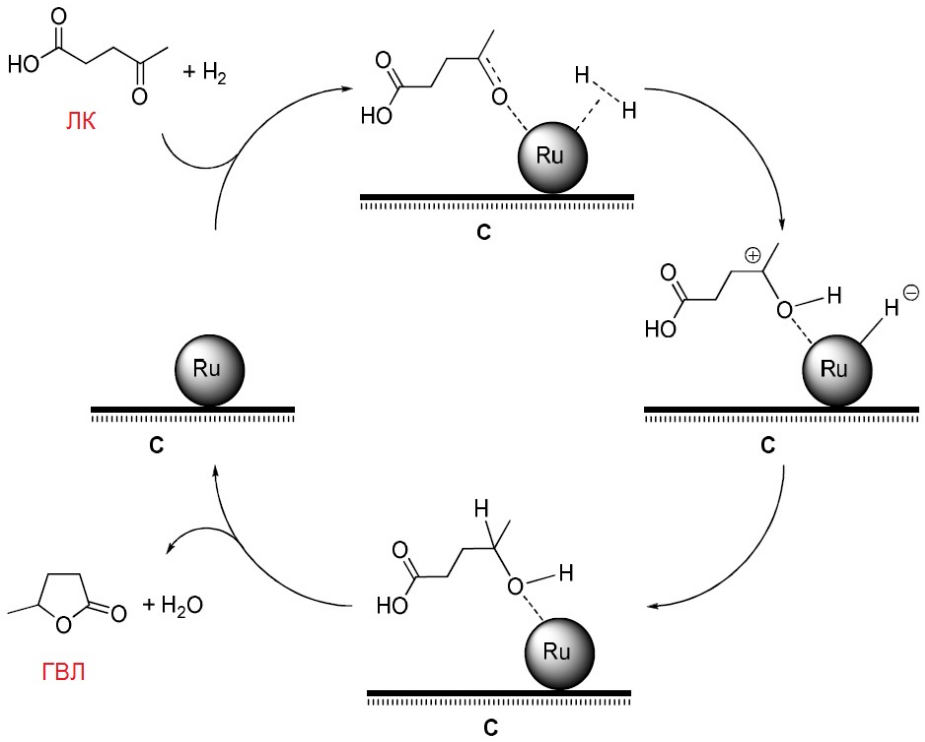


Рисунок 1.6 – Механизм реакции гидрирования ЛК до ГВЛ на катализаторе Ru/C [64, 146]

Предполагается, что начальная стадия реакции гидрирования – хемосорбция водорода и ЛК на поверхности металлического Ru. Далее следует распад молекулы водорода на атомы, после чего каждый из двух атомов водорода переносится отдельно: 1) при добавлении первого атома к молекуле ЛК образуется промежуточное соединение, которое стабилизируется путем взаимодействия с Ru; 2) перенос еще одного атома приводит к образованию Ru-связанной 4-ГПК, которая быстро дегидратируется до ГВЛ [146].

Ruppert A.M. с соавт. [147] синтезировали серию рутениевых и платиновых катализаторов, нанесенных на диоксид титана, и исследовали их активность в процессе гидрирования ЛК до ГВЛ (температура 30–70°C, давление H_2 до 50 бар, время реакции 1 ч). Основываясь на литературных данных, был предложен вероятный механизм (рисунок 1.7) гидрирования ЛК.

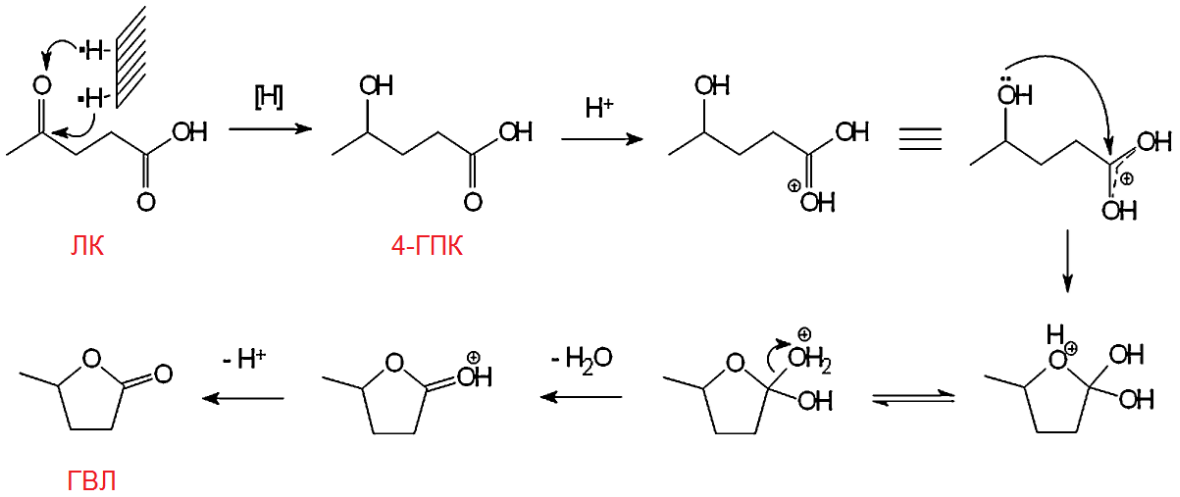


Рисунок 1.7 – Вероятный механизм гидрирования ЛК [147]

Путь реакции в данном случае предполагает гидрирование карбонильной группы ЛК с образованием 4-ГПК (промежуточное соединение), которая впоследствии подвергается внутримолекулярной этерификации с образованием ГВЛ.

Patankar S.C. с соавт. [148] разработали одностадийный синтез ГВЛ, 1,4-пентандиола и 2-метилтетрагидрофурана из ЛК на Pd-Cu катализаторах, нанесенных на оксид циркония. Гидрирование ЛК с использованием воды в качестве растворителя проводили при температуре 160–200°C и давлении H_2 60 атм в течение 24 ч. Предложенный авторами механизм гидрирования ЛК до ГВЛ (рисунок 1.8) включает следующие стадии: адсорбцию водорода на металлическом центре; адсорбцию ЛК на кислотном центре; гидрирование ЛК с образованием 4-ГПК; дегидратацию 4-ГПК с образованием ГВЛ; десорбцию ГВЛ с кислотного центра.

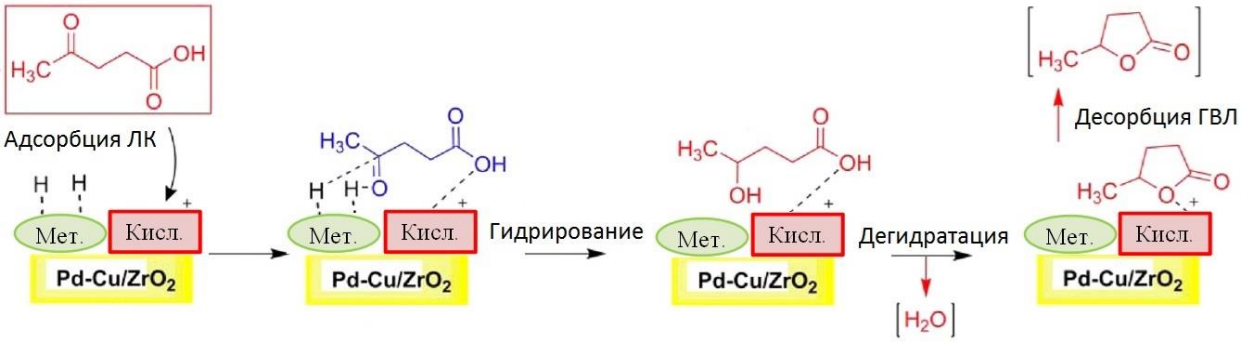


Рисунок 1.8 – Механизм синтеза ГВЛ из ЛК на катализаторе 1%-Pd-29%-Cu/ZrO_2 [148]

Биметаллические катализаторы NiPt и NiRu, нанесенные на ZrO_2 и γ-Al_2O_3, были исследованы Al-Naji M. с соавт. [149] в гидрировании ЛК без растворителя с использованием МК в качестве источника водорода в условиях воздействия микроволнового излучения. Результаты исследования были перенесены на систему с непрерывным потоком для доказательства механизма реакции. Показано, что под воздействием микроволнового излучения 100% селективность по ГВЛ достигается с использованием как биметаллических, так и соответствующих им монометаллических аналогов. Среди изученных катализаторов, биметаллический NiRu, нанесенный на γ-Al_2O_3, показал самую высокую конверсию ЛК (71%). В ходе исследования механизма реакции обнаружено образование 4-ГПК и ее дегидратированного аналога – 3-пентеновой кислоты (3-ПК) на кислотных центрах носителя при коротких временах пребывания (рисунок 1.9).

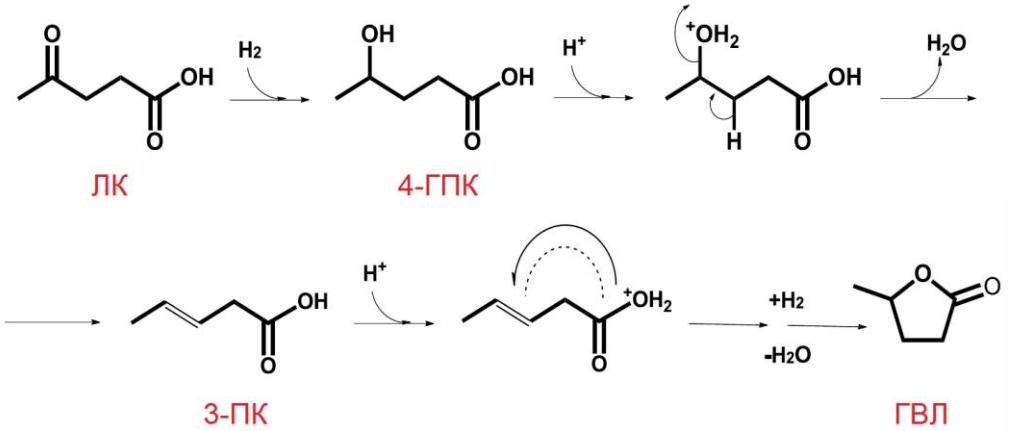


Рисунок 1.9 – Предполагаемый механизм образования ГВЛ, начиная с ЛК, с использованием монометаллического Ru и биметаллического NiRu, нанесенных на ZrO_2 и γ-Al_2O_3 [149]

В данном случае ЛК гидрируется на активных металлических центрах до 4-ГПК, которая далее дегидратируется до 3-ПК и, в конечном итоге, последняя подвергается циклизации и превращается в ГВЛ.

Li W. с соавт. [150] использовали иерархические трехмерные Ni/Zr-Al_2O_3/NF наноперегородки (NF – nickel foam, никелевая металлическая пена), синтезированные из прекурсора – слоистого двойного гидроксида, для гидрирования ЛК, полученной из биомассы. Катализатор Ni/Zr-Al_2O_3/NF позволил достичь 97.7% выхода ГВЛ при 250°C и атмосферном давлении. Авторами был предложен механизм реакции гидрирования ЛК в присутствии кислотных центров Льюиса (рисунок 1.10).

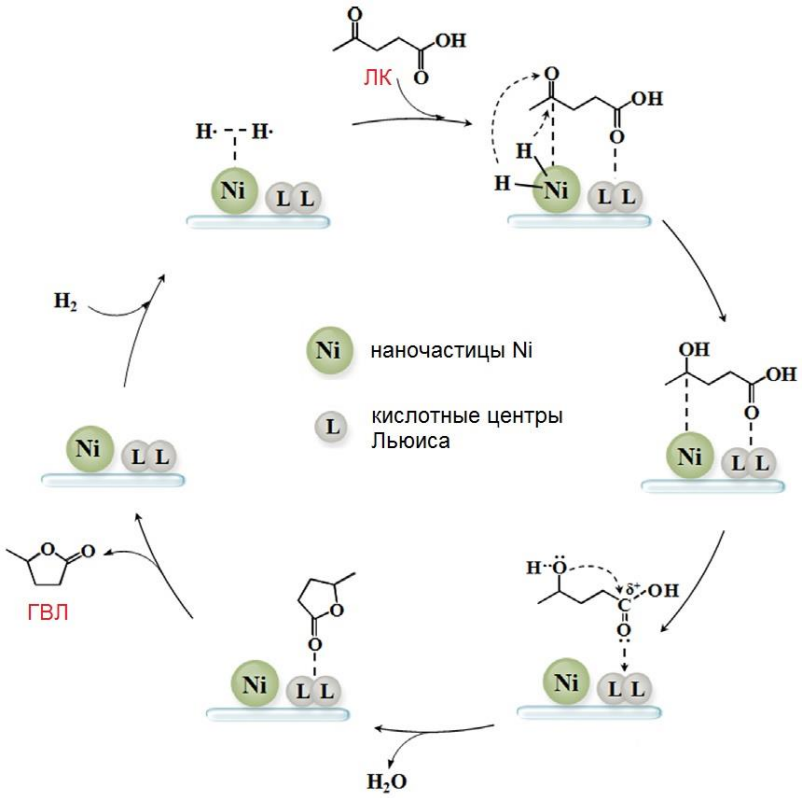


Рисунок 1.10 – Один из предполагаемых механизмов реакции гидрирования ЛК: путь, промотированный кислотой Льюиса [150]

Установлено, что стабильные и хорошо диспергированные наночастицы Ni вместе с пересекающимися наноперегородками обеспечивают присутствие многочисленных активных центров для диссоциации водорода, а близлежащие льюисовские кислотные центры могут повысить адсорбцию ЛК и способствовать образованию интермедиата – 4-ГПК. Кроме того, координационно-ненасыщенные катионы Zr^{4+}/Al^{3+}, происходящие от Zr^{4+}–O–Al^{3+}-подобной структуры, могут служить в качестве акцептора электронов для поляризации C=O связи ЛК, тем самым облегчая внутримолекулярное нуклеофильное присоединение 4-ГПК относительно $C^{\delta+}$ с быстрым образованием ГВЛ [150].

Zhang Y. с соавт. [151] провели гидрирование ЛК в реакторе периодического действия с использованием катализатора Pd/CeO_2 с различной нагрузкой Pd (0.58, 1.16, 2.91, 5.82 и 8.73 масс.%). На 5.82%-Pd/CeO_2 в оптимизированных условиях (температура 363 K, давление

водорода 4 бар, время реакции 90 мин, растворитель изопропанол) был достигнут ~100% выход ГВЛ. Авторами было выдвинуто следующее объяснение механизма гидрирования ЛК (рисунок 1.11).

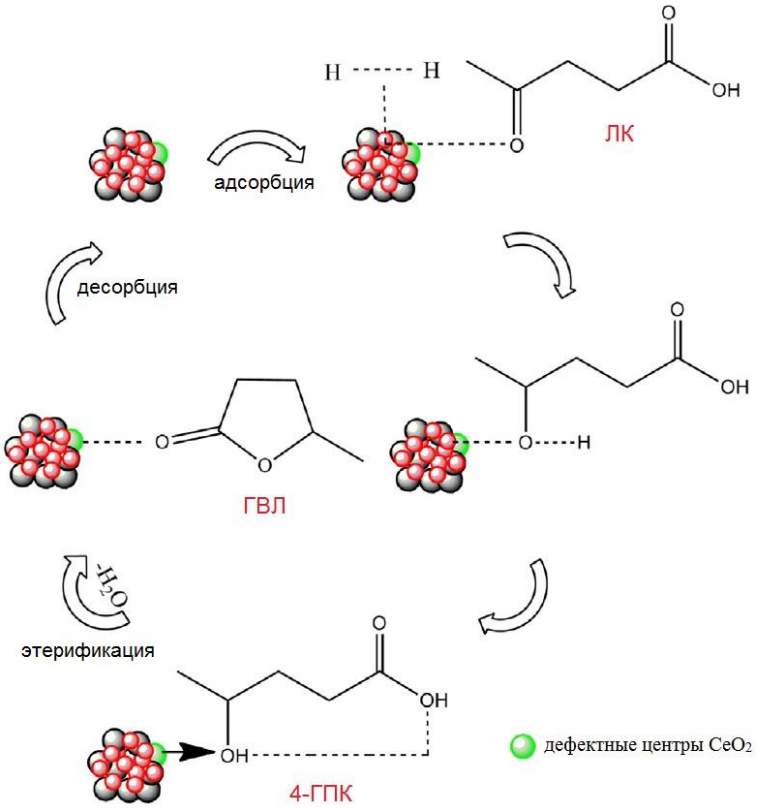


Рисунок 1.11 – Механизм гидрирования ЛК на катализаторе Pd/CeO_2 [151]

Субстрат (ЛК) и молекула H_2 могут притягиваться и захватываться на поверхности обогащенного электронами Pd одновременно водородной связью между H_2 с Pd и карбонильной группой ЛК. Адсорбированный H_2 может легко диссоциировать (как активный водород) на поверхности Pd и взаимодействовать с адсорбированной ЛК с образованием промежуточного соединения 4-ГПК. В то же время дефектные центры CeO_2 играют важную роль в последующей внутримолекулярной этерификации промежуточного соединения до ГВЛ, и катализатор с достаточным количеством таких центров демонстрирует более высокую активность в гидрировании ЛК [151].

Zhong H. с соавт. [152] исследовали процесс преобразования ЛК, полученной из биомассы, в ГВЛ с Zn в качестве восстановителя в воде высокой температуры с использованием неблагородных металлов (Fe, Ni, Cu, Cr и Mo). Показано, что более чем 90% выход ГВЛ из ЛК может быть получен при 180°C, а 98% выход достигается на Fe катализаторе при 250°C. На основании анализа результатов, авторами предложен возможный механизм гидрирования ЛК до ГВЛ с Zn в воде высокой температуры (рисунок 1.12).

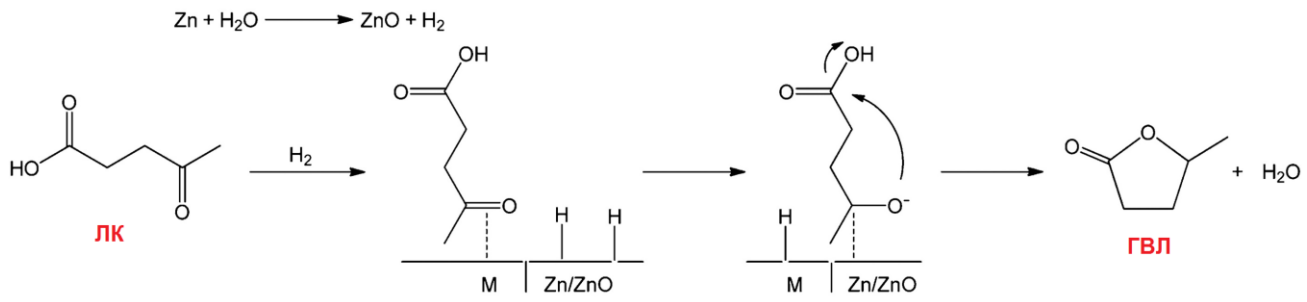


Рисунок 1.12 – Механизм синтеза ГВЛ из ЛК с Zn в качестве восстановителя [152]

Вначале, образовавшийся *in situ* водород (в результате окисления Zn в воде высокой температуры) адсорбируется на поверхности металла (M): Fe, Ni и Cu. Одновременно ЛК адсорбируется γ-карбонилом (C=O) на поверхности M. Затем активированный водород атакует углерод C=O, адсорбированного на поверхности M, и двойная связь восстанавливается. Наконец, образующийся O^- атакует углерод карбоксила (COOH) ЛК с замещением гидроксила, и ГВЛ образуется совместно с H_2O [152].

Song S. с соавт. [118] разработан гетероструктурированный Ni/NiO композит для гидрирования ЛК до ГВЛ. Обнаружено, что при использовании Ni/NiO достигается удельная активность 705 мкмоль/(ч·м^2), что почти на два порядка больше, чем у исходного NiO (8 мкмоль/(ч·м^2)), и более чем на один порядок величины выше, чем для металлического Ni (60–68 мкмоль/(ч·м^2)) при идентичных мягких условиях реакции (393 K и 2 МПа H_2); при этом селективность по ГВЛ составила более 99.9%. Для гидрирования ЛК на основе кинетического анализа и теоретических расчетов авторами предложен кооперативный механизм Ленгмюра–Хиншельвуда (рисунок 1.13).

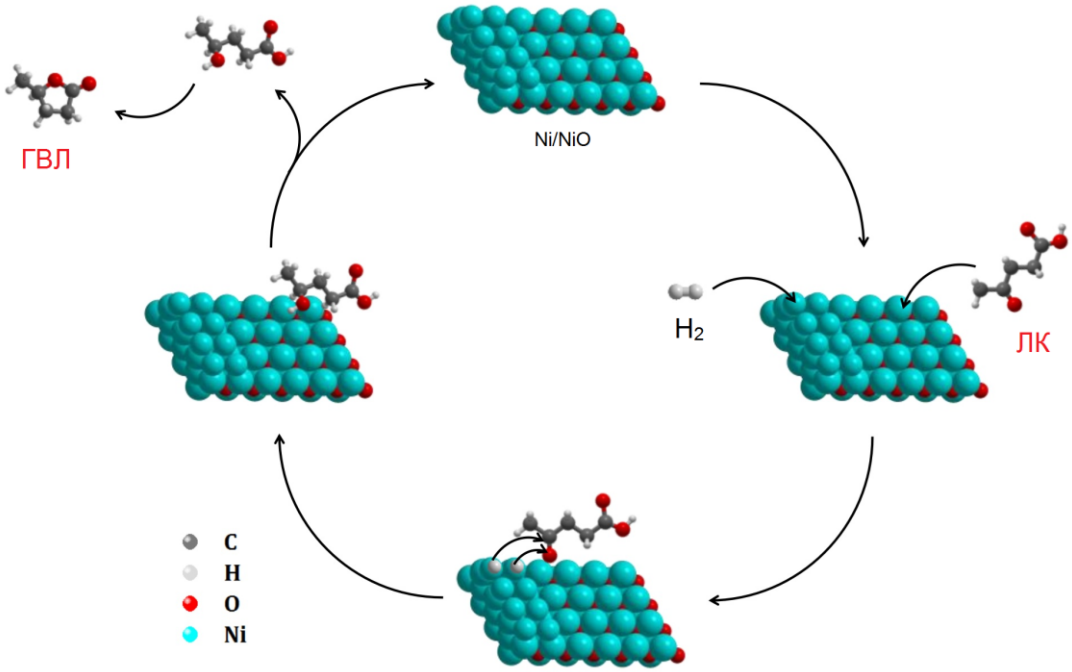


Рисунок 1.13 – Механизм гидрирования ЛК до ГВЛ на Ni/NiO [118]

ТФП-расчеты показали, что ЛК преимущественно адсорбируется на поверхности NiO(111), тогда как H_2 предпочтительно адсорбируется на поверхности металлического Ni(111) с последующей экзотермической диссоциацией на атомарный водород. ЛК, адсорбированная на NiO(111), может реагировать с H, адсорбированным на Ni(111), на соседних центрах с образованием 4-ГПК. Поскольку предполагается, что различные активные центры участвуют в гидрировании ЛК на Ni/NiO, кажущаяся кинетика нулевого порядка по ЛК не противоречит предлагаемому авторами механизму Ленгмюра–Хиншельвуда [118].

Molleti J. с соавт. [153] сообщили о синтезе рутениевого катализатора, нанесенного на октаэдрическое молекулярное сито (octahedral molecular sieve) на основе диоксида марганца – OMS-2, для селективного гидрирования ЛК до ГВЛ с использованием молекулярного водорода в водной фазе. Использование катализатора 1 масс.%-Ru/OMS-2_S (здесь S – solventless synthesis, синтез без растворителя) позволило достичь 99.9% конверсии ЛК и 99.8% селективности по ГВЛ за 1 ч с общей частотой оборотов (TOF) 0.95 $с^{-1}$ при умеренных условиях (100°C, 30 атм H_2).

Механизм реакции гидрирования ЛК до ГВЛ включает в себя следующие стадии (рисунок 1.14): адсорбцию ЛК на кислотном центре; диссоциативную адсорбцию H_2 на металлическом центре; поверхностную реакцию адсорбированных ЛК и H_2 на соседних центрах; реакцию дегидратации на кислотном центре с образованием ГВЛ; десорбцию ГВЛ с кислотного центра.

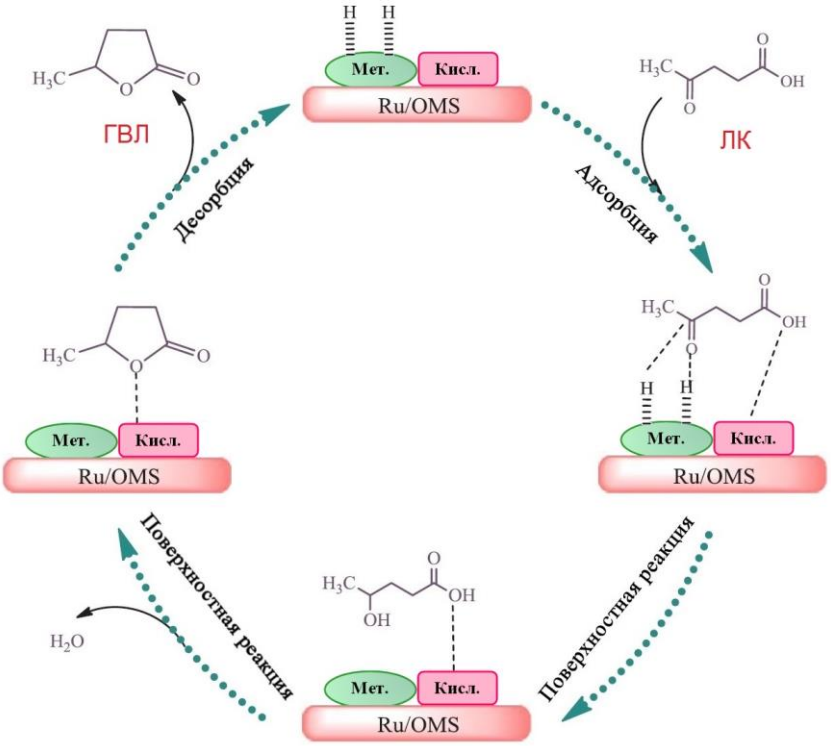


Рисунок 1.14 – Механизм реакции гидрирования ЛК до ГВЛ на поверхности Ru/OMS [153]

Zhang D. с соавт. [154] использовали серию катализаторов Ni/HZSM-5 с различным содержанием Ni и соотношением Si/Al (25, 38 и 50) для гидрирования ЛК до ГВЛ в воде при 170–250°C. Обнаружено, что катализаторы с сильной кислотностью и подходящим соотношением бренстедовских и льюисовских кислотных центров (равным 4.9) показывают высокую активность и селективность в гидрировании ЛК до ГВЛ. Наибольшая конверсия ЛК и селективность по ГВЛ достигались на 5 масс.%-Ni/HZSM-5-50. Максимальный выход ГВЛ 100% при использовании этого катализатора был получен в оптимизированных условиях реакции: 210°C, 2 ч и 3 МПа начального давления водорода. Авторы предложили механизм, основанный на 4-ГПК-опосредованном образовании ГВЛ (рисунок 1.15).

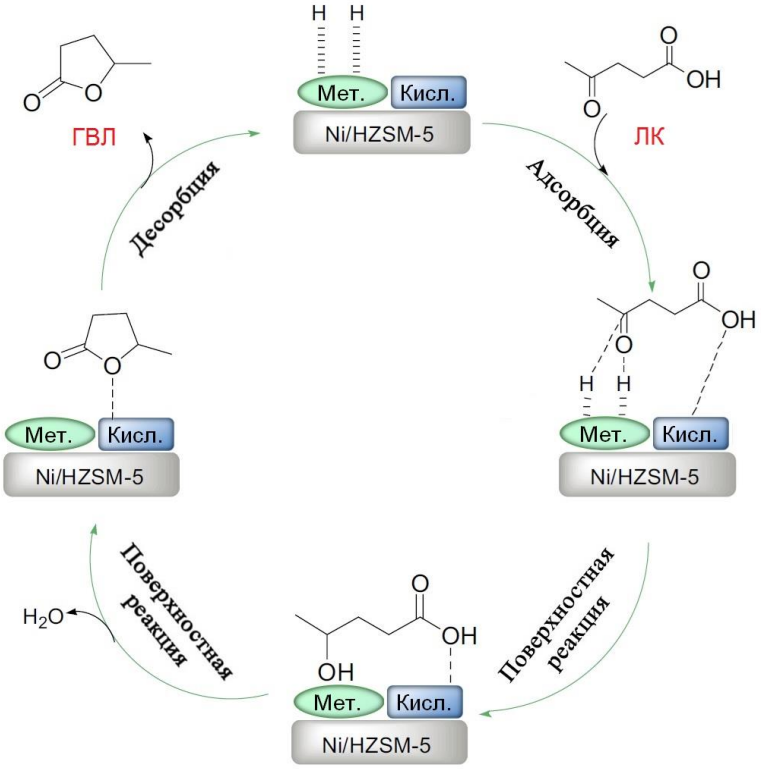


Рисунок 1.15 – Механизм реакции гидрирования ЛК до ГВЛ на Ni/HZSM-5-50 [154]

В данном случае водород адсорбируется и диссоциирует на поверхности металла, тогда как ЛК адсорбируется впоследствии на кислотных центрах. Реакция между адсорбированными соединениями приводит к образованию 4-ГПК, которая подвергается дегидратации с образованием ГВЛ.

Таким образом, рассмотрены предположения авторов относительно возможных механизмов протекания процесса каталитического гидрирования ЛК до ГВЛ, которые базируются на основании проведенных экспериментальных исследований и формально никак не описываются (результаты кинетического моделирования не представлены в публикациях).

1.3.3 Макрокинетические особенности гидрирования левулиновой кислоты

Среди многочисленных работ по исследованию гидрирования ЛК, представленных в литературе, только ограниченное число научных публикаций посвящено изучению макрокинетических закономерностей. При этом значительное внимание уделено Ru/C, коммерческая доступность которого способствовала его широкому использованию в исследованиях в качестве эталонного образца [104, 155].

Чтобы облегчить теоретическое рассмотрение и математический анализ, делают предположение, что одна из стадий реакции лимитирует скорость. В этом случае для описания кинетики гетерогенно-каталитического процесса обычно применяется теория Ленгмюра–Хиншельвуда, наиболее часто используемая авторами для интерпретации результатов макрокинетического моделирования.

Abdelrahman O.A. с соавт. [141] исследовали реакционные пути и макрокинетику гидрирования ЛК с получением ГВЛ на катализаторе 5%-Ru/C в водной фазе. Процесс осуществлялся в диапазоне температур 323–423 K и давлений водорода 0.41–4.15 МПа. Установлено, что при температурах ниже 423 K получение ГВЛ протекает, главным образом, через образование 4-ГПК, причем сначала происходит гидрирование, а затем кислотно-катализируемая дегидратация. Кажущиеся энергии активации для гидрирования ЛК и этерификации 4-ГПК составили 48 и 70 кДж/моль, соответственно.

Авторы наблюдали кинетику нулевого порядка для гидрирования ЛК на Ru/C в диапазоне концентраций 0.025–1.5 моль/л, т.е. скорость гидрирования ЛК почти не зависела от объемной концентрации ЛК по действительным значениям. Важно отметить, что кажущиеся зависимости нулевого порядка по органическим соединениям в процессе гидрирования, как правило, объясняют присутствием прочносвязанных углеводородных интермедиатов, которые насыщают доступные активные центры поверхности металла во время гидрирования. Кроме того, было установлено, что концентрация ЛК в водной фазе оказывает минимальный и слегка ингибирующий эффект на начальную скорость гидрирования.

Также была обнаружена зависимость дробного порядка (0.6 ± 0.2) по водороду при 323–423 K. Предполагается, что адсорбция H_2 происходит быстро, так что поверхностные реакции, включая присоединение атомарного водорода к адсорбированным органическим соединениям, лимитируют скорость гидрирования ЛК.

Скорость гидрирования ЛК выражается эмпирическим законом (действителен во всем диапазоне экспериментальных условий), приведенным в уравнении (1.1):

$$r_{ЛК} = k' \cdot C_{H_2}^{1/2}, \qquad (1.1)$$

где k' – кажущаяся константа скорости гидрирования ЛК.

Авторами [141] была предложена следующая последовательность элементарных стадий реакции гидрирования ЛК:

(1) ЛК + Ⓢ$_1$ $\xleftrightarrow{K_1}$ ЛКⓈ$_1$,

(2) H_2 + 2Ⓢ$_2$ $\xleftrightarrow{K_2}$ 2HⓈ$_2$,

(3) ЛКⓈ$_1$ + HⓈ$_2$ $\xleftrightarrow{K_3}$ ЛКHⓈ$_1$ + Ⓢ$_2$,

(4) ЛКHⓈ$_1$ + HⓈ$_2$ $\xrightarrow{k_4}$ 4-ГПК + Ⓢ$_1$ + Ⓢ$_2$,

где Ⓢ$_1$ и Ⓢ$_2$ – два разных активных центра на поверхности катализатора.

ЛК адсорбируется молекулярно (стадия 1), и H_2 адсорбируется диссоциативно (стадия 2) на активных центрах поверхности Ru. При этом поверхностно-связанные углеводороды и атомы водорода адсорбируются неконкурентно, и могут рассматриваться в отдельных балансах центров. Поверхностно-связанная ЛК восстанавливается в две стадии путем последовательного присоединения атомов водорода (стадии 3 и 4), в конечном счете образуя 4-ГПК, которая необратимо десорбируется с поверхности. Предполагается, что интермедиат ЛКН (стадия 3) будет преобладающим углеводородным соединением, связанным с активными центрами поверхности Ru, и повторное присоединение атомарного водорода (стадия 4) считается лимитирующим скорость процесса. Это предположение позволяет получить общее выражение для скорости гидрирования ЛК, заданное уравнением:

$$r = k_4 \cdot \theta_{ЛКН} \cdot \theta_H , \qquad (1.2)$$

где k_4 – константа скорости стадии 4; $\theta_{ЛКН}$ – доля Ⓢ$_1$-центров, занятых интермедиатом ЛКН; θ_H – доля Ⓢ$_2$-центров, занятых атомами водорода.

Неконкурентная модель Ленгмюра–Хиншельвуда–Хоугена–Ватсона (ЛХХВ) использовалась для представления первого этапа гидрирования ЛК, – превращения в 4-ГПК. В данном случае, общая скорость гидрирования определяется выражением [141]:

$$r = \frac{k_4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot C_{ЛК} \cdot C_{H_2}}{(1 + K_1 \cdot C_{ЛК} + K_1 \cdot K_2^{1/2} \cdot K_3 \cdot C_{ЛК} \cdot C_{H_2}^{1/2}) \cdot (1 + K_2^{1/2} \cdot C_{H_2}^{1/2})} , \qquad (1.3)$$

где K_1, K_2, K_3 – константы адсорбционного равновесия стадий 1, 2 и 3, соответственно.

Учитывая, что полугидрированный интермедиат ЛКН, вероятно, сильно связан и трудно поддается гидрированию, авторы применяют упрощающие предположения о том, что заполнение поверхности углеводородными интермедиатами приближает насыщение на активных центрах, доступных для адсорбции углеводородов, а степень заполнения поверхности для ЛК приближается к 0. Предположение о малом заполнении для ЛК является обоснованным, т.к. происходит ее слабое связывание относительно интермедиатов (ЛКН) на центрах Ru.

Поскольку наблюдается явный положительный порядок по H_2 (см. выше), то можно предположить, что активные центры, доступные для атомарного водорода, далеки от насыщения. Применяя эти предельные допущения, уравнение (1.3) можно упростить:

$$r = k_4 \cdot K_2^{1/2} \cdot C_{H_2}^{1/2}, \quad (1.4)$$

что хорошо согласуется с $n_{ЛК} = 0$ и $n_{H_2} = 0.6$ (см. выше).

Внутримолекулярная этерификация 4-ГПК является заключительной стадией низкотемпературного образования ГВЛ. Обнаружено, что этерификация 4-ГПК является кинетически значимой в образовании ГВЛ на Ru/C; кроме того, эта стадия кислотно-катализируемая. Основным источником кислотности здесь служат сольватированные протоны, диссоциирующие от ЛК и 4-ГПК, которые являются слабыми органическими кислотами. Поскольку окисленный углерод и Ru могут также проявлять некоторую кислотность, нельзя прийти к однозначному заключению, что циклизация – исключительно гомогенная реакция; однако было обнаружено, что гетерогенные реакции не способствуют циклизации 4-ГПК в процессе гидрирования [141]. Зависимость скорости этерификации от концентрации 4-ГПК и растворенных протонов выражается следующим уравнением:

$$r = k' \cdot C_{4-ГПК}^{\alpha}, \quad (1.5)$$

где $k' = k \cdot C_{H^+}^{\beta}$, $C_{4-ГПК}$ – концентрация 4-ГПК, C_{H^+} – концентрация протонов.

Таким образом, скорость этерификации 4-ГПК определяется C_{H^+}.

Авторами подчеркивается, что зависимости первого порядка по концентрациям 4-ГПК и протонов согласуются с предшествующими описаниями внутримолекулярной этерификации 4-ГПК в гомогенных системах.

Также обнаружено, что селективность по ГВЛ улучшается по сравнению с селективностью по 4-ГПК при увеличении температуры реакции. Альтернативным подходом к повышению селективности по ГВЛ является введение дополнительного кислотного катализатора для ускорения циклизации, однако это может способствовать образованию ангеликалактона и изменить кинетику образования ГВЛ [141].

Jain A.B. и Vaidya P.D. [156] провели реакцию гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде на катализаторе 5%-Ru/C в трехфазном реакторе с механическим перемешиванием. Кинетика реакции исследовалась при температурах 323–353 К, парциальных давлениях H_2 0.69–2.07 МПа, начальных концентрациях ЛК 4.31–12.93 ммоль/л и нагрузках катализатора 0.3–0.7 кг/м^3.

Для описания начальных скоростей расходования ЛК применялись модели ЛХХВ. Авторами предложен механизм, который не включает 4-ГПК в качестве промежуточного продукта реакции. Это связано с тем, что наличие 4-ГПК в объеме продукта не могло быть обнаружено, возможно, из-за ее быстрой дегидратации до ГВЛ.

Для иллюстрации конкурентной адсорбции ЛК и H_2 использовалась следующая последовательность реакций. Быстрые стадии адсорбции:

$$H_2 + 2Ⓢ \xleftrightarrow{K_{H_2}} 2HⓈ,$$

$$ЛК + Ⓢ \xleftrightarrow{K_{ЛК}} ЛКⓈ,$$

где Ⓢ – активный центр на поверхности катализатора.

Далее предполагается, что H_2 диссоциативно адсорбируется. Поверхностную реакцию можно проиллюстрировать уравнением:

$$2HⓈ + ЛКⓈ \xrightarrow{k_3} ГВЛ + H_2O + 3Ⓢ.$$

Если H_2 адсорбировался недиссоциативно, то:

$$H_2 + Ⓢ \xleftrightarrow{K_{H_2}} H_2Ⓢ,$$

тогда поверхностная реакция:

$$H_2Ⓢ + ЛКⓈ \xrightarrow{k_3} ГВЛ + H_2O + 2Ⓢ.$$

Для случая, когда происходит неконкурентная адсорбция диссоциативно хемосорбированного H_2 и ЛК:

$$H_2 + 2Ⓢ_1 \xleftrightarrow{K_{H_2}} 2HⓈ_1,$$

$$ЛК + Ⓢ_2 \xleftrightarrow{K_{ЛК}} ЛКⓈ_2.$$

Поверхностная реакция может быть представлена следующим образом:

$$2HⓈ_1 + ЛКⓈ_2 \xrightarrow{k_3} ГВЛ + H_2O + 2Ⓢ_1 + Ⓢ_2.$$

Если H_2 не был диссоциативно адсорбирован, то:

$$H_2 + Ⓢ_1 \xleftrightarrow{K_{H_2}} H_2Ⓢ_1,$$

и поверхностная реакция теперь представлена как:

$$H_2Ⓢ_1 + ЛКⓈ_2 \xrightarrow{k_3} ГВЛ + H_2O + Ⓢ_1 + Ⓢ_2.$$

В результате были получены 4 кинетических модели и их лимитирующие стадии. Уравнения скорости гидрирования имеют следующий вид [156]:

$$r = \frac{k_3 \cdot K_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{H_2} \cdot C_{ЛК}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^3}, \tag{1.6}$$

$$r = \frac{k_3 \cdot K_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{H_2} \cdot C_{ЛК}}{(1 + K_{H_2} \cdot C_{H_2} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^2}, \tag{1.7}$$

$$r = \frac{k_3 \cdot K_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{H_2} \cdot C_{ЛК}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}})^2 \cdot (1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}, \tag{1.8}$$

$$r = \frac{k_3 \cdot K_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{H_2} \cdot C_{ЛК}}{(1 + K_{H_2} \cdot C_{H_2}) \cdot (1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}. \tag{1.9}$$

Выражения (1.6)–(1.9) упрощены до уравнений начальной скорости, так что адсорбционные члены для продуктов (ГВЛ и H_2O) отсутствуют. Модель (уравнение (1.7)), предполагающая что поверхностная реакция между недиссоциативно хемосорбированным H_2 и ЛК является лимитирующей стадией, выбрана авторами как наиболее подходящая для описания кинетики реакции.

Кажущиеся порядки реакции по H_2 составили 0.87, 0.89 и 0.99 при 323, 338 и 353 K, соответственно. Кажущиеся порядки реакции по ЛК при 323, 338 и 353 K составили 0.72, 0.78 и 0.80, соответственно. Из графика Аррениуса было установлено, что значение $E_{a\ каж.}$ составляет 68.1 кДж/моль [156].

Piskun A.S. с соавт. [157] провели подробное кинетическое исследование гидрирования ЛК до 4-ГПК и последующей внутримолекулярной этерификации до ГВЛ в воде с использованием 3%-Ru/C в качестве катализатора в периодическом реакторе. Варьировались реакционные условия, такие как температура (343–403 K), давление водорода (3–6 МПа) и начальная концентрация ЛК (300–2500 моль/м^3).

Гидрирование ЛК в воде с использованием Ru/C представляет собой трехфазную реакцию газ–жидкость–твердое тело (катализатор суспендирован в жидкой фазе); постоянное давление газообразного водорода поддерживается в свободном пространстве (рисунок 1.16).

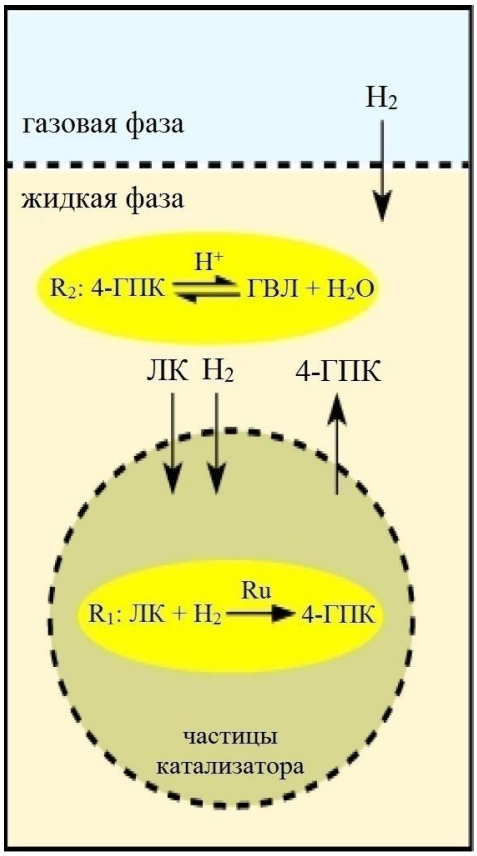


Рисунок 1.16 – Схема переноса компонентов и этапов реакции каталитического гидрирования ЛК в воде с использованием Ru/C [157]

Авторами рассматриваются следующие стадии массопереноса и реакции (см. рисунок 1.16):

1) перенос водорода из пространства с постоянным давлением в жидкую фазу;

2) перенос H_2 и ЛК из жидкой фазы к поверхности частиц катализатора;

3) диффузионный перенос компонентов в катализаторе на активные центры Ru;

4) гидрирование ЛК до 4-ГПК (R_1), катализируемое металлическим рутением, находящимся в пористых частицах;

5) перенос 4-ГПК из пор частиц катализатора в жидкую фазу;

6) конверсия 4-ГПК в ГВЛ (R_2) посредством гомогенной жидкофазной равновесной реакции.

Реакцию гидрирования ЛК до 4-ГПК моделировали с использованием выражения типа Ленгмюра–Хиншельвуда ($E_{a\ каж.}$ = 55 кДж/моль) с конкурентной адсорбцией водорода и органических молекул на активных центрах Ⓢ металла. В зависимости от типа адсорбции водорода, рассматриваются два механизма (таблица 1.1): в механизме А предполагается адсорбция молекулярного водорода, в механизме В адсорбция водорода принята диссоциативной.

Таблица 1.1 – Предполагаемые механизмы реакции гидрирования ЛК [157]

Механизм А (молекулярная адсорбция H_2)	Механизм В (диссоциативная адсорбция H_2)
A_1 ЛК + Ⓢ $\xleftrightarrow{K_{ЛК}}$ ЛКⓈ	B_1 ЛК + Ⓢ $\xleftrightarrow{K_{ЛК}}$ ЛКⓈ
A_2 H_2 + Ⓢ $\xleftrightarrow{K_{H_2}}$ H_2Ⓢ	B_2 H_2 + 2Ⓢ $\xleftrightarrow{K_{H_2}}$ 2HⓈ
A_3 ЛКⓈ + H_2Ⓢ $\xrightarrow{k_{r,A_3}}$ 4-ГПКⓈ + Ⓢ	B_3 ЛКⓈ + HⓈ $\xrightarrow{k_{r,B_3}}$ ЛКHⓈ + Ⓢ
A_4 4-ГПКⓈ $\xleftrightarrow{K_{4-ГПК}}$ 4-ГПК + Ⓢ	B_4 ЛКHⓈ + HⓈ $\xrightarrow{k_{r,B_4}}$ 4-ГПКⓈ + Ⓢ
	B_5 4-ГПКⓈ $\xleftrightarrow{K_{4-ГПК}}$ 4-ГПК + Ⓢ

Примечание — Ⓢ – активный центр на поверхности катализатора; ЛКН – интермедиат (промежуточный продукт реакции)

Предполагается, что стадии адсорбции (A_1 и A_2; B_1 и B_2) и десорбции (A_4; B_5) являются быстрыми (см. таблица 1.1), поэтому скорость гидрирования определяется скоростью поверхностной реакции, т.е. стадией A_3 (механизм А) и стадиями B_3 и B_4 (механизм В).

Уравнения скорости реакции (модель ЛХХВ) можно записать следующим образом [157]:

$$R_{1,A_3} = \frac{k_{r,A_3} \cdot C_{ЛК} \cdot C_{H_2}}{(1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} + K_{H_2} \cdot C_{H_2} + K_{4-ГПК} \cdot C_{4-ГПК} + K_{ГВЛ} \cdot C_{ГВЛ})^2}, \quad (1.10)$$

$$R_{1,B_3} = \frac{k_{r,B_3} \cdot C_{ЛК} \cdot \sqrt{C_{H_2}}}{(1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} + \sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}} + K_{4-ГПК} \cdot C_{4-ГПК} + K_{ГВЛ} \cdot C_{ГВЛ})^2}, \quad (1.11)$$

$$R_{1,B_4} = \frac{k_{r,B_4} \cdot C_{ЛК} \cdot C_{H_2}}{(1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} + \sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}} + K_{4-ГПК} \cdot C_{4-ГПК} + K_{ГВЛ} \cdot C_{ГВЛ})^2}, \quad (1.12)$$

где $k_{r,A_3}, k_{r,B_3}, k_{r,B_4}$ – константы скорости стадий A_3, B_3 и B_4, соответственно.

Проводя реакцию гидрирования в стандартных условиях, авторы обнаружили, что присутствие ГВЛ замедляет скорость реакции, поэтому предполагается, что адсорбция ГВЛ на активных центрах катализатора влияет на скорость реакции, что оправдывает введение дополнительного слагаемого для ГВЛ $(K_{ГВЛ} \cdot C_{ГВЛ})$ в знаменатель (см. уравнения (1.10)–(1.12)).

Реакцию этерификации 4-ГПК до ГВЛ моделировали как обратимую равновесную [141], происходящую в объеме жидкости, катализируемую кислотой Бренстеда (в данном случае, ЛК и 4-ГПК). Следует отметить, что реакции гидрирования с чистой 4-ГПК не могли быть проведены, т.к. внутримолекулярная этерификация 4-ГПК до ГВЛ является относительно быстрой реакцией при 90°С и ниже, и поскольку такое образование ГВЛ препятствует анализу данных скорости.

Скорость реакции внутримолекулярной этерификации выражается следующим уравнением [157]:

$$R_2 = k_2 \cdot C_{H^+(ж.ф.)} \cdot C_{4-ГПК(ж.ф.)} - k_{-2} \cdot C_{H^+(ж.ф.)} \cdot C_{ГВЛ(ж.ф.)}, \quad (1.13)$$

где k_2, k_{-2} – константы скорости прямой (r_2) и обратной (r_{-2}) реакции в обратимой конверсии 4-ГПК в ГВЛ; $C_{H^+(ж.ф.)}$, $C_{4-ГПК(ж.ф.)}$, $C_{ГВЛ(ж.ф.)}$ – концентрация в жидкой фазе протонов, 4-ГПК и ГВЛ, соответственно.

В реакционной смеси присутствуют две кислоты – ЛК и 4-ГПК, и, по предположению авторов [157], они вместе катализируют реакцию этерификации. Концентрация протонов для смеси двух кислот в разных концентрациях может быть аппроксимирована:

$$C_{H^+} = \sqrt{C_{ЛК} \cdot K_{\alpha,ЛК} + C_{4-ГПК} \cdot K_{\alpha,4-ГПК}}, \quad (1.14)$$

где $K_{\alpha,ЛК}$, $K_{\alpha,4-ГПК}$ – константы диссоциации ЛК ($10^{-4.6}$) и 4-ГПК ($10^{-5.7}$), соответственно.

Установлено, что заполнения поверхности водородом и 4-ГПК малы по сравнению с другими компонентами [157]. Поэтому члены, относящиеся к адсорбционным равновесиям H_2 и

4-ГПК в знаменателе моделей скорости ЛХХВ, были отброшены, а модельные уравнения (1.10)–(1.12) сводятся к:

$$R_{1,A_3} = \frac{k_{r,A_3} \cdot C_{ЛК} \cdot C_{H_2}}{(1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} + K_{ГВЛ} \cdot C_{ГВЛ})^2}, \quad (1.15)$$

$$R_{1,B_3} = \frac{k_{r,B_3} \cdot C_{ЛК} \cdot \sqrt{C_{H_2}}}{(1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} + K_{ГВЛ} \cdot C_{ГВЛ})^2}, \quad (1.16)$$

$$R_{1,B_4} = \frac{k_{r,B_4} \cdot C_{ЛК} \cdot C_{H_2}}{(1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} + K_{ГВЛ} \cdot C_{ГВЛ})^2}. \quad (1.17)$$

Таким образом, авторы провели моделирование процесса и обнаружили, что гидрирование ЛК лучше всего описывается с помощью механизма ЛХХВ, который характеризуется диссоциативной адсорбцией водорода и конкурентной адсорбцией ЛК и ГВЛ на активных центрах поверхности катализатора (см. таблица 1.1, механизм В). Конкурентная адсорбция ГВЛ подтверждается наблюдаемым снижением начальной скорости реакции при проведении гидрирования в присутствии ГВЛ (добавка). Кроме того, обнаружено, что для получения 4-ГПК реакцию следует проводить при низких температурах и низких начальных концентрациях ЛК, тогда как образование ГВЛ предпочтительнее при более высоких температурах. Установлено, что энергия активации реакции внутримолекулярной этерификации больше, чем реакции гидрирования.

1.3.4 Микрокинетические особенности гидрирования левулиновой кислоты

Для более глубокого понимания процесса гидрирования ЛК необходимы тщательные исследования с использованием ТФП. Вместе с тем, использование микрокинетических моделей в тесной связи с экспериментальными данными позволяет установить наиболее вероятный механизм реакции, выявить лимитирующую стадию, а также определить ключевые промежуточные продукты реакции.

Механизм реакции гидродеоксигенирования (ГДО)[1] ЛК до ГВЛ был исследован Mamun O. с соавт. [158] на модельной поверхности Ru(0001) с помощью комбинации расчетов ТФП плоской волны и микрокинетического моделирования с использованием приближения среднего поля[2].

Авторы сосредоточились в своем исследовании на ТФП-расчетах в вакууме, и рассматривали жидкую фазу только в химических потенциалах реагентов и продуктов в

[1] Гидродеоксигенирование означает удаление кислорода в виде воды с использованием водорода.
[2] При использовании приближения среднего поля (англ. mean-field approximation) считается, что частицы на поверхности катализатора находятся в общем поле, создаваемом другими частицами.

реализуемой микрокинетической модели. Такая модель является отчасти репрезентативной для неполярной (или слабо полярной) апротонной реакционной среды, такой как жидкий 1,4-диоксан, хотя авторами для моделирования используется химический потенциал 0.45 М водного раствора ЛК.

Mamun O. с соавт. [158] подробно исследовали наиболее устойчивые геометрии адсорбции для всех рассматриваемых поверхностных промежуточных соединений, а также геометрии переходного состояния, определенные для различных элементарных реакций. Далее по тексту (в пределах п. 1.3.4) символом * обозначены адсорбированные на поверхности Ru(0001) соединения.

Начальной стадией в ГДО ЛК является адсорбция реагентов (ЛК и H_2). ЛК адсорбируется на поверхности Ru(0001) через кислород обеих функциональных групп. При этом, когда ЛК приближается к каталитической поверхности, взаимодействие между поверхностью металла и ЛК приводит к разрыву π-связи кето- и карбоксильной группы, и высвободившиеся электроны стремятся образовать σ-связи с поверхностью металла. Водород адсорбируется диссоциативно на поверхности Ru(0001).

Далее реакция ГДО ЛК до ГВЛ может протекать в соответствии со следующими предложенными и рассмотренными Mamun O. с соавт. [158] каталитическими путями.

1) Пути, включающие 4-ГПК в качестве промежуточного продукта реакции (ранее предложенный [141] на основе эксперимента путь реакции).

Каталитическое гидрирование ЛК по карбонильной функциональной группе приводит к образованию 4-ГПК, которая может либо подвергнуться поверхностной дегидратации с последующей циклизацией и образованием ГВЛ, либо десорбироваться и образовать ГВЛ путем гомогенной этерификации, катализируемой кислотой или основанием [141].

1.1) Гидрирование ЛК до 4-ГПК (ЛК* + 2Н* → 4-ГПК*)

Реакция может протекать либо путем образования вначале С−Н связи (путь *а*), либо О−Н связи кетонной группы (путь *б*).

а) Алкокси-путь (ЛК* + 2Н* → Al* + Н* → 4-ГПК*)

Водород связывается с углеродом кетонной группы с образованием промежуточного алкокси-соединения (Al), которое затем дополнительно гидрируется с образованием 4-ГПК. Важно отметить, что 4-ГПК является одним из стабильных продуктов процесса ГДО, который можно отбирать в виде фракции. При протекании реакции по алкокси-пути второе гидрирование с образованием 4-ГПК является стадией, лимитирующей скорость, что подтверждается высокой энергией активации.

б) Гидрокси-путь (ЛК* + 2Н* → Ну* + Н* → 4-ГПК*)

Для гидрокси-механизма порядок добавления водорода противоположен алкокси-механизму. В данном случае реакция протекает через образование промежуточного гидрокси-соединения (Ну).

1.2) Дегидратация 4-ГПК с образованием ГВЛ (4-ГПК* → ГВЛ* + Н* + ОН*)

Дегидратация поверхностно-адсорбированной 4-ГПК представляет собой комплексный трехстадийный процесс, приводящий к образованию ГВЛ, а также поверхностного гидроксила и водорода, которые могут соединяться с образованием воды. Механизм этого процесса включает в себя три различных типа реакций, таких как: (1) удаление −ОН, т.е. расщепление С−ОН связи спиртовой группы или группы карбоновой кислоты; (2) отщепление −Н, т.е. разрыв связи О−Н; (3) циклизация и образование лактона.

Кроме того, было обнаружено, что прямая циклизация 4-ГПК может приводить к образованию высокоэнергетических поверхностных соединений.

2) Пути, позволяющие избежать образования 4-ГПК как промежуточного продукта реакции (прямое преобразование: ЛК* → ГВЛ* + Н* + ОН*)

Рассматриваемые пути включают в себя комбинацию процессов присоединения водорода и отщепления гидроксильных групп: один водород добавляется к ЛК, а один −ОН удаляется. Затем отщепленный −ОН образует воду с водородом, который остается от диссоциативной адсорбции газообразного H_2. В результате деоксигенированная структура ЛК подвергается процессу циклизации с образованием ГВЛ.

Важно отметить, что для случая прямой конверсии обнаружено, что непосредственная циклизация из ЛК приводит к образованию высокоэнергетических соединений, поэтому авторы [158] отклонили эту возможность при рассмотрении данного механизма реакции.

Для выявления внутренней каталитической активности, преобладающего механизма реакции и лимитирующих стадий для превращения ЛК в ГВЛ на Ru(0001) была разработана микрокинетическая модель с использованием приближения среднего поля, основанная, в том числе, на устойчивых состояниях балансов центров различных адсорбированных промежуточных продуктов. В микрокинетических моделях использовали температуру реакции, варьирующуюся от 323 до 523 K, и химические потенциалы реагентов и соединений-продуктов, соответствующие парциальному давлению водорода 10 бар и 0.45 М жидкого раствора ЛК и химическому потенциалу продукта / парциальному давлению, соответствующим 0.11% конверсии ЛК, что отчасти характерно для экспериментальных исследований по конверсии ЛК до ГВЛ [141].

В ходе микрокинетического моделирования авторы [158] разработали две различные физические модели, а именно, – модель с одним и двумя центрами. В модели с одним центром все поверхностные соединения конкурируют за центры адсорбции, в то время как в модели с

двумя центрами рассматриваются два разных центра: один центр, доступный только для водорода, и другой центр – только для всех соединений, кроме водорода. Основанием для использования модели с двумя центрами является то, что, в частности, водород является очень маленьким атомом, который потенциально может адсорбироваться на центрах промежуточной адсорбции других крупных углеводородных молекул, что делает адсорбцию водорода неконкурентным процессом.

Обнаружено, что при низких температурах реакции (323–373 К) активность модельной поверхности Ru(0001) невысока из-за небольшого числа свободных центров, доступных для катализа. В результате маловероятно, что поверхность Ru(0001) является активной для экспериментально наблюдаемого катализа при указанных температурах. Напротив, при средних и высоких температурах (423–523 К) ГДО ЛК протекает легко на Ru(0001), и авторы прогнозируют при 423 К TOF, кажущуюся энергию активации и порядки прямой реакции (в контексте обратимости), которые довольно близки к предшествующим экспериментальным наблюдениям [141]. Это позволило предположить, что центры на Ru(0001) могут проявлять активность при высокотемпературном катализе [158].

Химические потенциалы ЛК и водорода в разработанных авторами моделях соответствуют экспериментальным условиям реакции, сообщенным в работе Abdelrahman O.A. с соавт. [141]. Во всех моделях активность центров Ru(0001) невысока при низких температурах реакции (323–373 К) из-за малого заполнения свободных центров, позволяя предположить, что поверхность Ru(0001) не активна для каталитического ГДО ЛК при этих температурах (однако этот результат противоречит экспериментальным наблюдениям с участием гетерогенных Ru-содержащих систем) [158]. Авторы обнаружили, что при температурах выше 423 К центры Ru(0001) относительно активны (со значениями TOF в диапазоне ~10^{-3}–10^{0} $с^{-1}$). В этом высокотемпературном диапазоне были вычислены кинетические параметры, такие как кажущаяся энергия активации (построен график Аррениуса для интервала температур 423–523 К) и порядки реакции по ЛК и водороду (при 423 К), которые, по крайней мере, для рассмотренной авторами двухцентровой модели, достаточно близки к экспериментально наблюдаемым значениям. В данном случае преобладающий путь реакции (по результатам проведенного авторами микрокинетического анализа ГДО ЛК) включает адсорбцию ЛК, ее гидрирование до промежуточного алкокси-соединения, поверхностную циклизацию и отщепление группы −OH, т.е. реакция не протекает через образование 4-ГПК, как предполагалось ранее [141]. При этом гидрирование ЛК до промежуточного алкокси-соединения и адсорбция ЛК (из-за низкого заполнения свободных центров) были идентифицированы как лимитирующие скорость.

1.4 Возможности применения наночастиц диоксида рутения для ускорения реакции гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона

Наночастицы металлов, таких как Ru, Pd, Pt и Cu, широко используются в качестве катализаторов в области энергосберегающих технологий при производстве химических продуктов тонкого органического синтеза и биотоплив. Прогресс нанотехнологий привел к разработке методов синтеза наночастиц металлов с различной морфологией и контролируемых размеров. Сверхмалые размеры, высокая монодисперсность и площадь поверхности наночастиц металлов приводят к значительному увеличению удельной активности и селективности катализаторов на их основе, по сравнению с катализаторами, получаемыми традиционными методами. В свою очередь, носители металлических наночастиц должны обладать стабильными химическими, механическими и термическими свойствами.

1.4.1 Рутений как наиболее селективный металл для гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона

Рутений относится к семейству платиновых металлов; его последняя электронная оболочка имеет конфигурацию $4d^7 5s^1$. Ru может образовывать соединения с валентностями от 0 до VIII, причем наиболее многочисленны и наиболее устойчивы соединения трех- и четырехвалентного рутения [159].

Для Ru характерны аморфное и кристаллическое состояния. В отличие от других платиновых металлов, он кристаллизуется в гексагональной плотноупакованной кристаллической структуре [160–162]. Полиморфные превращения рутения в температурной области от комнатной температуры до 1250°C не обнаружены [163].

Ru, так же как Pd и Pt, обладает каталитическими свойствами, причем зачастую отличается от Pd и Pt большей селективностью. В частности, он способствует селективному гидрированию связи C=O ЛК без восстановления других ненасыщенных функциональных групп [52, 164, 165].

Широкое распространение получил гетерогенный катализ, основанный на активности металлического Ru и его сплавов [166, 167]. Наиболее экономически эффективные гетерогенные системы получаются при нанесении рутения на различные носители с сильно развитыми поверхностями, при этом Ru должен прочно удерживаться на поверхности и легко регенерироваться [163].

1.4.2 Особенности структуры и основные характеристики частиц диоксида рутения

Кристаллический безводный RuO_2 является проводящим оксидом переходного металла, представляющим собой структуру рутилового типа в виде исключительно стабильной твердой

фазы. В объеме этой структуры атомы Ru связываются с шестью атомами кислорода, образуя слегка искаженный октаэдр RuO_6, в то время как атомы O координируются с тремя атомами Ru в плоской конфигурации sp^2 [168–171]. Рутил RuO_2 обладает уникальными окислительно-восстановительными свойствами [170, 172], что делает его эффективным для использования в качестве гетерогенного катализатора реакций окисления, а также в электрокатализе благодаря его высокой проводимости [173, 174].

Изучение механизма взаимодействия воды с рутиловыми поверхностями диоксида рутения (например, реакции в водных растворах или во влажных средах) имеет решающее значение в понимании ее высокой каталитической активности для ряда газофазных и (электро)каталитических реакций [173].

Водный диоксид рутения, $RuO_2 \times nH_2O$ или RuO_xH_y, обладает смешанной электронно-протонной проводимостью, в отличие от безводного кристаллического исходного рутила RuO_2, который является металлическим проводником. Корреляция между структурой и свойствами $RuO_2 \times nH_2O$-материалов недостаточно изучена из-за их аморфной природы и изменчивости состава. Было обнаружено, что наличие структурной воды нарушает трехмерную структуру рутила [171].

1.4.3 Реакционная способность и кислотно-основные свойства поверхности RuO_2

Важной концепцией реакционной способности оксидных поверхностей (в частности, RuO_2) является координационная ненасыщенность металла и кислорода на поверхности [159]. Оксиды переходных металлов состоят из атомов (катионов M^{n+}) металла переменного заряда и атомов (ионов O^{2-}) кислорода. В общем случае на поверхности оксида можно выделить следующие центры, которые могут принимать участие в адсорбции и катализе: 1) электроноакцепторные координационно-ненасыщенные катионы металла M^{n+}; 2) электронодонорные ионы кислорода O^{2-}; 3) гидроксильно-гидратный покров [175].

Наиболее часто представление о кислотных и основных центрах типа Бренстеда и Льюиса используют для описания поверхностных активных центров, определяющих характер адсорбции [175]. Активными кислотными центрами Бренстеда являются протонодонорные центры, а центрами Льюиса – координационно-ненасыщенные центры, атомы металла на поверхности оксида, обладающие незаполненной электронной оболочкой. Основными центрами являются атомы с заполненной электронной оболочкой (например, атомы O), способные присоединить протон (основные центры Бренстеда) или кислоту Льюиса (основные центры Льюиса).

Ранее была установлена важная роль поверхностных кислотных центров в регулировании процесса гидрирования [150, 153]. Обнаружено, что координационно-ненасыщенные катионы (такие как Ru^{4+}) могут функционировать в качестве сильных льюисовских кислотных центров [172, 176] и вносить значительный вклад в селективное гидрирование ЛК для получения ГВЛ.

1.4.4 Адсорбция водорода и воды на поверхности рутила RuO_2(110)

В гетерогенном катализе множество реакций включает водород в качестве реагента или молекулы-продукта. Кроме того, H_2 часто используется в качестве восстановителя для «активации» катализаторов [174]. Как важная молекула в окружающей среде, вода может принимать участие или ингибировать многие поверхностные реакции; взаимодействие вода–поверхность широко изучается во многих областях, включая гетерогенный катализ, фотокатализ и электрохимию [172]. Взаимодействие водорода и воды с поверхностями RuO_2 на протяжении последних двух десятилетий является предметом интенсивных исследований, большая часть которых сосредоточена на изучении наиболее термодинамически стабильной (110) грани [170, 172, 173, 176].

В стехиометрическом[1] состоянии поверхность RuO_2(110) (рисунок 1.17) содержит относительно слабо связанные атомы кислорода в мостиковой (bridge) форме (O^{br}), неактивный решеточный трехкоординированный (3-fold) кислород (O^{3f}) и координационно-ненасыщенные (coordinatively unsaturated, cus) атомы рутения (Ru^{cus}), на которых легко адсорбируются кислородсодержащие органические и неорганические соединения [168, 177, 178].

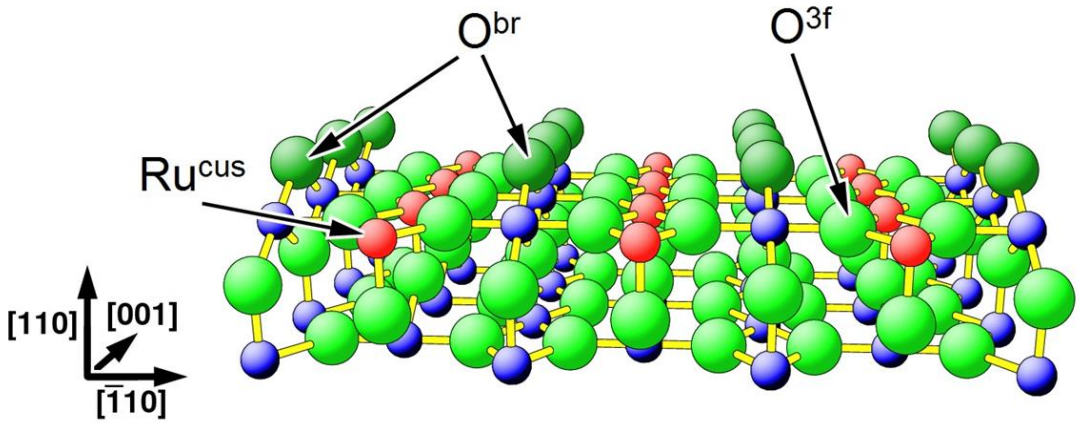


Рисунок 1.17 – Модельное представление стехиометрической поверхности RuO_2(110) в перспективе. Высокоактивные координационно-ненасыщенные атомы рутения (Ru^{cus}), а также атомы кислорода в мостиковой форме (O^{br}) и неактивный решеточный кислород (O^{3f}) обозначены стрелками [168, 179]

[1] Термин «стехиометрический» относится к соотношению 1 : 2 атомов Ru и O как на поверхности, так и в объеме.

Как правило, координационно-ненасыщенный атом Ru^{cus} является необходимым условием для любой поверхностной реакции из-за его способности хемосорбировать, и, таким образом, активировать входящие молекулы [177, 180]. Большинство молекул, исследованных на поверхности $RuO_2(110)$, таких как CO, CO_2, NH_3 и C_2H_4, адсорбируются из газовой фазы сначала непосредственно на атомах Ru^{cus}, обладающих свободными ненасыщенными связями [168, 178]. Мостиковый кислород обычно не является активным центром адсорбции этих молекул, однако O^{br}-центры важны для адсорбции H_2 [159]. В частности, было обнаружено различное взаимодействие водорода с адсорбционными центрами на поверхности $RuO_2(110)$: на Ru^{cus} возможно стабилизировать молекулярное состояние, в то время как термодинамически основное состояние представлено гидроксильными группами с участием поверхностных атомов O^{br}, т.е. поверхность оксида $RuO_2(110)$ может связывать как молекулярный, так и диссоциированный H_2 [177, 181].

Важно отметить, что в соответствии с расчетами ТФП [181, 182], центры Ru^{cus} являются единственными, на которых возможна молекулярная адсорбция водорода. ТФП-расчеты также показали, что O^{3f}-центры могут связывать водород, хотя и значительно слабее, чем O^{br} [159].

При комнатной температуре воздействие H_2 на $RuO_2(110)$ приводит к образованию мостиковых гидроксильных групп $H{-}O^{br}$ [169]. Мостиковые гидроксилы (пары $H{-}O^{br}$) используют кислород решетки и рекомбинируют при температурах 450–600 K с образованием воды, в результате чего образуется поверхность $RuO_2(110)$ с мостиковыми кислородными вакансиями (происходит частичное восстановление поверхности) [183], при этом на состав поверхности оказывают влияние условия и продолжительность восстановления. Однако вода может образовываться даже при комнатной температуре при воздействии водорода [159]. Образование гидроксильной группы (присоединение H) на мостиковых центрах (O^{br}), по-видимому, влияет на свойства связи соседних атомов Ru^{cus}, что делает последние несколько более реакционноспособными [181].

Wei Y. с соавт. [174] исследовали взаимодействие H_2 со стехиометрической поверхностью $RuO_2(110)$. Было установлено, что температура процесса адсорбции имеет решающее значение для конфигурации адсорбированных соединений водорода и прилипания H_2. Так, после воздействия $RuO_2(110)$ на H_2 авторы обнаружили три различных адсорбционных конфигурации в зависимости от температуры образца. При температурах ниже 90 K H_2 адсорбируется молекулярно на центрах Ru^{cus}, как это было непосредственно показано сканирующей туннельной микроскопией, в соответствии с результатами предыдущих исследований [177, 182]. При температурах образца порядка 150 K молекулы H_2 адсорбируются диссоциативно, образуя метастабильные гетеролитические H-пары, состоящие из одного H, адсорбированного на поверхностном атоме Ru ($H{-}Ru^{cus}$), и другого H – на соседнем

мостиковом атоме O ($H{-}O^{br}$). Эта конфигурация H-пар согласуется с сопровождающими ТФП-расчетами и спектроскопическими данными. Авторы [174] предполагают, что такие метастабильные гетеролитические H-пары представляют типичную особенность поверхностей оксидов поздних переходных металлов, на которых H_2 адсорбируется диссоциативно. В случае адсорбции H_2 при комнатной температуре на поверхности $RuO_2(110)$ возникают пары мостиковых гидроксилов ($H{-}O^{br}$), которые являются наиболее стабильными поверхностными соединениями. Также авторами было экспериментально подтверждено, что адсорбция H_2 на $RuO_2(110)$ опосредована предшественником (precursor-mediated), т.е. центры Ru^{cus} необходимы для адсорбции и диссоциации молекул H_2 (см. выше).

Jenness G.R. и Vlachos D.G. [184] провели исследование адсорбции и активации H_2 на поверхности $RuO_2(110)$. Обобщенные результаты можно представить в виде следующих основных положений:

1) водород может адсорбироваться на поверхности $RuO_2(110)$ на центрах Ru^{cus} и O^{br}:

$$H_{2(газ)} + * \rightarrow 2H*,$$

где * обозначает либо связывающие центры Ru^{cus}, либо O^{br};

2) наиболее стабильным центром связывания для H_2 является центр O^{br};

3) существуют три возможных пути активации H_2: гомолитический путь, где $H_2{-}O^{br}$-соединение непосредственно диссоциирует на два атома водорода, которые занимают разные O^{br}-центры, и два гетеролитических пути, где соединения $H_2{-}O^{br}$ или $H_2{-}Ru^{cus}$ диссоциируют, причем один водород занимает O^{br}-центр, а второй – соседний Ru^{cus}-центр;

4) гетеролитическое расщепление может сопровождаться диффузией связанного с металлом водорода к кислородному центру (O^{br}), что приводит к образованию гомолитического продукта;

5) кинетически и термодинамически возможно образование гетеролитического продукта из соединений $H_2{-}O^{br}$, однако прямой гомолитический путь в конечном итоге будет доминировать из-за его низкого энергетического барьера и экзотермичности;

6) на поверхности могут присутствовать соединения $H{-}Ru^{cus}$. Однако, учитывая экзотермический характер диффузионного процесса, такие соединения, в конечном счете, будут метастабильными.

В зависимости от свойств поверхности и адсорбционных параметров, вода может быть обнаружена на оксидной поверхности в виде мономеров, димеров, кластеров, двухслойных или многослойных структур [170, 172, 176, 180].

Адсорбция молекул (мономеров) воды на поверхности $RuO_2(110)$ происходит в основном через неподеленную пару атома кислорода к кислотному поверхностному центру Ru^{cus} [172, 180, 185]. Молекулы воды могут также связываться с поверхностью или с

другими хемосорбированными молекулами воды посредством водородных связей (например, с атомами O^{br}), что приводит к ряду различных адсорбционных комплексов [170, 180].

Обнаружено, что поверхность $RuO_2(110)$ практически инертна для диссоциации воды [170, 185]. При этом необходимо отметить, что кристаллографическая ориентация поверхности является важным фактором при диссоциации воды, т.к. плотность ненасыщенных центров рутения на разных поверхностях значительно варьируется [170, 173]. Так, изменение кристаллографической ориентации приводит к изменению гибридизации атомов Ru^{cus}, что может влиять на активность и селективность ряда реакций [173].

Установлено, что молекулы воды десорбируются с поверхности $RuO_2(110)$ при температуре ~400 K, что согласуется с энергией адсорбции воды ~ −96 кДж/моль [170, 180].

1.4.5 Сверхсшитый полистирол как основа для создания Ru-содержащих композитов

В синтезе Ru-содержащих гетерогенных систем важную роль играет выбор носителя. В настоящее время использование наночастиц металлов на наноструктурированных полимерных матрицах является обоснованной альтернативой более распространенным гетерогенным системам, уже применяющимся в ряде процессов и представляющим промышленный интерес. Известные в настоящее время неорганические, в частности, углеродные носители на практике демонстрируют неустойчивость, которая часто обусловлена трудностями точного контроля распределения частиц по размерам или морфологическими свойствами металлических частиц.

Конформационно-жесткие сверхсшитые полимерные материалы представляют собой многообещающие органические носители для синтеза металлосодержащих наночастиц контролируемого размера, их стабилизации и дальнейшего применения в каталитических процессах. Синтез металлосодержащих композитов основывается на концепции формирования наночастиц металлов в микрополостях, существующих в полимерной сетке [186]. В качестве таких микрополостей, способных играть роль нанореакторов, используются поры полимерной матрицы – СПС.

СПС (рисунок 1.18) является первым представителем класса полимерных сеток, имеющих уникальную топологию и обладающих рядом специфических свойств [187–190]. Для получения сверхсшитой сетки необходимо выполнение двух основных условий:

а) полимер должен быть получен в присутствии специально подобранного растворителя для предотвращения фазового расслоения и формирования открытой сетчатой микроструктуры;

б) конечная полимерная сетка должна быть конформационно-жесткой для предотвращения ее коллапса при удалении растворителя. Таким образом, СПС может быть синтезирован введением большого количества $-CH_2-$ мостиков между близлежащими фенильными кольцами линейного полистирола или сополимера стирола с дивинилбензолом с образованием пористой структуры.

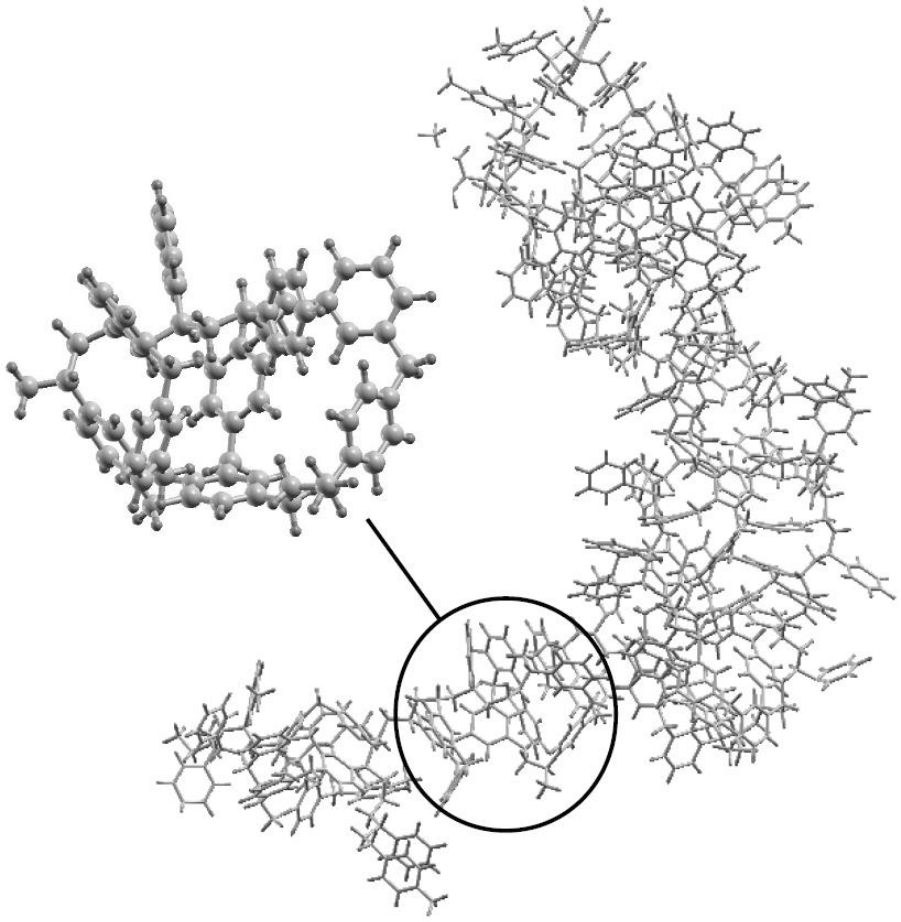


Рисунок 1.18 – Фрагмент СПС и полость, выделенная для нуклеации и роста кластеров благородного металла [196]

Для полимеров стирола в присутствии катализаторов Фриделя–Крафтса наиболее часто используют такие бифункциональные сшивающие агенты, как хлородиметиловый эфир или метилаль. Для получения жесткой сетчатой структуры степень сшивки должна быть высокой, как минимум 40%. На практике она может превосходить 100%, когда все фенильные кольца связаны между собой метиленовыми мостиками.

Жесткие сверхсшитые полимеры обладают весьма большой внутренней поверхностью, обычно ~1000–1500 $м^2/г$, а также способностью к набуханию в различных растворителях, в том числе, и в осадителях для исходного полимера [191, 192]. Узкое распределение пор по размерам позволяет использовать такие полимеры в качестве структурированных матриц, обеспечивающих стабилизацию и контроль над ростом наночастиц металлов [193, 194].

СПС – полимер со степенью сшивки, превышающей 100%: каждый его мономерный сегмент связан с одной или двумя соседними полимерными молекулами. Благодаря этому образуется объемная сетка (см. рисунок 1.18), в которой все фрагменты обладают взаимной жесткой фиксацией, за счет которой гранулы полимера практически не изменяют объем независимо от растворителя. Однако вещества из внешней фазы могут проникать внутрь гранул. Внутренний объем в такой грануле может быть заполнен как полярным, так и неполярным веществом [195].

На сегодняшний день нет данных о применении полимеров в качестве стабилизаторов активной фазы в гидрировании ЛК до ГВЛ. Таким образом, органический полимерный материал (СПС) может быть предложен в качестве носителя активной фазы (диоксида рутения) для этого процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ

На основании анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

1) Ru-содержащие гетерогенные системы являются наиболее эффективными и селективными для получения ГВЛ путем гидрирования ЛК. Для стабилизации активной фазы при создании таких систем применяются неорганические носители, самые распространенные среди которых – углеродные (в частности, активированный уголь). В качестве эталонного образца в большинстве исследований используют Ru/C, который является одним из наиболее доступных коммерческих катализаторов гидрирования ЛК. При этом сам процесс гидрирования ЛК осуществляется, главным образом, с использованием молекулярного водорода в качестве гидрирующего агента (восстановитель) под давлением в водной среде (растворитель). На сегодняшний день отсутствуют какие-либо данные о применении структурированных полимеров в качестве стабилизаторов активной фазы для проведения гидрирования ЛК.

2) Общепринятый механизм реакции гидрирования ЛК в мягких условиях основан на 4-ГПК-опосредованном образовании ГВЛ, однако изучение микрокинетики этого процесса показало возможность протекания реакции по другому пути – через образование промежуточного алкокси-соединения. При описании кинетики гидрирования ЛК до ГВЛ на гетерогенных катализаторах (в частности, рутениевых) обычно применяется теория Ленгмюра–Хиншельвуда. Предложено множество гипотез о механизме гидрирования ЛК до ГВЛ, которые основаны преимущественно на результатах экспериментов и физико-химических исследований. При этом вопросу макрокинетического моделирования этого процесса с целью установления возможного механизма посвящено всего несколько публикаций. В имеющихся работах представлены макрокинетические зависимости для Ru/C, рассматривается взаимодействие реагентов с металлической поверхностью Ru(0). Отсутствуют сведения об исследовании активности оксидных поверхностей RuO_2 в селективном гидрировании ЛК, хотя каталитические свойства диоксида рутения широко известны.

3) Важным аспектом преобразования ЛК является достижение максимального выхода ГВЛ при умеренных температурах и давлениях с минимальными побочными продуктами при использовании стабильного катализатора. Использование Ru-содержащих наночастиц способствует значительному увеличению активности и селективности, а применение наноструктурированных полимеров в качестве носителей позволяет синтезировать высокоэффективные гетерогенные композиты, обеспечивая контроль над ростом и стабилизацию Ru-содержащих наночастиц.

2 МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ

2.1 Методика синтеза композитных систем на основе полимер-стабилизированных частиц диоксида рутения

Проводился синтез Ru-содержащих композитов с использованием СПС двух типов: MN270 (нефункционализированный) и MN100 (содержащий третичные аминогруппы). Характеристики используемого СПС представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики СПС*

СПС	Hypersol-Macronet® MN100	Hypersol-Macronet® MN270
Внешний вид	Матовые коричнево-оранжевые сферические гранулы	
Функциональные группы	Третичный амин	—
Влажность	55–60%	52–57%
Удельная площадь поверхности	800–1000 м^2/г	1300–1500 м^2/г
Объем пор	1.0–1.1 мл/г	0.7–0.8 мл/г
d_{50} микропор	15 Å	

*данные предоставлены компанией Purolite Int., Великобритания

Композиты получены методом пропитки по влагоемкости из растворов, содержащих прекурсор рутения ($Ru(OH)Cl_3$), в соответствии с методикой, аналогичной описанной ранее [197, 198]. Синтез композитов Ru/СПС проводился следующим образом: 3 г СПС, предварительно обработанного дистиллированной водой при температуре 40°C и ацетоном (для удаления ионов хлора и железа), высушенного до постоянной массы при давлении 10^2 Па и температуре 70°C и измельченного до размеров зерен не более 63 мкм, пропитывали 7 мл смеси растворителей, состоящей из 5 мл ТГФ, 1 мл метанола и 1 мл воды, с растворенным в ней расчетным количеством гидроксотрихлорида рутения ($Ru(OH)Cl_3$) в течение 10 мин. Затем обработанный полимер сушили при 70 ± 2°C в течение 1 ч. Высушенный полимер кипятили в 21 мл водного раствора NaOH (концентрация 0.1 моль/л), затем при непрерывном перемешивании добавляли 2 мл перекиси водорода. Обработка щелочью приводила к формированию наночастиц нерастворимого RuO_2, а использование H_2O_2 позволяло окислить Ru(III), содержащийся в небольшом количестве в исходном материале, до Ru(IV). Полученный

композитный материал промывали дистиллированной водой до pH 6.4–7.0 и отсутствия реакции на Cl^--ионы, вновь сушили при 70 ± 2°C и хранили на воздухе.

В результате были синтезированы композиты Ru/MN100 и Ru/MN270 с содержанием Ru 3 и 5 масс.% (содержание Ru подтверждено данными элементного анализа).

Регенерацию композитов Ru/СПС проводили следующим образом: отработанный композит отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при 70°C до постоянной массы.

2.2 Методика обработки композитов водородом

2.2.1 Обработка композитов Ru/СПС в токе водорода

Композиты Ru/СПС перед использованием подвергались обработке в токе водорода.

Установка для проведения обработки водородом состоит из электрической трубчатой печи и стеклянной трубы, к которой подведены линии водорода и азота. Навеску композита, предварительно завернутую в стекловолокно, помещали в трубу, которую затем однократно продували небольшим количеством азота (для удаления кислорода), далее в течение 5 мин осуществляли подачу водорода. После чего повторно продували азотом и, оставив композит под его слабым током, включали нагрев. По достижении температуры 300°C подачу азота прекращали и начинали подачу водорода. Обработка длилась 2 ч, после чего прекращали подачу водорода и отключали нагрев. Охлаждение образца протекало в атмосфере водорода. Перед выгрузкой композита проводили кратковременную продувку трубы азотом.

Обработанный водородом композит обозначен как Ru/MN100-H_2 или Ru/MN270-H_2.

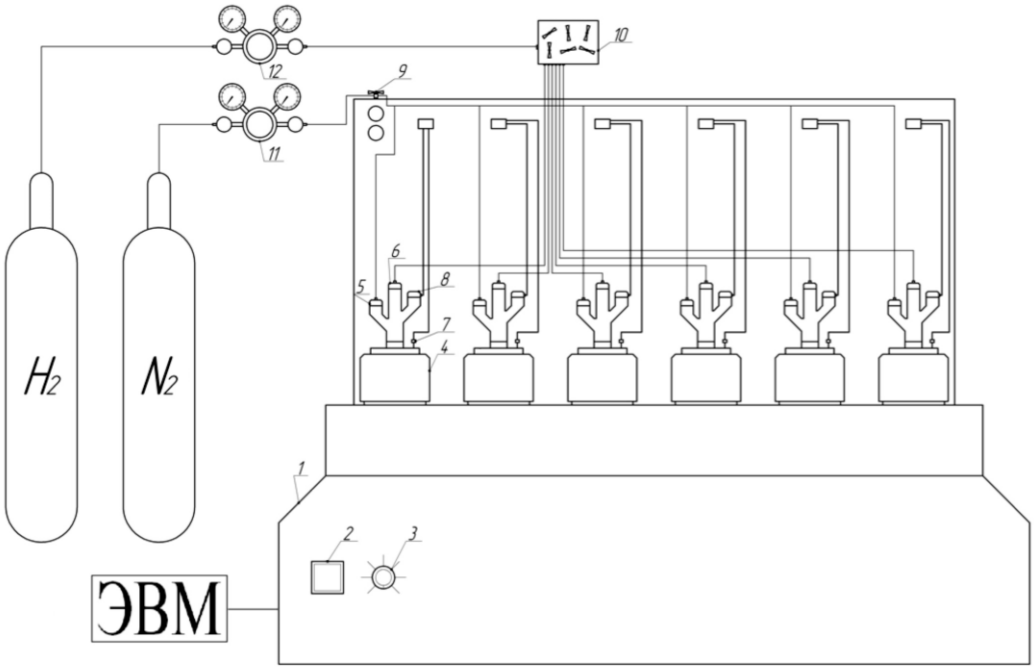
2.2.2 Обработка композитов Ru/СПС борогидридом натрия

Предварительно взвешенное количество образца (0.5 г) помещали в коническую колбу, затем добавляли 10 мл дистиллированной воды. К полученной суспензии композита медленно прикапывали 10%-ный водный раствор $NaBH_4$ при энергичном перемешивании. Молярное соотношение Ru/$NaBH_4$ равнялось 1 : 10. Обработанный таким образом композит Ru/СПС фильтровали через воронку Бюхнера, промывали дистиллированной водой, а затем сушили при температуре 70°C до постоянной массы. Перед проведением обработки композита свежеприготовленный раствор $NaBH_4$, а также вся используемая посуда были охлаждены до температуры близкой к 0°C.

2.3 Оборудование и методика проведения экспериментов

2.3.1 Экспериментальная установка для проведения гидрирования в статических условиях под давлением

Гидрирование проводилось в реакторной установке высокого давления Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США), которая включает в себя шесть реакционных сосудов («ячеек») высокого давления из нержавеющей стали, работающих параллельно (рисунок 2.1).



1 – основной блок; *2* – тумблер питания; *3* – ручка регулировки частоты оборотов мешалок в «ячейках»; *4* – «ячейки» реактора; *5* – клапан продувки азотом; *6* – клапан подачи водорода и отбора проб; *7* – термопара; *8* – манометр; *9, 10* – клапаны регулировки подачи азота и водорода, соответственно; *11, 12* – редукторы давления N_2 и H_2, подаваемых в реактор, соответственно

Рисунок 2.1 – Схема установки для проведения процесса гидрирования под давлением

На корпусе основного блока *1* реактора находятся тумблер питания *2* и ручка регулировки частоты оборотов магнитных мешалок *3* в «ячейках» *4*. Каждая из «ячеек» имеет клапаны для продувки инертным газом *5*, а также подачи водорода и отбора проб *6*. Объем рабочего пространства одной «ячейки» составляет 50 см^3. Головные части каждой «ячейки» реактора оснащены разрывным диском, термопарой J-типа *7*, расположенной внутри

термокармана, датчиком давления *8* и погружной трубкой для отбора проб жидкости во время реакции. Термостатирование «ячеек» реакторной системы осуществляется с использованием программируемого нагревательного элемента. Точность поддержания температуры составляет 0.5°С. Регулирование подачи азота и водорода осуществляется с помощью клапанов *9* и *10*, соответственно. Давление N_2 и H_2, подаваемых в реактор, регулируется с помощью редукторов *11* и *12*, соответственно.

2.3.2 Методика проведения гидрирования под давлением

В «ячейку» вносили точную навеску Ru-содержащего композита и водный раствор ЛК (1 г ЛК, растворенный в 50 мл дистиллированной воды). Затем реактор герметизировали и трижды продували азотом последовательным открытием и закрытием вентилей. После чего производили нагрев в атмосфере азота (давление 0.2 МПа) при непрерывном перемешивании. После окончания нагрева (по достижении целевой температуры) отбирали «нулевую» пробу, затем реактор несколько раз продували водородом, доводили давление водорода до рабочих значений и начинали эксперимент.

При проведении экспериментов варьировались: интенсивность перемешивания (от 200 до 1550 об./мин), температура реакции (от 70 до 120°С), давление водорода (от 1 до 5 МПа) и масса композита (от 0.005 до 0.020 г). В ходе реакции в каждом эксперименте проводился отбор проб катализата на анализ (5–8 проб через разные промежутки времени). Продолжительность единичного эксперимента составляла от 70 до ~250 мин (в зависимости от условий реакции).

2.3.3 Методика анализа жидкой фазы

Анализ проб катализата проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием рефрактометрического детектора. Разделение катализата на фракции осуществлялось с помощью колонки Reprogel-H (500×10 мм, число теоретических тарелок 160000).

Хроматографическое разделение проводили при следующих условиях: расход элюента (9 ммоль водный раствор H_2SO_4) 0.5 мл/мин; температура колонки 25°С; давление элюента 10 МПа; время анализа 120 мин (1 проба).

На рисунке 2.2 представлена типичная хроматограмма катализата.

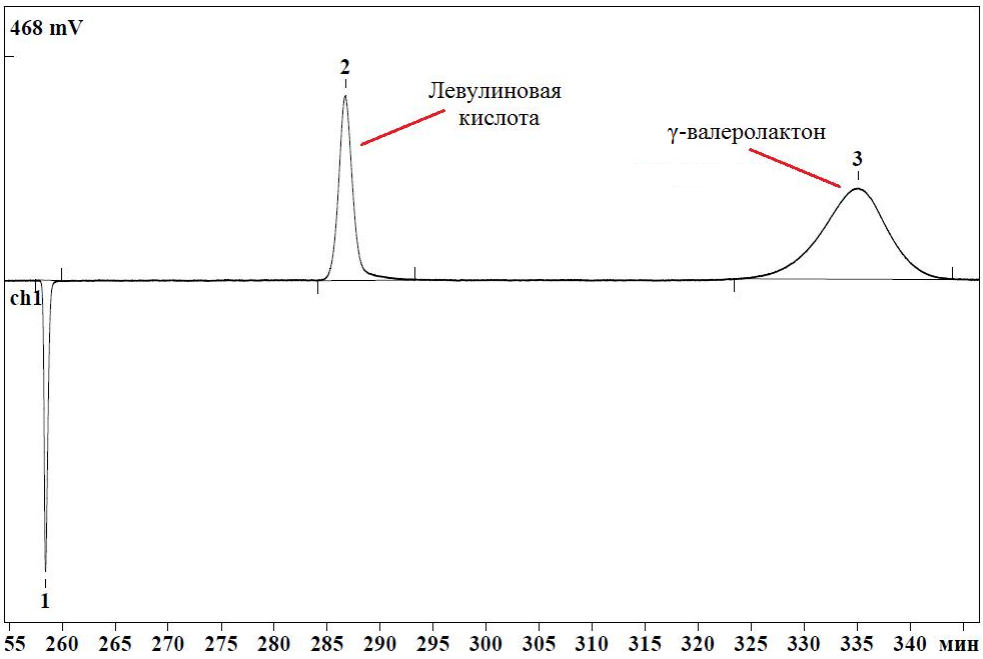


Рисунок 2.2 – Хроматограмма катализата, полученного в ходе гидрирования ЛК с использованием образца 5%-Ru/MN100-H_2 при следующих условиях: парциальное давление H_2 2 МПа, температура 90°С, интенсивность перемешивания 1500 об./мин

Запись и обработка хроматографических данных (аппаратный расчет площадей пиков) осуществлялись с использованием программного обеспечения «МультиХром», версия 3 (ЗАО «Амперсенд», Россия). Качественная идентификация веществ и отнесение их к соответствующим пикам на хроматограмме проводились с применением эталонов индивидуальных чистых веществ.

Для количественного анализа катализата были построены калибровочные графики, на которых показана зависимость площади пика ($S_{пика}$) от концентрации ЛК/ГВЛ. Данные, используемые для построения калибровочных графиков для ЛК и ГВЛ, представлены в таблицах 2.2 и 2.3, соответственно. Полученные зависимости приведены на рисунке 2.3 (для ЛК) и на рисунке 2.4 (для ГВЛ).

Таблица 2.2 – Данные для построения калибровочных кривых для ЛК

$C_{ЛК}$, моль/дм^3	0	0.069	0.138	0.207	0.276	0.344
$S_{пика}$, мВ·с	0	354.280	794.236	1025.135	1790.154	1950.979

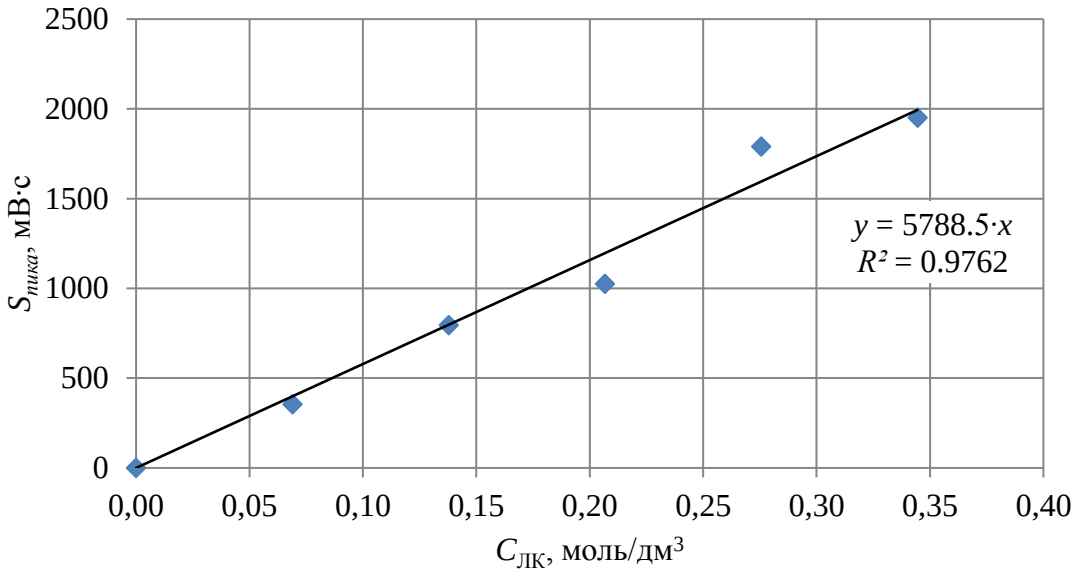


Рисунок 2.3 – График зависимости площади пика от концентрации ЛК

Таблица 2.3 – Данные для построения калибровочных кривых для ГВЛ

$C_{ГВЛ}$, моль/дм^3	0	0.048	0.101	0.201	0.398	0.801	1.199
$S_{пика}$, мВ·с	0	183.712	448.841	912.952	1667.512	3534.992	5490.283

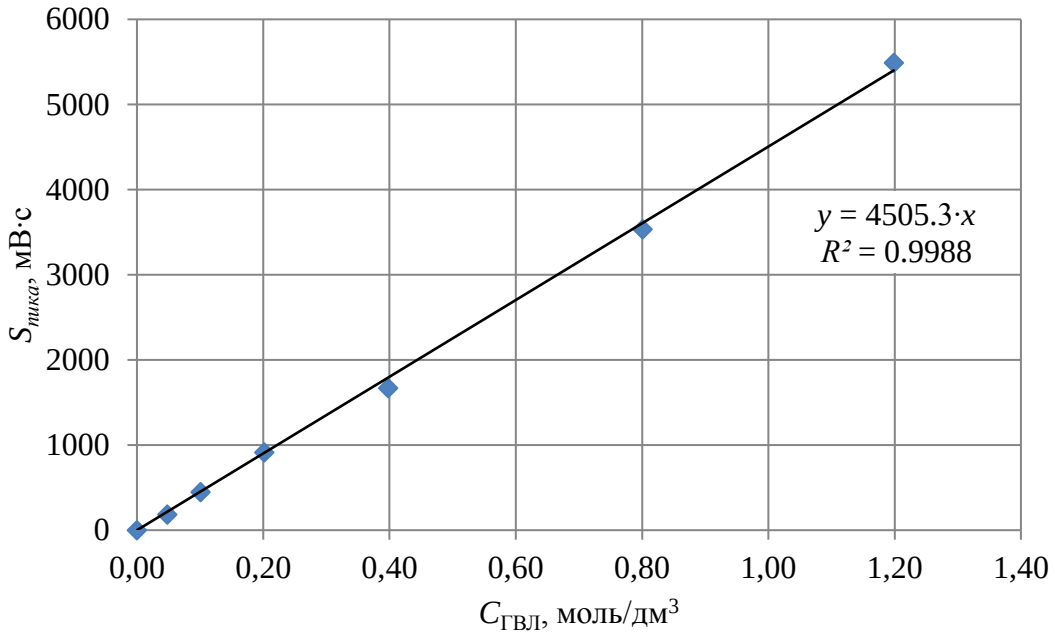


Рисунок 2.4 – График зависимости площади пика от концентрации ГВЛ

Используя калибровочные графики, определяли количественное содержание исследуемых веществ в катализате. Для расчетов использовали данные средних площадей пиков для ЛК и ГВЛ.

Конверсия ЛК определялась как

$$X_{ЛК}(\%) = \frac{C_{ЛК,0} - C_{ЛК}}{C_{ЛК,0}} \cdot 100, \quad (2.1)$$

селективность по ГВЛ определялась как

$$S_{ГВЛ}(\%) = \frac{C_{ГВЛ}}{C_{ЛК,0} - C_{ЛК}} \cdot 100. \quad (2.2)$$

Каталитическая активность R [моль$_{ЛК}$·моль$_{Ru}^{-1}$·мин$^{-1}$] определялась как скорость превращения ЛК, рассчитанная в диапазоне значений конверсии ЛК ($X_{ЛК}$), соответствующих линейной зависимости (начальный участок) на кинетических кривых:

$$R = \frac{N_{ЛК,X_2} - N_{ЛК,X_1}}{N_{Ru} \cdot (\tau_2 - \tau_1)}, \quad (2.3)$$

где $N_{ЛК,X_2}$ и $N_{ЛК,X_1}$ – количество ЛК (моль), преобразованное за время реакции τ_2 и τ_1, соответственно; N_{Ru} – общее количество Ru (моль) в составе образца, взятого на тестирование.

2.4 Физико-химические методы исследования синтезированных композитов

2.4.1 Низкотемпературная адсорбция азота

Низкотемпературная адсорбция азота проводилась с целью установления удельной площади поверхности и пористости исходной полимерной матрицы и синтезированных на ее основе композитов.

Метод включает следующие этапы:

1) проводится термотренировка образца – поверхность рассматриваемых материалов освобождается от адсорбированных на них веществ путем нагрева;

2) при температуре жидкого азота (−196°C) на этих материалах адсорбируется азот таким образом, чтобы молекулы газа занимали доступную для них поверхность;

3) зная количество газа, адсорбированного на единице массы анализируемых материалов, а также размеры молекул газа (точнее, их кинетические диаметры), рассчитывают удельную площадь поверхности;

4) результат анализа представляется в виде графика – изотермы адсорбции–десорбции.

Определение удельной площади поверхности и пористости Ru-содержащих композитов осуществлялось с помощью анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам Beckman Coulter SA-3100 и прибора подготовки образцов Beckman Coulter SA-PREP (Beckman Coulter Inc., США).

Основные условия анализа и обработки полученных данных представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные условия анализа (и обработки полученных данных) Ru-содержащих композитов методом низкотемпературной адсорбции азота

Показатель	Примечания
Температура, °C	−196
Адсорбат	N_2
Относительное давление	0.9814 (для пор диаметром <100 нм) 0.9907 (для всего диапазона пор)
Профиль	распределение пор по данным изотермы адсорбции–десорбции: PSD (ADS), PSD (DES)
Применяемые модели	модели Ленгмюра [199], Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [175, 200], *t*-график [201, 202], Баррета, Джойнера и Халенду [203]
Метод расчета распределения пор	уравнение Харкинса–Юра [204]

Ход определения:

Образец помещался в предварительно взвешенную кварцевую кювету, которая устанавливалась в прибор подготовки образца SA-PREP. Подготовка проводилась в течение 60 мин в токе азота особой чистоты (99.999%) при температуре 120°C. По истечении указанного времени кювета с образцом охлаждалась и взвешивалась, после чего переносилась в аналитический порт прибора Beckman Coulter SA-3100.

Спецификация параметров:

Измеряемая площадь поверхности – от 0.1 $м^2/г$ и выше; распределение пор по размерам – от 3 до 200 нм; оценка микропор по данным *t*-графика – до 3 нм; ошибка измерений – не более 2%.

Для определения типа образца (микро-, мезо- или макропористый) проводятся измерения в диапазоне относительных давлений от 0 до 0.995. На основании полученной изотермы и данных по пористости делается вывод о типе образца. Результатом является графический и текстовый материал (изотерма адсорбции–десорбции), зависимость Ленгмюра, зависимость БЭТ, *t*-график, распределение пор по объему, распределение пор по площади.

2.4.2 Рентгенфлуоресцентный анализ[1]

Метод рентгенфлуоресцентного анализа (РФА) позволяет проводить качественное и количественное определение химических элементов на основе измерения их характеристических спектров [205, 206]. Для этого необходимо вызвать эмиссию рентгеновских лучей тех химических элементов, которые представлены в исследуемом образце. Поскольку характеристические рентгеновские лучи образуются только при переходе электронов оболочки на нижние, незаполненные энергетические уровни атома, то должен быть применен метод, при котором становится возможным удаление электронов с самых глубоких внутренних оболочек атома. При этом внутренним электронам необходимо передать энергию большую, чем их энергия связи в атоме. Для этого существуют различные возможности: облучение элементарными частицами, которые при столкновительных процессах передают электронам оболочки энергию, необходимую для их удаления из атома или облучение рентгеновскими квантами с подходящей энергией. Электронные переходы между внутренними оболочками атома (K-, L- и M- уровни) приводят к испусканию рентгеновского излучения с длиной волны (или энергией), характеристической для элемента. Наличие в спектре характеристических линий указывает на качественный состав пробы, а измерение интенсивности этих линий позволяет количественно оценить концентрацию вещества.

Для проведения качественного анализа вначале записывается обзорный спектр образца путем сканирования спектра вторичного излучения в широком максимально возможном для данного прибора диапазоне длин волн, с выделением характеристических линий элементов, содержащихся в пробе; или с целью проверки наличия конкретного вещества в пробе, проводят дискретное сканирование, ограниченное областью длин волн вторичного излучения искомого элемента. Качественный анализ объектов исследования проводят путем сравнения полученного спектра флуоресценции образца с наиболее характеристическими пиками, обычно K_α-излучения с табулированными значениями этих величин в соответствующем атласе спектральных линий ряда известных элементов.

Для точной оценки состава пробы проводят количественный анализ. Высокая концентрация элемента в пробе обусловливает образование большого количества вторичных квантов излучения, имеющих энергию, соответствующую этому элементу. Измерением интенсивности нескольких образцов с известной, но разной концентрацией определяемых элементов (эталонных образцов), определяют для каждого анализируемого элемента функциональную зависимость между измеренной интенсивностью аналитической линии и

[1] Измерения проводились в лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

концентрацией соответствующего элемента в образце. Для количественного определения содержания элементов в пробе анализируемого образца используют стандартные образцы с известной концентрацией элемента или 100%-ным содержанием [207, 208]. Если содержание определяемого элемента в образце превышает верхнюю границу диапазона определения, то возможно разбавление пробы образца инертными наполнителями.

Элементный анализ на содержание Ru в образцах композитов был проведен с помощью рентгеновской флуоресценции на аналитическом рентгеновском спектрометре VRA-30 (Carl Zeiss Jena, Германия). Блок возбуждения спектрометра включает в себя рентгеновскую трубку с Mo-анодом. Встроенный генератор, используемый для питания рентгеновской трубки, позволяет регулировать высокое напряжение в диапазоне от 30 до 75 кВ и ток трубки – от 5 до 70 мА. Стабильность поддержания заданных значений напряжения и тока ± 0.03% [205].

В блоке спектрометра проба, предназначенная для анализа, подвергается рентгеновскому облучению и, тем самым, возбуждается к флуоресценции. Рентгенфлуоресцентное излучение является характеристическим для возбуждаемого элемента в пробе и поэтому может быть использовано для качественного элементного анализа. Количество эмитированных квантов рентгеновского излучения находится в пропорциональной зависимости от концентрации соответствующего элемента в пробе, поэтому интенсивность флуоресцентного излучения является аналитической характеристикой содержания данного элемента в пробе [209].

В связи со сравнительно сильной абсорбцией длинноволнового рентгеновского излучения в воздухе внутренний объем блока спектрометра вакуумируется. Для разложения характеристического излучения в спектр в блоке спектрометра имеется набор анализаторных LiF кристаллов. В состав блока спектрометра входят также устройство для крепления и смены измеряемых проб на четыре места и три коллиматора Соллера с углами расхождения 0.15°, 0.40° и 0.70°. Выбор требуемого коллиматора и анализируемого образца осуществляется в автоматизированном режиме с пульта управления спектрометра. Для измерения рентгеновского излучения в спектрометре имеется SZ-детектор. Результаты измерений в цифровом виде отображаются на пульте управления спектрометра.

Анализ проводился с использованием K_α линии Co. Серию стандартных образцов готовили путем смешивания 1 г композита / чистого полистирола с 10–20 мг стандартного соединения. Время анализа составляло 10 с. Результаты экспериментов вычисляли как среднее арифметическое результатов двух последовательных определений по каждому образцу. Погрешность метода ± 1%.

2.4.3 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия

Метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) основан на измерении кинетической энергии электронов, выбитых из образца под действием рентгеновских лучей определенной энергии. Образец бомбардируют моноэнергетическими фотонами, обычно γ-квантами $\mathrm{Mg}K_{\alpha}$, которые выбивают электроны из внутренних и валентных оболочек, потенциал ионизации или энергия связи которых ниже, чем первичная энергия фотона, при этом измеряют кинетическую энергию испускаемых электронов [210, 211].

Результат съемки образца представляет собой фотоэлектронный спектр – график зависимости интенсивности потока эмитированных электронов от энергии связи этих электронов в образце, которую рассчитывают по классической формуле [212, 213]:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин}, \tag{2.4}$$

где $E_{св}$ – энергия связи электрона на энергетическом подуровне; $E_{кин}$ – кинетическая энергия электрона; $h\nu$ – энергия рентгеновского кванта.

Путем сравнения расчетной энергии связи с табличными данными энергий связи тех же атомов в чистых соединениях производят идентификацию элемента, испустившего электроны.

Экспериментально наблюдаемые РФЭ-спектры представляют собой свертку энергетического распределения фотона, электронной структуры начального и конечного состояний изучаемого образца, уширяющих эффектов времени жизни иона после фотоионизации, структуры энергетических потерь электронов при выходе из твердого тела и аппаратурной функции спектрометра [214]. По спектру проводят качественный (определение химических сдвигов аналитических подуровней элементов) и количественный (определение концентраций атомов на поверхности) анализ исследуемых образцов.

РФЭ-спектры поверхности синтезированных Ru-содержащих композитов были получены с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС 2403 М-Т СКБ АП РАН (Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения РАН, Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия), оснащенного анализатором энергии PHOIBOS 100-5MCD (SPECS GmbH, Германия) и источником рентгеновского излучения XR-50 (SPECS GmbH, Германия) с двойным анодом $\mathrm{Mg}K_{\alpha}$ / $\mathrm{Al}K_{\alpha}$.

Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое K_{α}-излучение Mg ($h\nu$ = 1253.6 эВ). В РФЭС информация о химическом составе материала получается при детальном анализе химических сдвигов отдельных фотоэлектронных линий, поэтому для достоверного определения фаз необходимо максимально возможное разрешение

по энергии. K_α-линии магния, имеющие узкие характеристические линии, удовлетворяют приведенным требованиям [215]. Мощность источника излучения составляла 250 Вт.

Был использован полусферический концентрический анализатор энергий с задерживающим потенциалом PHOIBOS 100-5MCD, с помощью которого электроны с разными кинетическими энергиями последовательно направлялись на детектор. В основе работы энергоанализатора лежит зависимость кривизны траектории движения электрона в электромагнитном поле от его кинетической энергии. Электроны с различной кинетической энергией разделяются при прохождении через область электрического поля. Электроны же с одинаковой энергией, входящие в анализатор под разными углами, фокусируются на выходной щели. Энергоанализатор PHOIBOS 100-5MCD является пространственно фокусирующим: точечный источник электронов изображается в виде точки на выходе анализатора. В качестве детектора в методе РФЭС использовался вторично-электронный умножитель, который является пропорциональным счетчиком электронов и усиливает сигнал до 10^6–10^7 раз.

Обзорные спектры регистрировали в диапазоне 1100–0 эВ с шагом по энергии 0.5 эВ при энергии пропускания анализатора 40 эВ. Спектры высокого разрешения записывали с шагом по энергии 0.05 эВ при энергии пропускания анализатора 7 эВ. Спектры записаны при давлении 10^{-6} Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов (длительность дегазации 180 мин). Анализ данных и обработка спектров проводились с использованием специализированного программного пакета CasaXPS. Все РФЭ-спектры были откалиброваны по референтной фотоэлектронной полосе C 1*s* с энергией связи 285.0 эВ [216–218].

Также было проведено математическое моделирование спектра 3*d* подуровня рутения [212, 219]. В качестве модельного фона был выбран фон по методу Ширли [215]. Соотношение интенсивностей компонент в дублете 3 : 2. Минимизация проводилась по методу Левенберга–Марквардта.

Ошибка определения содержания элемента на поверхности методом РФЭС в зависимости от природы элемента и его концентрации варьируется в пределах от 0.01 до 10%. Чувствительность измерения концентрации равна 0.5–1.0% в расчете на приповерхностный слой или ~10% в расчете на монослой гладкой поверхности.

2.4.4 Просвечивающая электронная микроскопия[1]

Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) является прямым методом исследования материалов, основанным на изучении интенсивности дифракционного луча

[1] Измерения проведены на кафедре химии и биологии университета Индианы, США (Department of Chemistry and Biology, Indiana University, USA).

прошедших электронов. Метод ПЭМ используют для характеризации структуры образца в объеме и на поверхности, а также для определения качественного фазового состава образца и определения ориентационных соотношений между элементами структуры образца.

В методе ПЭМ электроны ускоряются до 100 кэВ или еще больших энергий (1 МэВ), затем пучок электронов, излучаемый электронной пушкой, фокусируется на ультратонком образце (толщиной менее 200 нм) с использованием системы конденсорных линз. Исследуемый объект располагается в непосредственной близости от фокальной плоскости линзы. Проходя через образец, электронный пучок рассеивается, отклоняясь от тяжелых атомов и поглощаясь более толстыми участками. Для повышения контраста изображения в задней фокальной плоскости объективной линзы (плоскость первичного дифракционного изображения) установлена аппретурная диафрагма, которая обрезает электроны, рассеянные на структурах с пространственными периодами меньшими тех, изображение которых хотят получить. Аппретурная диафрагма позволяет выбирать из всех электронов, прошедших через образец, либо только сильно рассеянные электроны, либо нерассеянные или слаборассеянные электроны. В первом случае на полученном изображении более светлыми будут выглядеть участки, соответствующие участкам образца с большей рассеивающей способностью (темнопольное изображение), а во втором – наоборот (светлопольное изображение). Фиксация изображения осуществляется на цифровую фотокамеру [206, 220–222].

Для установления размеров образующихся в СПС Ru-содержащих наночастиц использовали просвечивающий микроскоп JEOL JEM-1010 (JEOL Ltd., Япония) при ускоряющем напряжении электронной пушки 80 кВ. Исходный порошок образца закрепляли эпоксидной смолой и проводили микросрез (микротомирование) гранулы при комнатной температуре, после чего производился его анализ. В ходе исследования регистрировали изображения тонких срезов (толщиной ~50 нм) с помощью цифровой камеры Gatan. Предел разрешающей способности прибора составляет 1 нм. Полученные микрофотографии были проанализированы при помощи программного обеспечения пакета Adobe Photoshop и пакета программ обработки Scion Image Toolkit. Таким образом, был проведен расчет размеров металлосодержащих частиц и их распределение по размерам. Погрешность данного метода составляет ± 0.1 нм.

2.4.5 Растровая электронная микроскопия[1]

В методе растровой электронной микроскопии (РЭМ) изображение исследуемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным лучом электронов

[1] Анализ проводился в лаборатории химического синтеза межотраслевого инжинирингового центра «Композиционные материалы» МГТУ им. Н.Э. Баумана.

(электронным зондом). Зонд сканирует поверхность образца, формируя на ней растр, представляющий собой совокупность близко расположенных параллельных линий. Для формирования картины поверхности исследуемого образца используют отраженные электроны и вторичные электроны. Создаваемые ими сигналы, после регистрации последних приборами, усиливают, а затем используют для модуляции яркости изображения на электронно-лучевой трубке, развертка которой синхронна со смещением электронного зонда, т.е. каждой точке на поверхности образца соответствует точка на экране электронно-лучевой трубки. Формирование яркости изображения осуществляется по сигналам от детекторов отраженных электронов, вторичных электронов и рентгеновского излучения. Яркость изображения точки пропорциональна интенсивности сигнала от соответствующей точки на изучаемой поверхности. При использовании сигнала от отраженных электронов получается информация от слоя толщиной 1–2 мкм. Изображение поверхности отличается сильным черно-белым контрастом. При использовании сигнала от вторичных электронов достигается наибольшее разрешение, т.к. вторичные электроны возникают в слое толщиной порядка 1 нм, а зона их возникновения ограничена областью вокруг падения электронного луча. Контрастность изображения несколько ниже, чем при использовании отраженных электронов, однако оно имеет стереометрический характер [206, 220, 223].

Для исследования топографии поверхности и получения микрофотографий образцов, а также качественного определения фазового состава изучаемых объектов, использовался растровый электронный микроскоп Phenom ProX (Phenom-World B.V., Нидерданды), позволяющий проводить микроскопию поверхности с разрешением до 17 мкм с ускоряющим напряжением до 15 кВ.

Пробоподготовка исследуемых материалов проводилась следующим образом: небольшое количество образца (несколько крупинок) помещалось на алюминиевый столик стандартного держателя с помощью углеродного скотча, равномерно распределялось посредством шпателя и обрабатывалось потоком воздуха с целью удаления не закрепившихся частиц. Затем держатель загружался в камеру микроскопа. После установки образца в колонне микроскопа требовалось произвести поиск электронного пучка и получить изображения структуры.

Помимо получения изображений в композиционном режиме, проводилось картирование поверхности композитов по элементному составу методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

2.4.6 Инфракрасная Фурье-спектроскопия

В настоящее время инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) является одним из основных физических методов исследования в химии, с помощью которого можно решать

задачи качественного и количественного анализа вещества и судить о строении молекул. Особенно широко ИК-спектроскопия используется в органической химии для структурно-группового анализа и идентификации самых различных соединений [208, 224, 225].

В основе метода инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье лежит явление интерференции электромагнитного излучения. Излучению каждой длины волны λ_i соответствует определенная интерференционная кривая, которая получается при изменении разности хода вследствие перемещения одного из зеркал интерферометра. Каждому спектральному элементу $\delta\lambda_i$ излучения с λ_i источника соответствует своя косинусоидальная функция с определенной амплитудой. Период этой функции зависит только от длины волны $T_i \sim 1/\lambda_i$. ИК-спектр определяется сканированием по сдвигу фаз между двумя частями разделенного светового пучка. Инфракрасное излучение от источника проходит через интерферометр, на выходе которого регистрируется интерферограмма светового пучка, прошедшего через образец, представляющая собой зависимость интенсивности выходящего из интерферометра светового потока от оптической разности хода. Для источника излучения с множеством длин волн интерферограмма представляет собой сумму кривых, соответствующих каждой из содержащихся в спектре источника длин волн. В результате интерференции получается сложная интерференционная картина, являющаяся наложением интерферограмм, которые отвечают определенной разности хода и длине волны излучения. Объединенный световой поток проходит через образец и попадает на приемник излучения [205, 211, 226–228].

Спектр, как зависимость интенсивности излучения от волнового числа, получается путем обратного Фурье-преобразования интерферограммы, выполняемого с использованием компьютера. Усиленный сигнал поступает на вход компьютера, который осуществляет Фурье-преобразование интерферограммы (представляет сигнал как функцию длины волны) и получение спектра поглощения исследуемого образца.

Для определения качественного состава поверхности композитов проводилась ИК-спектроскопия диффузного отражения с применением ИК Фурье-спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония). Оптический блок IRPrestige-21 включает: модуль интерферометра, камеру объектива, кюветное отделение, камеру детектора. В состав системы обработки данных входят персональный компьютер и принтер. Модуль интерферометра включает: осветитель с ИК-излучателем; быстросканирующий интерферометр Майкельсона со смежным углом в 30º с электромагнитным приводом и цифровой динамической юстировкой, герметизированный, с контролем влажности; блок управления спектрометром и блок питания. Высокая чувствительность прибора обеспечивается за счет высокоинтенсивного керамического источника излучения (светоделитель – CsI); оптической системы зеркал (однолучевая оптическая система), выполненных из золота, позволяющей свести к минимуму потери энергии

в результате светорассеяния и термостабилизированного детектора DLATGS для средней инфракрасной области. Соотношение сигнал/шум > 40.000 : 1.

Прибор оборудован приставкой диффузного отражения DRS-8000 (Shimadzu, Япония), позволяющей анализировать порошкообразные образцы с высокой точностью в спектральном диапазоне 350–7800 см$^{-1}$. В качестве фонового образца было использовано зеркало материала оптической системы приставки DRS-8000.

Стабильность и воспроизводимость результатов измерений достигаются с помощью запатентованных систем оптимальной динамической юстировки и поддержки гибких сопряжений интерферометра. Переключение рабочих областей инфракрасного излучения (NIR–MIR–FIR) осуществлялось путем установки программно-распознаваемых светоделителей с автоматической сменой источников излучения и детекторов.

Спектры регистрировались в диапазоне волновых чисел 4000–500 см$^{-1}$ с разрешением 4 см$^{-1}$. Погрешность для данного метода составляет ± 0.05 см$^{-1}$ (по смещению пиков).

Программа IRsolution, поставляемая с прибором, включает: функции настройки прибора, сбора и обработки данных, количественный анализ, формирование собственных библиотек спектров, возможности идентификации соединений по собственным или стандартным библиотекам спектров и конвертации форматов спектральных файлов для использования различных поисковых систем. Кроме того, программа автоматически распознает используемые приставки с включением необходимых меню и параметров измерений.

2.5 Использованные реактивы и материалы

Сведения об использованных реактивах представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Список использованных реактивов

№ п/п	Наименование	Формула	Содержание основного вещества, марка или тип, поставщик
1	***2***	***3***	***4***
Прекурсор активной фазы			
1	Рутений (IV) гидроксотрихлорид	$Ru(OH)Cl_3$	ТУ 2625-038-00205067-2003, 44.0%, «ч.» ОАО «Аурат» (Москва, Россия)
Источник водорода			
2	Борогидрид натрия	$NaBH_4$	10%-ный водный раствор Sigma-Aldrich (США)

Продолжение таблицы 2.5

1	*2*	*3*	*4*
Растворители			
3	Вода дистиллированная	H_2O	ГОСТ Р 52501-2005 Для приготовления растворов использовалась вода, очищенная с помощью установки Milli-Q Millipore (США)
4	Вода бидистиллированная		Вода была деионизирована с использованием системы очистки «ЭлсиАква» Elsico (Москва, Россия)
5	Метанол	CH_3OH	ГОСТ 6995-77, ≥ 99.5%, «х.ч.» ЗАО «Вектон» (Санкт-Петербург, Россия)
6	Этанол	C_2H_5OH	99.5% Sigma-Aldrich (США)
7	Тетрагидрофуран	C_4H_8O	СТП ТУ КОМП 1-174-10, ≥ 99.5%, «ч.д.а.» ООО «Компонент-реактив» (Москва, Россия)
8	Серная кислота	H_2SO_4	ГОСТ 14262-78, «ос.ч.» ООО «НПФ Химмедсервис» (Тверь, Россия)
9	Ацетон	$CO(CH_3)_2$	ГОСТ 2603-79, ≥ 99.75%, «ч.д.а.» АО «База №1 Химреактивов» (Старая Купавна, Россия)
10	Перекись водорода	H_2O_2	ГОСТ 10929-76, «х.ч.», 30–35% АО «Реахим» (Москва, Россия)
Реагенты			
11	ЛК	$C_5H_8O_3$	≥ 98% Merck KGaA (Darmstadt, Германия)
12	ГВЛ	$C_5H_8O_2$	ReagentPlus, 99% Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, США)

Продолжение таблицы 2.5

1	***2***	***3***	***4***
Носители активной фазы			
13	СПС	см. рисунок 1.18	Macronet MN100 / MN270 Purolite Int. (Llantrisant, Wales, Великобритания)
Вспомогательные реактивы			
14	Гидроксид натрия	NaOH	ГОСТ 4328-77, ≥ 98%, «ч.д.а.» АО «Реахим» (Москва, Россия)
15	Азот	N_2	ГОСТ 9293-74, высший сорт
16	Водород	H_2	газообразный технический, марка А, ГОСТ 3022-80, 99.99% ООО «Эр Ликид» (Москва, Россия)
17	Воздух	—	—
18	Гелий	He	ГОСТ 20461-75, 99.9%
19	Жидкий азот	N_2	ГОСТ 9293-74 ($T = -196$°C)

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Выбор типа полимерной матрицы, содержания рутения и способа обработки синтезированных композитов водородом

3.1.1 Влияние типа полимерной матрицы и содержания рутения

Существенное влияние на активность и стабильность наноразмерных металлосодержащих частиц оказывает выбор носителя. Например, носитель может воздействовать на активность металлосодержащего компонента путем участия в перераспределении электронной плотности, а также контролировать процессы нуклеации в ходе формирования наноразмерной фазы и стабилизировать получившиеся частицы активной фазы. Также носитель способен придавать гетерогенной каталитической системе определенную механическую стойкость и предотвращать вымывание металла во время проведения процесса.

В настоящей работе в качестве среды для стабилизации наночастиц активной фазы использовался СПС двух типов: MN100 (содержащий третичные аминогруппы) и MN270 (нефункционализированный). Методом пропитки по влагоемкости были синтезированы Ru-содержащие композитные системы с расчетным содержанием Ru 3 и 5 масс.% (см. п. 2.1).

Исследование влияния типа полимерной матрицы и содержания рутения на поведение Ru-содержащих композитов проводилось при следующих условиях: парциальное давление водорода 2 МПа; температура проведения процесса 100°С; начальная концентрация ЛК 0.172 моль/дм^3; масса композита Ru/СПС 0.010 г; интенсивность перемешивания 1500 об./мин. Полученные экспериментальные результаты приведены в таблице 3.1 и на рисунке 3.1.

Таблица 3.1 – Влияние типа полимерной матрицы и содержания рутения на активность Ru-содержащих композитов

Образец	Конверсия ЛК, % (за время реакции 120 мин)	R, мин$^{-1}$	$r_н \times 10^3$, моль$_{ЛК}$/(дм^3·мин)*
3%-Ru/MN270-H_2	37.6	14	0.8
3%-Ru/MN100-H_2	82.8	35	2.1
5%-Ru/MN270-H_2	91.2	23	2.2
5%-Ru/MN100-H_2	100	35	3.5

Примечание — селективность по ГВЛ во всех случаях составила 100%.

*Наблюдаемая скорость реакции ($r_н$) определялась графически как тангенс угла наклона зависимости $C_{ЛК}$ – Время.

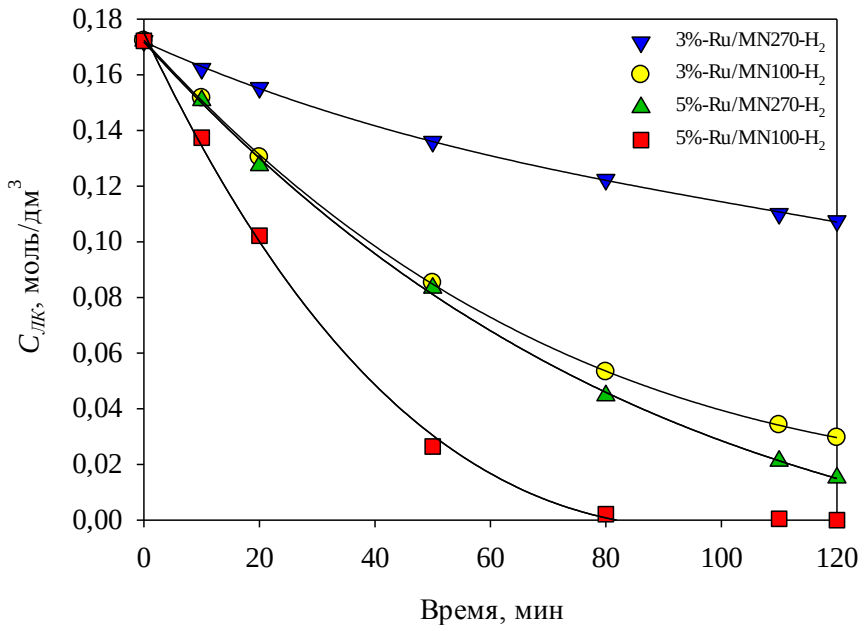


Рисунок 3.1 – Зависимость концентрации ЛК от времени для композитов Ru/СПС

Предварительная обработка в токе водорода (см. п. 2.2.1) является необходимым условием, позволяющим повысить активность синтезированных Ru-содержащих композитов в реакции гидрирования ЛК (см. п. 3.1.2), поэтому влияние типа полимерной матрицы и содержания рутения исследовано для образцов, обработанных водородом.

Обнаружено, что наблюдаемая скорость реакции возрастает в 2.8 раза при увеличении содержания Ru с 3 до 5 масс.% в Ru/MN270, а в случае Ru/MN100 – в 1.7 раза. К заметному увеличению конверсии ЛК (до 100% за 120 мин протекания реакции) приводит замена MN270 на MN100 для образцов с содержанием Ru 5 масс.%. Значительный рост наблюдаемой активности при использовании MN100 вместо MN270 (для образцов композитов с одинаковым содержанием Ru) объясняется присутствием замещенных аминогрупп в полимерной матрице MN100, что приводит к увеличению его гидрофильности и, в итоге, к более равномерному распределению прекурсора $Ru(OH)Cl_3$ активной фазы (см. п. 3.2.3).

Далее для наиболее активного образца (5%-Ru/MN100) исследовалось влияние способа обработки водородом.

3.1.2 Влияние способа обработки композитов Ru/СПС водородом

После пропитки носителя прекурсор можно обработать либо в сухом состоянии газообразным водородом, либо во влажном состоянии растворенным водородом (например, с применением борогидрида натрия в качестве источника водорода) или с помощью жидких

реагентов (формальдегид, гидразин). Выбор способа обработки водородом зависит, в частности, и от способа пропитки носителя прекурсором активной фазы. При пропитке по влагоемкости во избежание риска перераспределения нанесенного металлосодержащего соединения при повторном заполнении пор жидкостью рекомендуется применять обработку молекулярным водородом в газовой фазе [229].

Природа реагента, используемого в качестве источника водорода, существенно влияет на активность получаемой в результате гетерогенной системы. Под действием водорода могут происходить процессы кластерообразования, приводящие к изменению удельной площади поверхности активной фазы, а также химического состава металлосодержащих частиц, в частности, соотношения тех или иных форм, в которых один и тот же металл присутствует в разных степенях окисления.

Была исследована обработка композита 5%-Ru/MN100 с использованием борогидрида натрия ($NaBH_4$) в качестве донора водорода.

Использование водных растворов $NaBH_4$ является безопасным и простым способом получения высокочистого газообразного водорода в щелочной среде [230] в присутствии соединения металла (рутения). Такие растворы могут генерировать >7 масс.% H_2 и относительно стабильны в условиях окружающей среды; однако, при контакте с металлосодержащей системой (например, с гетерогенным композитом Ru/СПС) $NaBH_4$ быстро гидролизируется с формированием газообразного H_2 и бората натрия – водорастворимой инертной соли:

$$NaBH_{4\,(водн.)} + 2\,H_2O = 4\,H_2 + NaBO_{2\,(водн.)}.$$

Необходимо отметить, что данная реакция происходит в какой-то степени даже без участия металла при pH раствора <9. Поэтому, чтобы продлить срок хранения раствора $NaBH_4$ (т.е. предотвратить постепенное выделение газообразного H_2 при хранении), его обычно подщелачивают путем добавления раствора NaOH. При сильно щелочной pH водород выделяется только при контакте с выбранной металлосодержащей системой. После отделения композита Ru/СПС от щелочного раствора выделение водорода прекращается. Процесс происходит в мягких условиях (без добавления кислот, без применения давления и высоких температур).

Несмотря на все преимущества такого способа обработки, в случае синтезированного Ru-содержащего композита данный способ оказался менее эффективным, чем обработка в токе водорода при 300°C (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Влияние способа обработки водородом на активность композита 5%-Ru/MN100 (парциальное давление водорода 2 МПа; температура проведения процесса 100°С; начальная концентрация ЛК 0.172 моль/дм^3; концентрация Ru 1×10^{-4} моль/дм^3; интенсивность перемешивания 1500 об./мин)

Образец	Конверсия ЛК, % (за время реакции 120 мин)	R, мин$^{-1}$
необработанный водородом (исходный)	32.8	5
обработанный водным раствором $NaBH_4$	67.9	10
обработанный в токе водорода (300°С, 2 ч)	100	35

Примечание — селективность по ГВЛ во всех случаях составила 100%.

Обнаружено, что обработка композита 5%-Ru/MN100 водным раствором $NaBH_4$ приводит лишь к двукратному повышению активности по сравнению с исходным образцом. В этом отношении целесообразным является обработка выбранного образца композита в токе водорода (300°С, 2 ч). Использование образца 5%-Ru/MN100, обработанного таким способом, позволяет достичь 100% конверсии ЛК за 120 мин реакции. Таким образом, все исследования, направленные на изучение состава и морфологии полученных композитов, а также по влиянию условий реакции гидрирования ЛК до ГВЛ проводились для образца 5%-Ru/MN100-H_2, обработанного в токе водорода.

3.2 Результаты физико-химического исследования наиболее активной композитной системы Ru/СПС

Для установления факторов, влияющих на активность синтезированных Ru-содержащих композитов в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ, были выполнены физико-химические исследования используемого носителя и синтезированного образца 5%-Ru/MN100. Данные исследования, совместно с изучением кинетики на Ru-содержащих композитных системах, являются основой для нахождения формально-кинетической модели, описывающей процесс гидрирования, и установления возможного механизма реакции.

Физико-химическое исследование было проведено для образца 5%-Ru/MN100-H_2, обработанного в токе водорода, как лучшего в серии синтезированных композитов, а также для носителя СПС MN100 и исходного образца 5%-Ru/MN100.

3.2.1 Определение удельной поверхности и пористости исходной полимерной матрицы и синтезированных на ее основе композитов низкотемпературной адсорбцией азота

Изотермы адсорбции–десорбции азота для СПС MN100 и синтезированного Ru-содержащего композита (исходного и обработанного в токе водорода) представлены на рисунке 3.2.

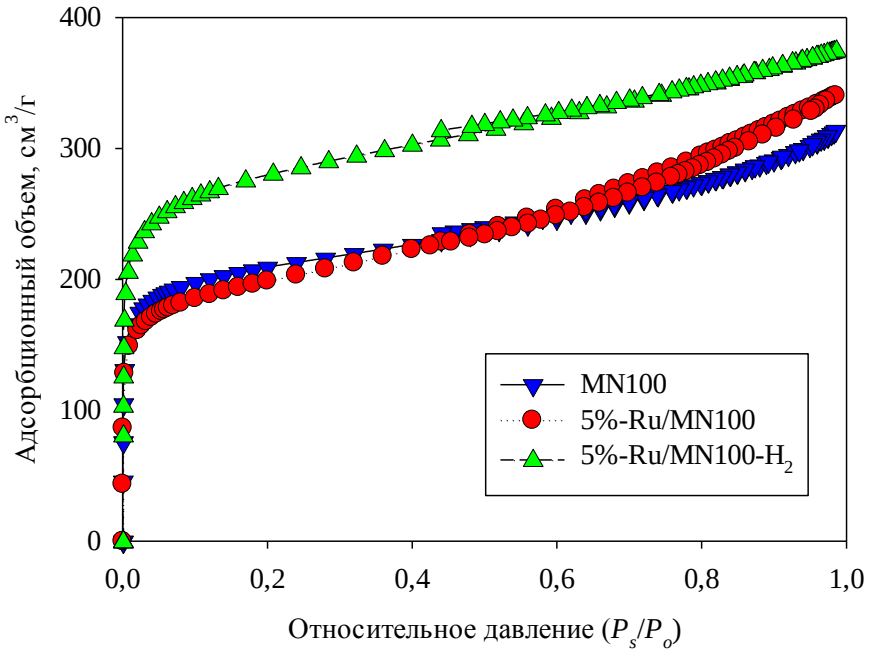


Рисунок 3.2 – Изотермы адсорбции–десорбции для СПС MN100, исходного композита 5%-Ru/MN100 и 5%-Ru/MN100-H_2, обработанного в токе водорода (300°C, 2 ч)

Как видно из рисунка 3.2, изотермы относятся к типу I (согласно классификации ИЮПАК [231]), который характерен для микропористой структуры. При этом форма петли гистерезиса близка к типу H_4, что также указывает на наличие микропористости.

Распределение пор по размерам для СПС MN100 и синтезированного Ru-содержащего композита (исходного и обработанного в токе водорода) представлено на рисунке 3.3.

На рисунке 3.4 представлено относительное распределение пор по размерам в зависимости от их диаметра.

Было выявлено, что как для исходного носителя (MN100), так и синтезированного на его основе композита 5%-Ru/MN100 характерно присутствие микро- (<2 нм), мезо- (2–50 нм) и макропор (>50 нм) с преобладающей микропористостью (по модели *t*-график) (см. рисунки 3.3 и 3.4).

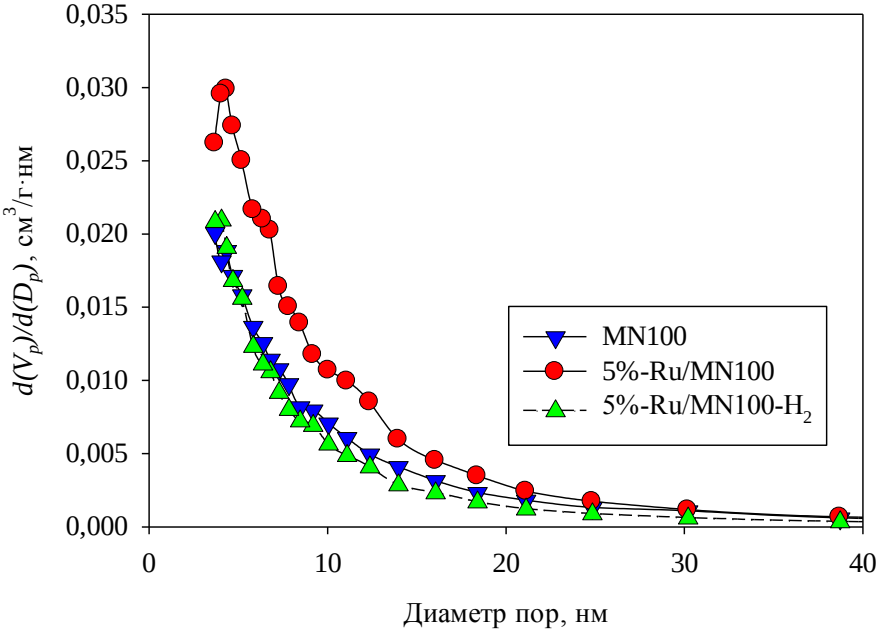


Рисунок 3.3 – Абсолютное распределение объема пор в зависимости от их диаметра для СПС MN100, исходного композита 5%-Ru/MN100 и 5%-Ru/MN100-H_2, обработанного в токе водорода (300°C, 2 ч)

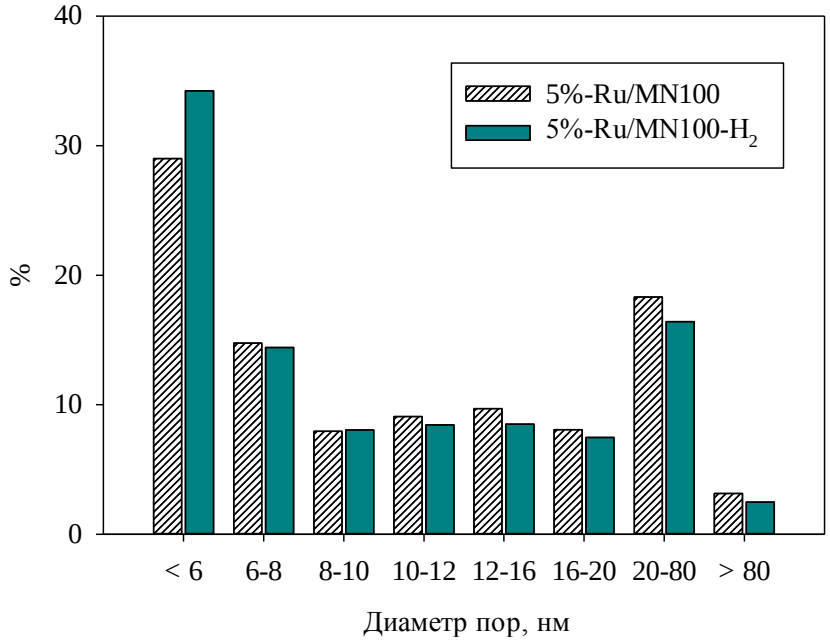


Рисунок 3.4 – Распределение пор по размерам в зависимости от их диаметра для исходного композита 5%-Ru/MN100 и 5%-Ru/MN100-H_2, обработанного в токе водорода (300°C, 2 ч)

Значения удельных площадей поверхности для MN100 и синтезированных композитов по каждой модели представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Удельная площадь поверхности для MN100, исходного композита 5%-Ru/MN100 и 5%-Ru/MN100-H_2, обработанного в токе водорода (300°C, 2 ч)

Образец	Удельная площадь поверхности, $м^2/г$			
	Модель Ленгмюра	Модель БЭТ	*t*-график	
			Внешняя удельная площадь поверхности	Удельная площадь поверхности микропор
MN100	839	724	189	603
5%-Ru/MN100	788	691	286	405
5%-Ru/MN100-H_2	1118	964	215	771

Следует отметить, что после пропитки $Ru(OH)Cl_3$ удельная площадь поверхности для MN100 (модель БЭТ) незначительно уменьшилась с 724 до 691 $м^2/г$ (см. таблица 3.3), что связано преимущественно с блокированием микропор прекурсором рутения (удельная площадь поверхности микропор по модели *t*-график снизилась с 603 до 405 $м^2/г$). Вместе с тем после обработки композита 5%-Ru/MN100 в токе H_2 наблюдался заметный рост удельной площади поверхности (до 964 $м^2/г$), в основном, из-за увеличения удельной площади поверхности микропор (до 771 $м^2/г$ по модели *t*-график).

Поскольку СПС MN100 устойчив к нагреву до 300°C [232] (см. также п. 3.2.5), то увеличение удельной площади поверхности в случае 5%-Ru/MN100-H_2 может быть объяснено двумя факторами: испарением остаточных количеств воды, использованной при синтезе данного образца, и формированием большого количества Ru-содержащих наночастиц, образующих агрегаты (см. п. 3.2.3). Последнее нельзя исключать, т.к. агрегаты, расположенные на поверхности СПС, могут искусственно создавать микропористую поверхность, образованную промежутками между контактирующими частицами [233].

3.2.2 Рентгенофотоэлектронное исследование образцов

Для 5%-Ru/MN100, проявившего наиболее высокую активность в гидрировании ЛК, было проведено РФЭ-исследование. На рисунке 3.5 представлен обзорный спектр 5%-Ru/MN100.

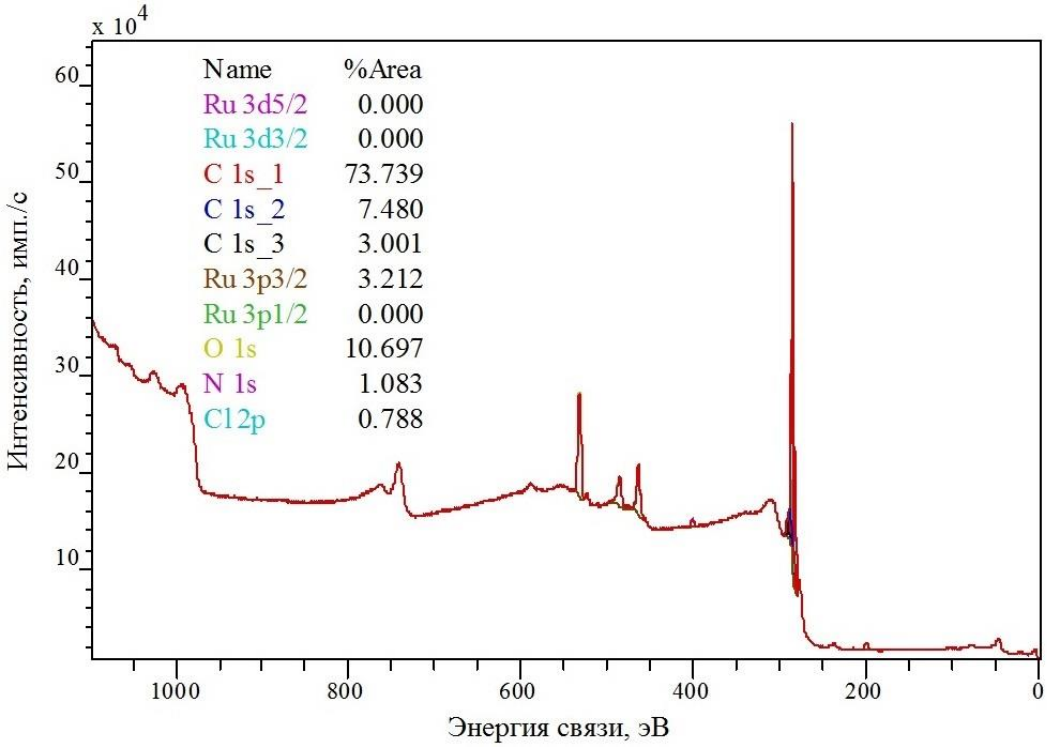


Рисунок 3.5 – Обзорный спектр образца 5%-Ru/MN100-H_2

Как следует из представленного обзорного спектра композита 5%-Ru/MN100-H_2 (рисунок 3.5), поверхность образца содержит C, O, Ru, а также N и Cl. Других элементов образец не содержит (метод не чувствителен к водороду). Обнаружение N объясняется присутствием третичных аминогрупп, в то время как наличие Cl и O связано с природой применяемого прекурсора и специфическими особенностями методики синтеза композитов серии Ru/СПС. Кроме того, кислород содержится (около 4 ат.%) на поверхности полимерной матрицы MN100 (исходного измельченного полимера), а внесение прекурсора и его дальнейшее превращение в оксид рутения приводит к увеличению содержания кислорода. Хлор (в виде аниона) также присутствует в полимерной матрице в небольших количествах (менее 0.1 ат.%) в виде противоионов к ионизованным аминогруппам.

Было проведено исследование влияния обработки в токе водорода на состав поверхности композита 5%-Ru/MN100. На рисунках 3.6 и 3.7 представлены спектры высокого разрешения фотоэлектронных полос Ru 3*d* и C 1*s* энергетических подуровней и их модельное разложение для образцов 5%-Ru/MN100, исходного и обработанного в токе H_2, соответственно.

По результатам моделирования 3*d* подуровня Ru установлено, что поверхность как свежеприготовленного, так и обработанного водородом композита содержит Ru в форме диоксида рутения (IV) с различной степенью гидратированности: RuO_2 (энергия связи фотоэлектронной полосы Ru $3d_{5/2}$ составляет 281.1 ± 0.1 эВ [218, 234]) и $RuO_2 \times nH_2O$ (энергия связи фотоэлектронной полосы Ru $3d_{5/2}$ составляет 282.5 ± 0.1 эВ [218, 234]). При этом

обработка в токе водорода (300°C, 2 ч) вызвала практически двукратное снижение содержания гидратированного диоксида рутения на поверхности (таблица 3.4).

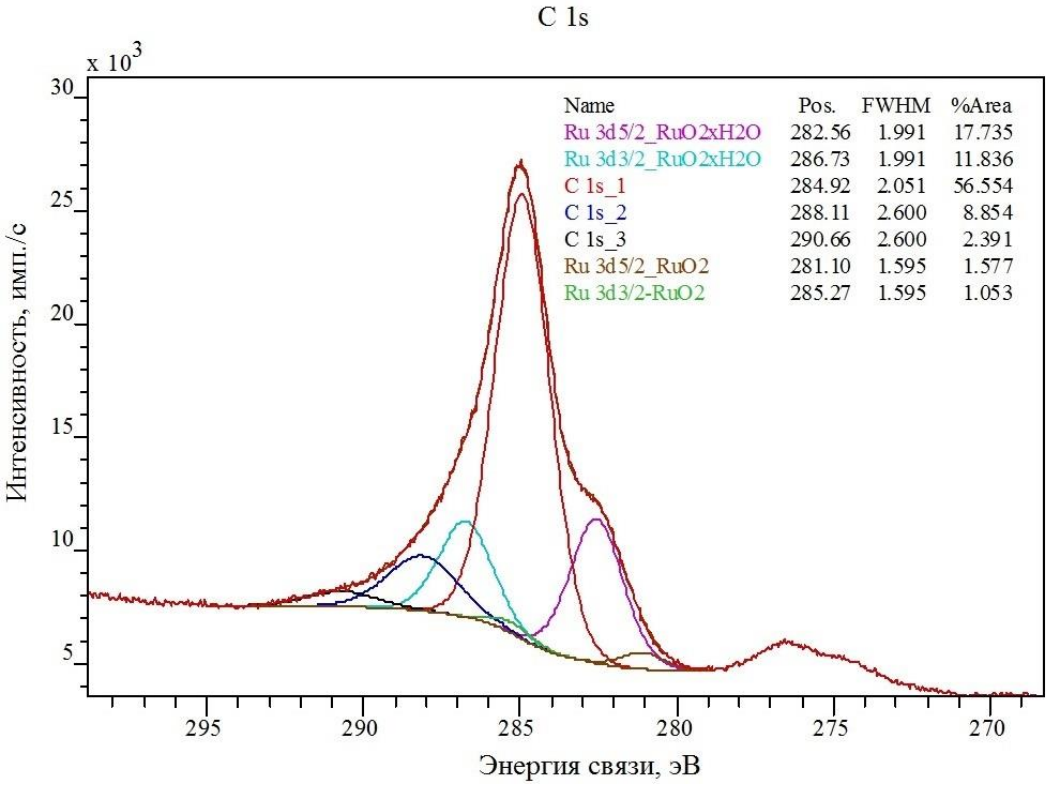


Рисунок 3.6 – Модельное разложение Ru 3*d* и C 1*s* подуровней для исходного образца 5%-Ru/MN100

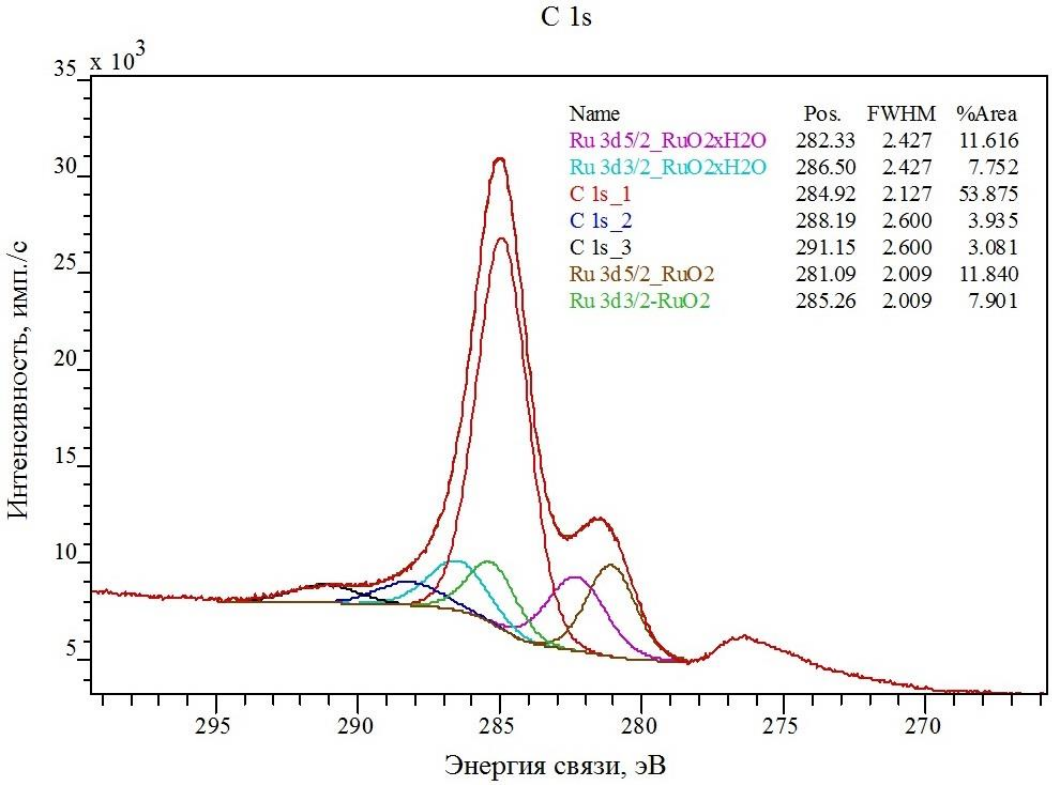


Рисунок 3.7 – Модельное разложение Ru 3*d* и C 1*s* подуровней для образца 5%-Ru/MN100-H_2, обработанного в токе H_2 (300°C, 2 ч)

Таблица 3.4 – Формы рутения, обнаруженные на поверхности образцов композита 5%-Ru/MN100 (исходного и обработанного в токе H_2), по данным РФЭС (в скобках указаны значения энергии связи Ru $3d_{5/2}$, эВ)

Соединение \ Образец	5%-Ru/MN100	5%-Ru/MN100-H_2
RuO_2 (%)	8.2 (281.1)	50.5 (281.1)
$RuO_2 \times nH_2O$ (%)	91.8 (282.6)	49.5 (282.3)

На поверхности гидратированного диоксида рутения адсорбированный кислород может присутствовать в виде H_2O, OH^- и O^{2-} [235]. Трансформация RuO_2 в металлический рутений молекулярным водородом осуществима при температурах, существенно превышающих 300°C. [236]. В диапазоне температур от 100 до 300°C происходит дегидратация поверхности RuO_2, а также потеря кислорода O^{br} и создание вакансий кислорода O^{3f}. Таким образом, ввиду невозможности проведения обработки композитов Ru/MN100 при температурах выше 300°C [232] (см. также п. 3.2.5), можно утверждать, что единственной каталитически активной формой рутения, катализирующей превращение ЛК в ГВЛ, является его диоксид.

Несмотря на то, что реакция гидрирования ЛК проводится под давлением водорода, следует также отметить, использование воды в качестве растворителя затрудняет восстановление RuO_2 водородом, поскольку вода, адсорбируясь атомах Ru^{cus} (см. п. 1.4.4), препятствует до некоторой степени адсорбции водорода. В этом случае адсорбция водорода может происходить только локально на различных формах поверхностного кислорода с последующим образованием небольших «островков» металлического рутения [182]. Интересным является также тот факт, что невозможность восстановления оксида металла водородом в присутствии воды наблюдалась для оксида железа в процессе Фишера–Тропша [237].

3.2.3 Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии

Проведено исследование образца 5%-Ru/MN100-H_2 методом ПЭМ (рисунок 3.8).

На микрофотографиях обнаружено присутствие Ru-содержащих наночастиц со средним диаметром .~3–4 нм, которые образуют рыхлые гроздеподобные агрегаты, расположенные ближе к внешней поверхности полимера в композите, обработанном в токе водорода, что свидетельствует о неравномерном распределении $Ru(OH)Cl_3$ в ходе пропитки по влагоемкости, и может быть обусловлено относительно высокой гидрофильностью данного прекурсора по сравнению с ароматической (гидрофобной) полимерной матрицей MN100.

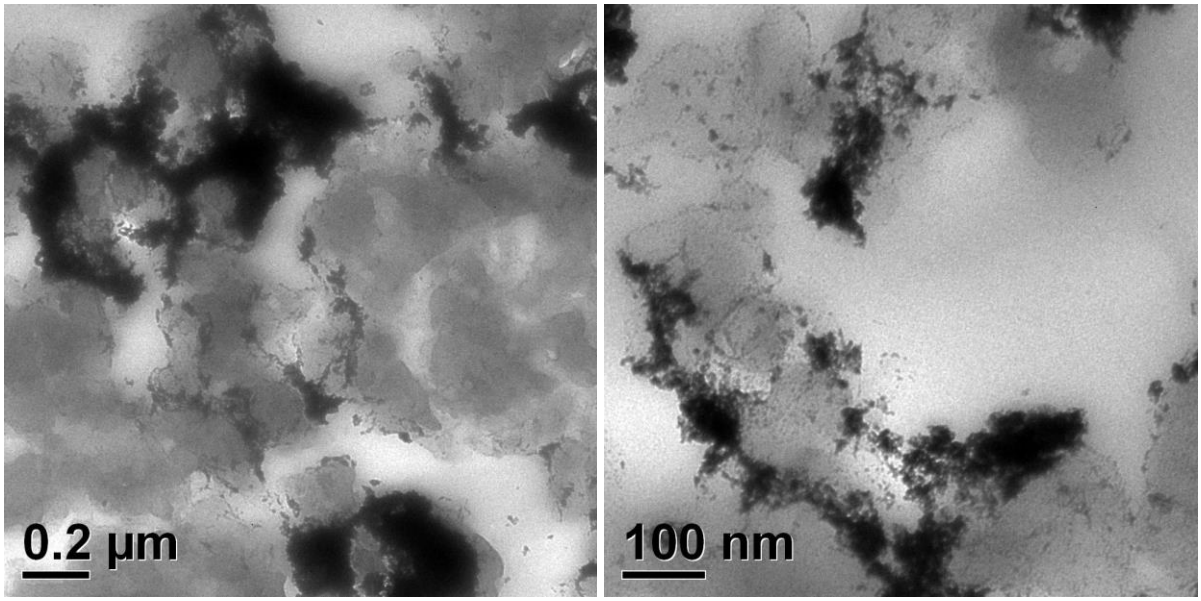


Рисунок 3.8 – ПЭМ-изображения образца композита 5%-Ru/MN100-H_2

Следует отметить, что аналогичные результаты ПЭМ-исследования получены для композитных систем с более низким содержанием рутения (3%-Ru/MN100-H_2 и 3%-Ru/MN270-H_2) [238]. Кроме того, установлено, что использование MN100 вместо MN270 позволяет значительно повысить скорость превращения ЛК (см. п. 3.1.1). Это объясняется присутствием третичных аминогрупп в составе MN100, что приводит к повышению его гидрофильности и, в результате, к более равномерному распределению $Ru(OH)Cl_3$. Таким образом, данные ПЭМ согласуются с данными тестирования синтезированных композитов Ru/СПС.

3.2.4 Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии

Проведено исследование образца 5%-Ru/MN100-H_2 методом РЭМ (рисунок 3.9).

Обнаружено, что на внешней поверхности полимерной гранулы (рисунок 3.9(*а*)) присутствуют светлые участки, которые, предположительно, соответствуют RuO_2 (по данным элементного картирования (рисунок 3.9(*б*))), что хорошо согласуется с данными ПЭМ (см. п. 3.2.3). При этом среднее содержание элементов на более светлых участках поверхности 5%-Ru/MN100-H_2, вычисленное по данным ЭДРС-анализа восьми микрофотографий (для каждой микрофотографии проанализировано минимум шесть точек), составляет: 29% – углерод, 40% – рутений, 31% – кислород.

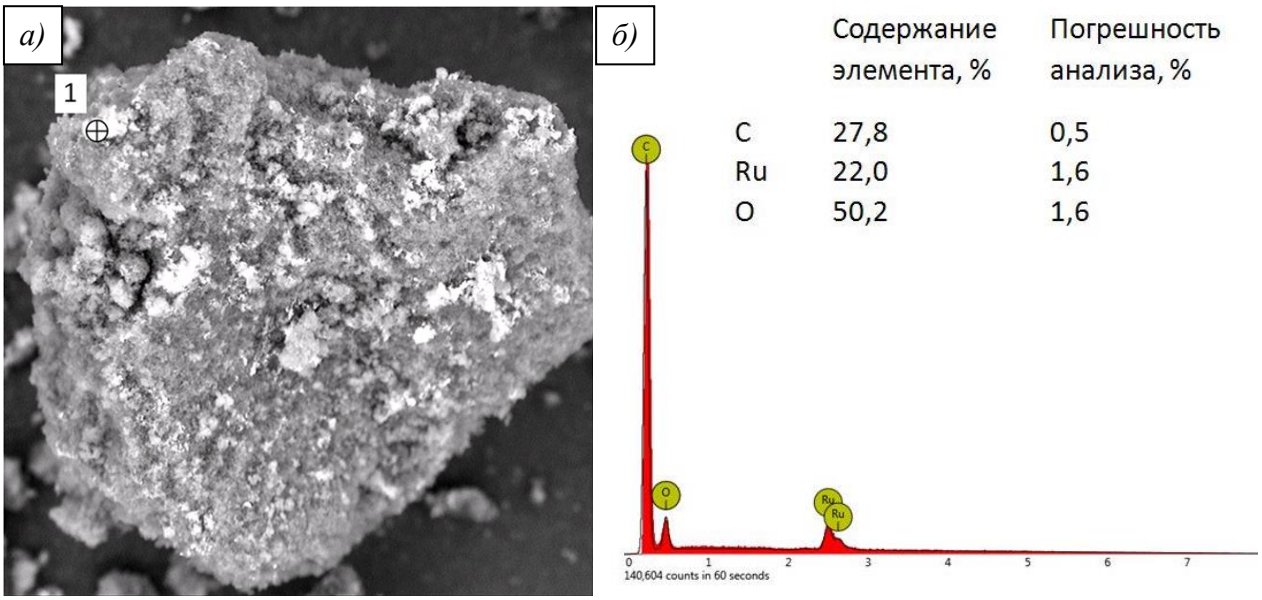


Рисунок 3.9 – (*а*) РЭМ-изображение 5%-Ru/MN100-H_2 (шкала масштаба соответствует 20 мкм), (*б*) ЭДРС-спектр в точке «1» образца

3.2.5 Инфракрасная Фурье-спектроскопия исходной полимерной матрицы и синтезированных на ее основе композитов

Методом ИК-спектроскопии была проведена оценка стабильности полимерной матрицы СПС в ходе обработки выбранного композита 5%-Ru/MN100 в токе водорода при 300°C (рисунок 3.10).

В спектре исходного образца 5%-Ru/MN100 присутствуют следующие основные полосы поглощения: ν_{C-H} алканов (2922 см$^{-1}$, 2857 см$^{-1}$) и δ_{C-H} алканов (1452 см$^{-1}$, 1418 см$^{-1}$); ν_{C-H} бензольных колец (3019 см$^{-1}$); $\nu_{C=O}$ в составе CO_2 (2361 см$^{-1}$, 2338 см$^{-1}$); $\nu_{C=O}$ карбонильного углерода в составе альдегидной и карбоксильной групп (1695 см$^{-1}$, 1680 см$^{-1}$); ν_{-OH} в составе карбоксильной группы – широкий асимметричный пик в диапазоне 3500–2500 см$^{-1}$; ν_{-NR_2} третичных ароматических аминов (1361 см$^{-1}$); ν_{C-O} в составе карбоксильной группы (1306 см$^{-1}$); плоскостные δ_{C-H} бензольных колец в диапазоне 1250–950 см$^{-1}$ (не имеют практической значимости); внеплоскостные δ_{C-H} бензольных колец в диапазоне 900–650 см$^{-1}$ (характеризуют моно-, ди- и тризамещенные бензольные кольца).

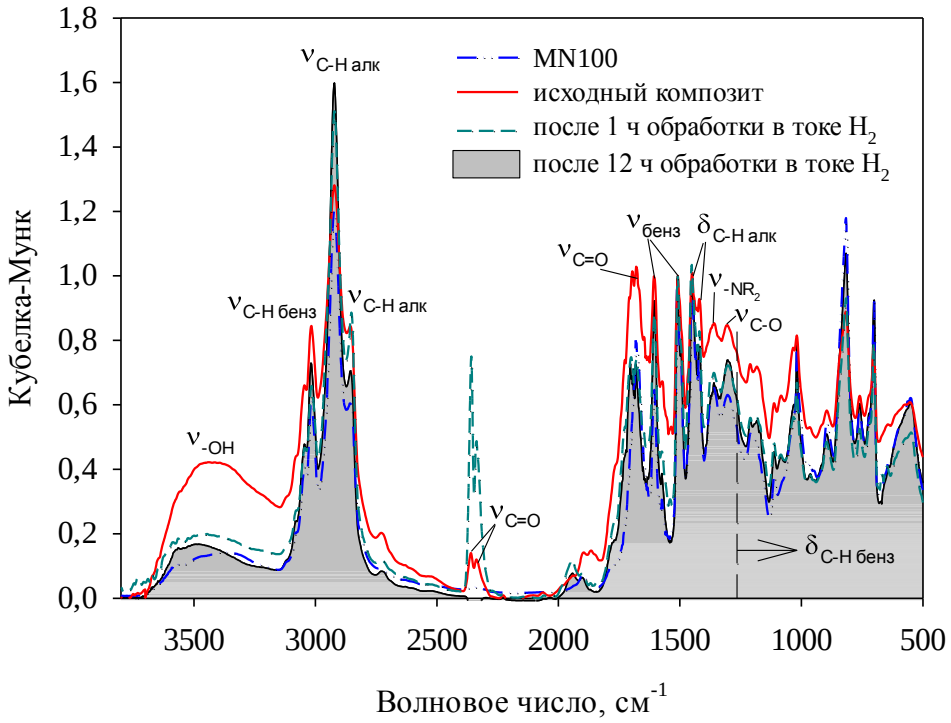


Рисунок 3.10 – Нормализованные ИК-спектры исходной полимерной матрицы MN100 и композита 5%-Ru/MN100 (исходного, а также обработанного в токе водорода в течение 1 ч и 12 ч)

ИК-спектр исходного 5%-Ru/MN100 существенно отличается от спектра чистого СПС: по сравнению с MN100 резко возрастает интенсивность полос, характеризующих наличие карбоксильной группы ($\nu_{C=O}$, ν_{C-O} и ν_{-OH}), при этом интенсивность ν_{C-H} алканов и бензольных колец меняется незначительно. Данный факт может свидетельствовать о том, что в ходе приготовления композита происходит частичное окисление $-CH_2-$ мостиков, отвечающих за перекрестную сшивку полистирольных цепей. Подъем спектра в диапазоне 1400–500 см$^{-1}$, вероятно, обусловлен поглощением ТГФ, использованного в качестве растворителя в синтезе 5%-Ru/MN100 и не полностью удаленного из СПС в ходе сушки исходного композита.

Однако уже после 1 ч обработки синтезированного образца композита в токе водорода при 300°С происходит удаление карбоксильных групп в виде CO_2 с одновременным гидрированием, что приводит к возрастанию интенсивности ν_{C-H} алканов. При этом ИК-спектры исходного MN100 и 5%-Ru/MN100 как после 1 ч, так и после 12 ч обработки водородом практически полностью совпадают, что свидетельствует о сохранении структуры полимерной матрицы СПС.

3.3 Влияние условий проведения реакции гидрирования левулиновой кислоты на активность выбранного композита Ru/СПС

Для наиболее активной композитной системы на основе частиц диоксида рутения, стабилизированных в полимерном окружении СПС (5%-Ru/MN100), было изучено влияние условий проведения реакции гидрирования ЛК, а именно: интенсивности перемешивания, парциального давления водорода, температуры реакции, соотношения субстрат/рутений.

3.3.1 Влияние интенсивности перемешивания

При изучении кинетики реакции гидрирования в жидкой фазе важным является устранение влияния внешнедиффузионных ограничений на границах раздела газ–жидкость–твердое тело. Исследовалась зависимость активности образца 5%-Ru/MN100-H_2 от интенсивности перемешивания реакционной массы при следующих условиях: парциальное давление водорода 2 МПа; температура 100°С; начальная концентрация ЛК 0.172 моль/дм^3; концентрация Ru 1×10^{-4} моль/дм^3. Интенсивность перемешивания варьировали от 200 до 1550 об./мин мешалки. Из представленной на рисунке 3.11 зависимости видно, что с увеличением интенсивности перемешивания от 200 до 1400 об./мин происходит линейный рост приведенной скорости реакции. При дальнейшем увеличении интенсивности перемешивания скорость гидрирования субстрата (ЛК) перестает зависеть от числа оборотов мешалки.

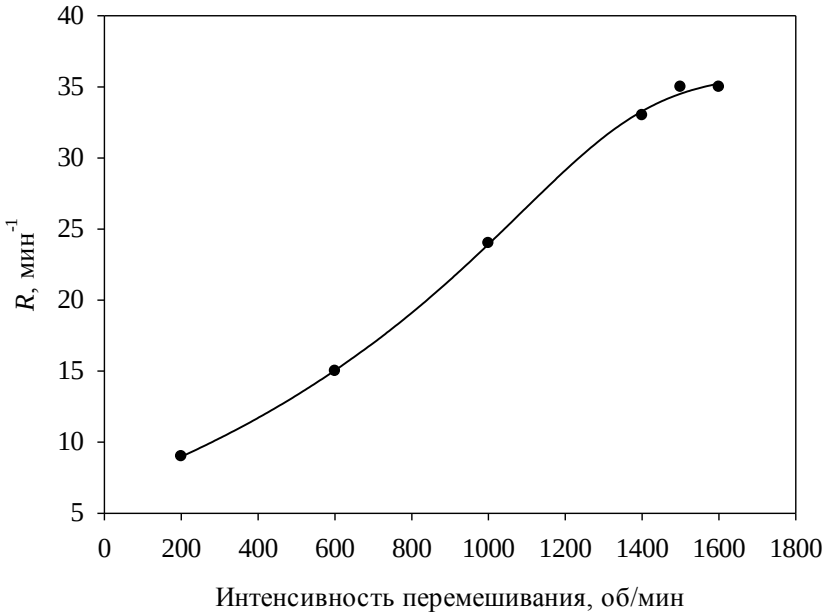


Рисунок 3.11 – Зависимость активности композита 5%-Ru/MN100-H_2 от интенсивности перемешивания

Для устранения влияния внешнедиффузионных ограничений на скорость реакции, дальнейшие эксперименты проводили при интенсивности перемешивания 1500 об./мин.

3.3.2 Влияние парциального давления водорода

Количество водорода в жидкой фазе и степень его адсорбции на поверхности частиц активной фазы напрямую зависят от давления. С увеличением парциального давления H_2 возрастает его растворимость в жидкой фазе, а также, вероятно, и степень адсорбции на поверхности наночастиц диоксида рутения, стабилизированных в полимерной матрице СПС, что приводит к закономерному увеличению скорости реакции гидрирования.

Для исследования влияния парциального давления водорода на активность выбранного композита 5%-Ru/MN100-H_2 были проведены эксперименты при следующих условиях: температура 100°С; начальная концентрация ЛК 0.172 моль/дм^3; концентрация Ru 1×10^{-4} моль/дм^3; интенсивность перемешивания 1500 об./мин. Парциальное давление H_2 варьировалась в диапазоне от 1 до 5 МПа. Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке 3.12 и в таблице 3.5.

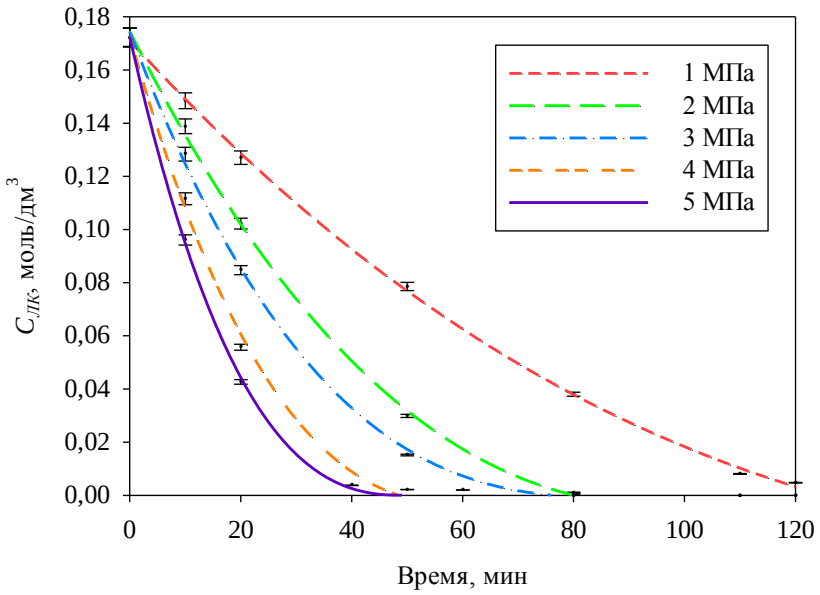


Рисунок 3.12 – Зависимость концентрации ЛК от времени при варьировании парциального давления водорода для композита 5%-Ru/MN100-H_2

С позиции процессов, реализуемых в промышленных масштабах, немаловажное значение имеет достижение высокого выхода целевого продукта в наиболее мягких условиях проведения реакции. На том основании, что скорость реакции гидрирования ЛК заметно

снижается при парциальном давлении H_2 1 МПа, последующие эксперименты проводились при 2 МПа (100% выход ГВЛ достигается за время реакции 120 мин).

Таблица 3.5 – Влияние парциального давления водорода на активность композита 5%-Ru/MN100-H_2 при постоянной температуре реакции 100°С

Парциальное давление H_2, МПа	Конверсия ЛК, %		R, мин$^{-1}$
	за время реакции 20 мин	за время реакции 120 мин	
1	26.3	97.3	23
2	40.6	100	35
3	50.8	100	44
4	67.7	100	59
5	75.2	100	65

Примечание — селективность по ГВЛ во всех случаях составила 100%.

Порядок реакции по водороду, определенный на основании данных по влиянию парциального давления H_2 на скорость гидрирования ЛК, составил 0.7 (рисунок 3.13).

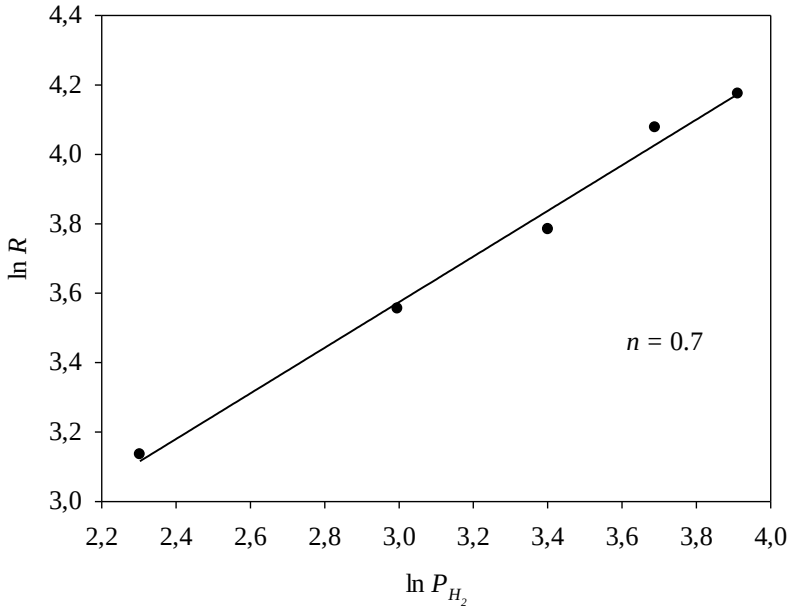


Рисунок 3.13 – Определение порядка реакции по водороду для композита 5%-Ru/MN100-H_2

Необходимо отметить, что ранее зависимость дробного порядка (0.6 ± 0.2) по водороду при 50–150°С в реакции гидрирования ЛК наблюдалась Abdelrahman O.A. с соавт. [141]. Было сделано следующее предположение: адсорбция водорода является настолько быстрой

стадией, что поверхностные реакции с участием атомарного водорода, присоединяющегося к адсорбированным органическим интермедиатам реакции, лимитируют общую скорость гидрирования ЛК. Похожий дробный порядок по водороду (0.5) наблюдался Vannice M.A. с соавт. [239] в ходе гидрирования уксусной кислоты на платиновых катализаторах, а также Mahajani V.V. с соавт. [240] в реакции гидрирования изовалерианового альдегида на нанесенных рутениевых катализаторах.

3.3.3 Влияние температуры

Исследовалось влияние температуры реакционной массы на активность композита 5%-Ru/MN100-H_2 при следующих условиях: парциальное давление водорода 2 МПа; начальная концентрация ЛК 0.172 моль/дм^3; концентрация Ru 1×10^{-4} моль/дм^3; интенсивность перемешивания 1500 об./мин. Температура варьировалась в диапазоне от 70 до 120°C. Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке 3.14 и в таблице 3.6.

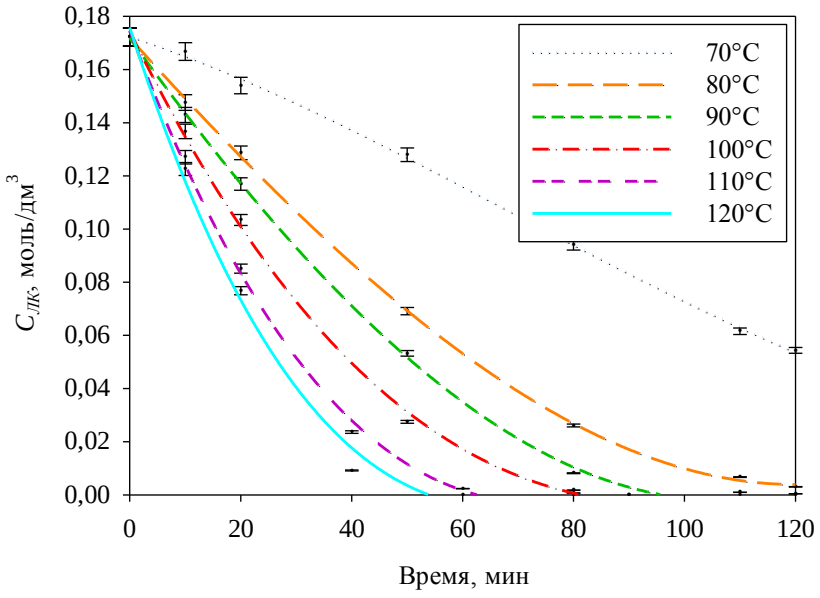


Рисунок 3.14 – Зависимость концентрации ЛК от времени при варьировании температуры проведения процесса для композита 5%-Ru/MN100-H_2

Закономерное снижение скорости реакции наблюдается при понижении температуры от 120 до 70°C. Для дальнейших экспериментов была выбрана температура 90°C, обеспечивающая высокие значения конверсии ЛК (близкие к 100%) за время реакции 120 мин.

Таблица 3.6 – Влияние температуры на активность композита 5%-Ru/MN100-H_2 при постоянном парциальном давлении водорода 2 МПа

Температура, °C	Конверсия ЛК, %		R, мин$^{-1}$
	за время реакции 50 мин	за время реакции 120 мин	
70	25.7	68.4	10
80	59.9	98.2	21
90	69.1	99.7	28
100	84.0	100	35
110	93.0	100	44
120	97.7	100	48

Примечание — селективность по ГВЛ во всех случаях составила 100%.

Был произведен расчет кажущейся энергии активации реакции гидрирования ЛК для композита 5%-Ru/MN100-H_2. Для этого на основании данных по влиянию температуры построена аррениусовская зависимость в координатах ln $(1/t_{0.2})$ – $1000/T$ (рисунок 3.15), по тангенсу угла наклона которой рассчитана $E_{а\ каж.}$, которая в диапазоне температур 80–110°C составляет 23 ± 5 кДж/моль.

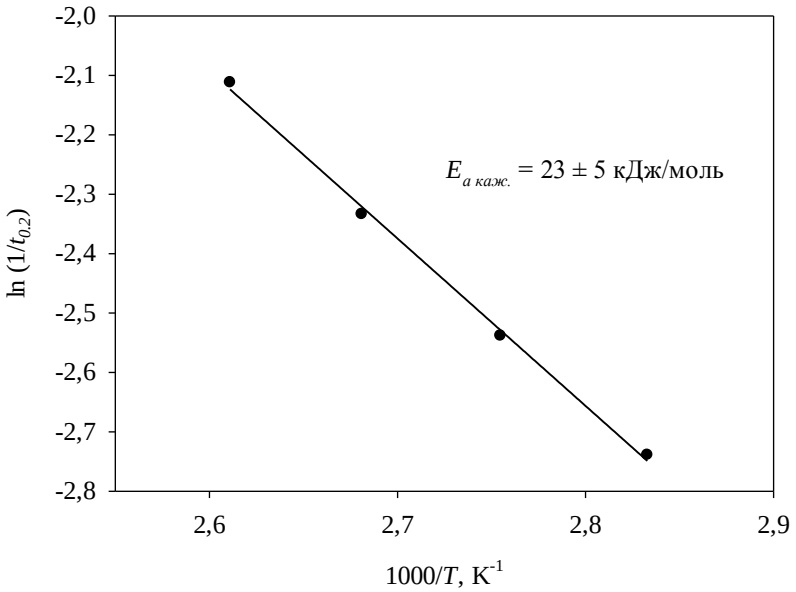


Рисунок 3.15 – Кажущаяся энергия активации, полученная на основании данных о времени, необходимом для достижения 20% конверсии ЛК для композита 5%-Ru/MN100-H_2

При температуре 70°С, предположительно, происходит изменение механизма реакции гидрирования ЛК, вероятной причиной которого может быть низкая растворимость водорода и насыщение поверхности каталитически активной фазы (в некоторых случаях), а также конкурентная адсорбция водорода и ЛК (водорода и ГВЛ). Поскольку диффузия водорода не рассматривалась в качестве основного влияющего фактора (из-за предполагаемого низкого покрытия поверхности частиц активной фазы водородом), то не представляется возможным с достаточной надежностью обсуждать этот фактор при рассмотрении влияния температуры на активность композита 5%-Ru/MN100-H_2 в гидрировании ЛК.

Таким образом, целесообразным является проведение реакции гидрирования ЛК до ГВЛ в диапазоне температур от 80 до 110°С.

Ранее Abdelrahman O.A. с соавт. [141] было показано, что при относительно высоких температурах (90–150°С) кажущаяся энергия активации гидрирования ЛК составляет порядка 20 ± 6 кДж/моль, что несколько ниже, чем ожидается в кинетической области. Такие значения кажущейся энергии активации в случае катализатора 5%-Ru/C, по мнению авторов статьи [141], указывают на то, что при высоких температурах имеют место внутридиффузионные ограничения в порах катализатора. При более низких температурах (30–70°С) кажущаяся энергия активации составляет 48 ± 5 кДж/моль. Таким образом, было показано, что данные, полученные в области низких температур, свободны от внутридиффузионных ограничений. Кроме того, сообщалось [141], что для других реакций гидрирования, катализируемых рутением (например, для гидрирования коричного альдегида, D-глюкозы и D-лактозы), значения кажущейся энергии активации находились в диапазоне от 34 до 64 кДж/моль.

Чтобы убедиться, что при выбранной температуре (90°С) проведения гидрирования ЛК с использованием композита 5%-Ru/MN100-H_2 отсутствуют внутридиффузионные ограничения, был рассчитан критерий Вайса–Пратера (Φ):

$$\Phi = \frac{r_н \cdot \rho_к \cdot R_к^2}{D_e \cdot C_{ЛКs}}, \qquad (3.1)$$

где $r_н$ – наблюдаемая скорость реакции гидрирования ЛК, $моль_{ЛК} \cdot г_{комп}^{-1} \cdot с^{-1}$, отнесенная к массе композита; $\rho_к$ – плотность композита, г/см^3; $R_к$ – радиус частицы композита, см; D_e – эффективный коэффициент диффузии, см^2·с; $C_{ЛКs}$ – концентрация ЛК на поверхности частицы композита, $моль_{ЛК}$/см^3.

Расчет критерия Вайса–Пратера велся с учетом следующих допущений:

1) согласно данным, предоставленным компанией Purolite Int., плотность СПС MN100 составляет 685–720 г/л. Таким образом, для проведения расчетов за $\rho_к$ принималось максимальное значение плотности MN100 0.720 г/см^3;

2) также принималось допущение о сферической форме частиц композита, имеющих максимальный возможный диаметр, равный 63 мкм (см. п. 2.1);

3) в качестве $C_{ЛКs}$ использовали значение концентрации ЛК в объеме реакционной смеси (равное в начальный момент реакции 1.72×10^{-4} моль/см^3), предполагая интенсивное перемешивание (1500 об./мин) и отсутствие внешнедиффузионных ограничений (см п. 3.2.1);

4) в расчетах не учитывалась диффузия молекулярного водорода. Несмотря на то, что среди растворителей, обычно используемых в каталитических процессах, вода обладает наиболее низкой растворимостью H_2 [241], допустимо предположить низкий охват поверхности частиц активной фазы водородом, что характерно для реакций гидрирования [242, 243], и поэтому не рассматривать растворимость H_2 как основной влияющий фактор;

5) СПС – жестко сшитая трехмерная сетка, в которой отсутствуют поры в классическом понимании этого термина, однако для удобства расчетов представим СПС как пористое тело. На основании характеристик композита 5%-Ru/MN100-H_2, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота (см. п. 3.2.1), показано, что композит преимущественно микропористый (по модели *t*-график удельная площадь поверхности микропор составляет 771 м^2/г, что составляет более 70% от общей площади поверхности композита. Удельный объем микропор равен 0.36 мл/г при общем объеме пор 0.58 мл/г).

D_e был рассчитан с учетом молекулярной диффузии в композите следующим образом:

$$D_e = \frac{D_m \cdot \varepsilon_p}{\tau}, \tag{3.2}$$

где D_m – коэффициент молекулярной диффузии, см^2·с; ε_p – внутричастичная пористость, а τ – коэффициент извилистости (коэффициент удлинения пробега (молекул при диффузии)), который для смол можно рассчитать как $(2 - \varepsilon_p)^2/\varepsilon_p$ [244].

D_m, в свою очередь, рассчитывали двумя методами: (1) с использованием уравнения для D_m в жидкостях и с учетом среднего диаметра пор 5 нм (см п. 3.2.1); (2) с использованием уравнения Вилке–Чанга (Wilke–Chang) [244]. Установлено, что значения D_m находятся в диапазоне $1.3–1.4\times10^{-5}$ см^2·с, что приводит к соответствующим значениям Ф около 0.7. Конечно, это значение, соответствующее начальному моменту реакции, будет увеличиваться в ходе реакции из-за снижения концентрации ЛК, что также было показано Piskun A.S. с соавт. [157].

Более того, учитывая сложную природу пористости полимера (в MN100 присутствуют различные типы пор, см. п. 3.2.1), что обычно вызывает необходимость отдельных расчетов для двух граничных случаев, т.е. для микропористых и макропористых участков [244, 245], вопрос о применимости любых таких расчетов затруднен. Кроме того, в случае композитов Ru/СПС

активная фаза распределена неравномерно (см. п. 3.2.3 и 3.2.4). Таким образом, полученные значения D_e являются скорее оценочными.

3.3.4 Влияние соотношения субстрат/рутений

Для исследования влияния соотношения субстрат(ЛК)/рутений на активность композита 5%-Ru/MN100-H_2 были проведены эксперименты при следующих условиях: парциальное давление водорода 2 МПа; температура 90°С; начальная концентрация ЛК 0.172 моль/дм^3; интенсивность перемешивания 1500 об./мин. Масса композита 5%-Ru/MN100-H_2 варьировалась в диапазоне от 0.005 до 0.020 г. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 3.7 и на рисунке 3.16.

Таблица 3.7 – Влияние соотношения субстрат(ЛК)/рутений на активность композита 5%-Ru/MN100-H_2

Субстрат(ЛК)/рутений, моль$_{ЛК}$/моль$_{Ru}$	Время до достижения конверсии, мин	Конверсия ЛК, %	R, мин$^{-1}$
3478	180	97.0	32
1738	110	99.4	27
869	60	97.9	19

Примечание — селективность по ГВЛ во всех случаях составила 100%.

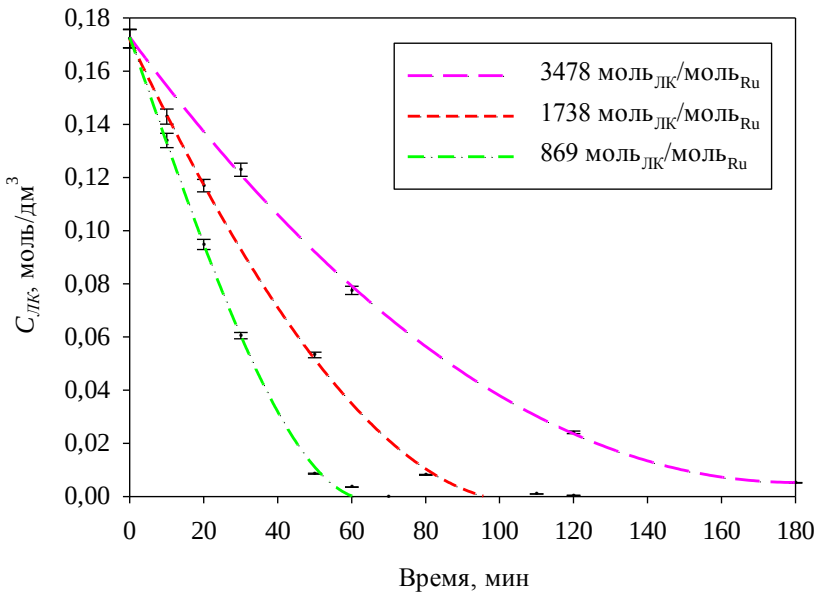


Рисунок 3.16 – Зависимость концентрации ЛК от времени при варьировании соотношения субстрат(ЛК)/рутений для 5%-Ru/MN100-H_2

На основании полученных экспериментальных данных было рассчитано время полупревращения ЛК ($\tau_{0.5}$) и установлена линейная зависимость $\ln \tau_{0.5}$ от $\ln q$ (рисунок 3.17):

$$\tau_{0.5} \sim q^{n}, \tag{3.3}$$

где n – формальный параметр, который определяется графически как тангенс угла наклона зависимости $\ln \tau_{0.5}$ от $\ln q$; q – молярное соотношение ЛК/рутений.

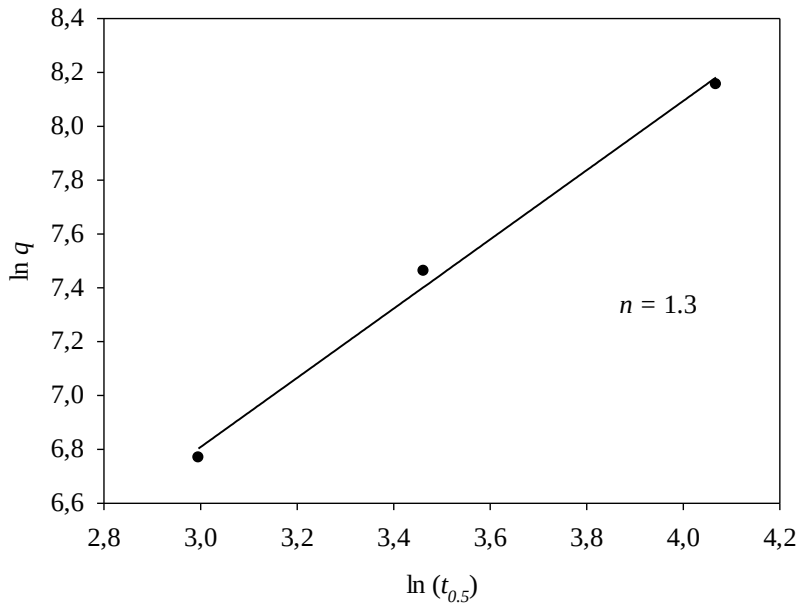


Рисунок 3.17 – Зависимость $\ln q$ от $\ln \tau_{0.5}$ для композита 5%-Ru/MN100-H_2

На основании полученной зависимости было рассчитано, что $n = 1.3$. Отличие порядка реакции от 1 может указывать на процессы деактивации композита 5%-Ru/MN100-H_2, имеющие место в ходе гидрирования ЛК (см. п. 3.3.6).

3.3.5 Сравнение активности выбранного композита Ru/СПС и коммерческого Ru/C в реакции гидрирования левулиновой кислоты

Для композита 5%-Ru/MN100-H_2 были выбраны следующие условия проведения процесса гидрирования ЛК до ГВЛ, при которых достигается ~100% конверсия ЛК за 120 мин при 100% селективности по ГВЛ: парциальное давление водорода 2 МПа; температура 90°C; начальная концентрация ЛК 0.172 моль/дм^3; концентрация Ru 1×10^{-4} моль/дм^3; интенсивность перемешивания 1500 об./мин.

Активность синтезированного 5%-Ru/MN100-H_2 сравнивали с активностью коммерческого 5%-Ru/C (Acros Organics, Бельгия), который был также обработан в токе водорода (300°C, 2 ч) и обозначен как 5%-Ru/C-H_2 (рисунок 3.18).

Необходимо отметить, что в выбранных условиях (90°C, 2 МПа) образец 5%-Ru/MN100-H_2 обладает активностью, аналогичной активности коммерческого 5%-Ru/C-H_2 при более высокой температуре и давлении (100°C, 3 МПа), тогда как в идентичных условиях 5%-Ru/MN100-H_2 активнее (выход ГВЛ близок к 100% за 120 мин при 100% селективности по ГВЛ), чем 5%-Ru/C-H_2.

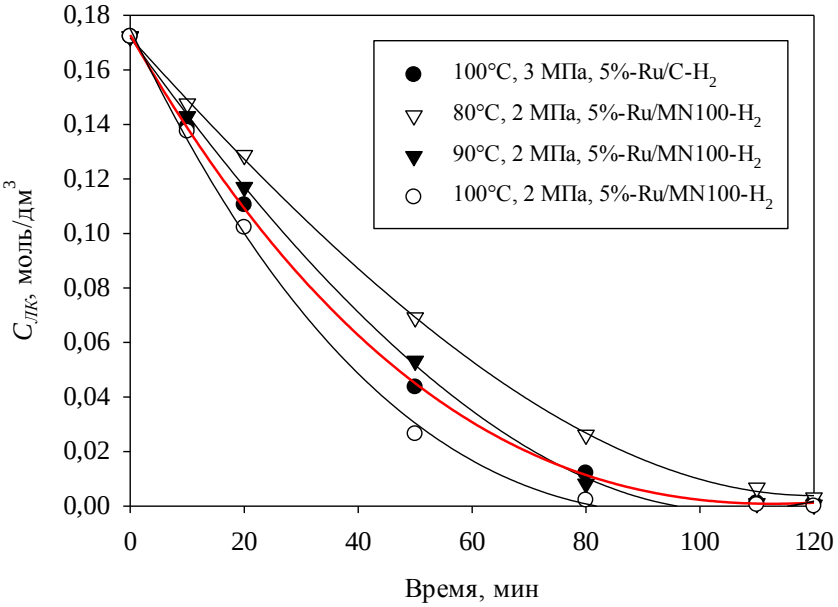


Рисунок 3.18 – Сравнительный анализ влияния температуры проведения процесса и парциального давления водорода на скорость превращения ЛК в присутствии коммерческого 5%-Ru/C-H_2 и синтезированного 5%-Ru/MN100-H_2

3.3.6 Исследование стабильности выбранного композита Ru/СПС при повторном использовании в реакции гидрирования левулиновой кислоты

Исследовалось влияние повторного использования на активность композита 5%-Ru/MN100-H_2 при следующих условиях: парциальное давление водорода 2 МПа; температура 90°C; начальная концентрация ЛК 0.172 моль/дм^3; концентрация Ru 2×10^{-4} моль/дм^3; интенсивность перемешивания 1500 об./мин.

Было обнаружено, что при использовании синтезированного композита 5%-Ru/MN100-H_2 в трех повторных циклах конверсия ЛК, достигаемая за время реакции 60 мин, снижается с 96.9 ± 1.5% до 88.3 ± 1.4%. Полученные данные приведены на рисунке 3.19.

Снижение конверсии ЛК может быть обусловлено, в частности, механическими потерями частиц активной фазы, а также их укрупнением. Похожее явление наблюдалось

Abdelrahman O.A. с соавт. [141] при гидрировании ЛК с использованием Ru/C. Было показано, что размер наночастиц Ru возрастает с 3.6 нм (в исходном катализаторе Ru/C) до 6.8 нм (в катализаторе, взятом после однократного использования в гидрировании ЛК), при этом выщелачивание, истирание или структурная деградация катализатора обнаружены не были.

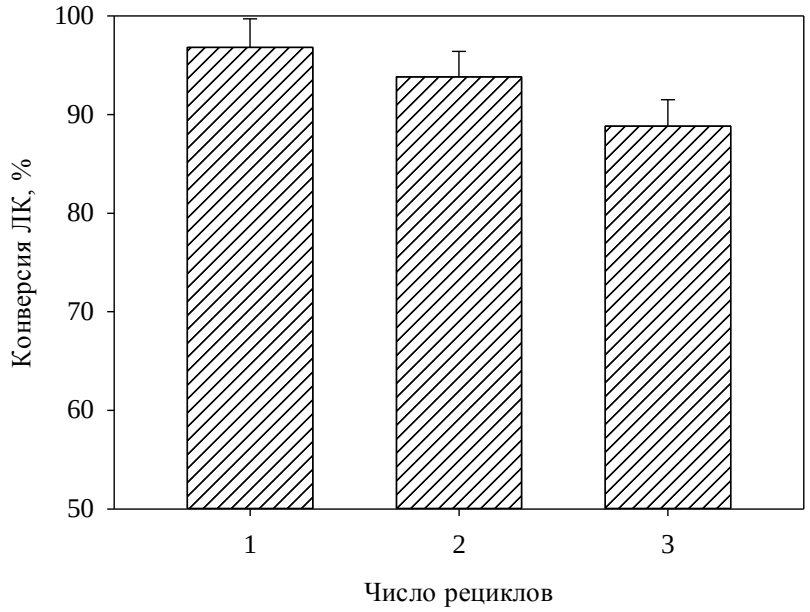


Рисунок 3.19 – Влияние повторного использования на активность композита 5%-Ru/MN100-H_2

Важно отметить, что укрупнение частиц происходит, как правило, под действием высокой температуры, однако вода может облегчить агрегацию частиц при температуре близкой к комнатной, что обусловливается способностью воды облегчать десорбцию молекул полимера-стабилизатора с поверхности наночастиц, приводя к их миграции [246]. Интересным является тот факт, что для реакции гидрирования глюкозы в водной среде на Ru/SiO_2 было обнаружено формирование агрегатов [247], а также укрупнение Ru-содержащих частиц [248], что, предположительно, связано с реадсорбцией растворимых соединений $Ru(OH)_x$ на более крупных частицах рутения.

3.4 Разработка макрокинетической модели процесса гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона с использованием композитов на основе Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных сверхсшитым полистиролом

Формально-кинетическое моделирование является широко используемым инструментом исследования и прогнозирования возможных механизмов реакции, а также определения

оптимальных условий ее протекания. Как правило, полученные из набора элементарных стадий реакции, модели требуют параметризации с использованием констант скорости, констант равновесия и энергий активации, измеренных при каталитическом тестировании.

3.4.1 Выбор и проверка макрокинетических моделей процесса на адекватность

Обработка экспериментальных данных, численное решение дифференциальных уравнений начальной скорости и расчет кинетических параметров реакции выполнены при помощи программного пакета MathCad 15.0.

Для определения параметров постулируемых моделей использовался метод нелинейного регрессионного анализа. Минимизация отклонения расчетных значений концентраций ЛК от экспериментальных выполнена по алгоритму Левенберга–Марквардта с помощью вычислительной программной системы Polymath 6.10. Чтобы провести различие между предложенными моделями в настоящей работе использовалась методика [249], учитывающая остаточную сумму квадратов (RSS) и коэффициент детерминации (CoD).

Остаточная сумма квадратов (residual sum of squares, *RSS*) определяется уравнением:

$$RSS = \sum (C_{эксп.} - C_{расч.})^2, \tag{3.4}$$

где $C_{эксп.}$ и $C_{расч.}$ – экспериментальные и расчетные концентрации ЛК.

Коэффициент детерминации (coefficient of determination, *CoD*) может быть найден с использованием следующего выражения:

$$CoD = 1 - \frac{\sum (C_{эксп.} - C_{расч.})^2}{\sum (C_{эксп.} - C_{средн.})^2}, \tag{3.5}$$

где $C_{средн.}$ – среднее экспериментальное значение концентрации ЛК, используемое для кинетического анализа данных.

Наиболее подходящей считается модель, показывающая минимальные значения *RSS* и самые высокие значения *CoD* (как можно ближе к 1).

Проверка макрокинетических моделей на адекватность осуществлялась в том числе визуально-графическим способом, а также вычислением σ (СКО, среднеквадратичное отклонение расчетных значений концентраций ЛК от экспериментальных).

3.4.2 Макрокинетическое моделирование процесса гидрирования левулиновой кислоты с использованием механизмов типа Или–Ридила и Ленгмюра–Хиншельвуда

Типовыми механизмами при условии быстрой адсорбции реагентов и медленной химической реакции являются механизмы адсорбционного взаимодействия Ленгмюра–Хиншельвуда (Л–Х) и Или–Ридила (И–Р). В случае применения механизма Л–Х предполагается, что компоненты реагируют находясь в хемосорбированном состоянии, тогда как в случае механизма И–Р для одного из компонентов не требуется наличия свободных центров адсорбции на поверхности частиц активной фазы.

ВЭЖХ-анализ реакционных продуктов показал (см. п. 2.3.3), что гидрирование ЛК на синтезированном композите (5%-Ru/MN100-H_2) идет с образованием ГВЛ со 100% селективностью. Следовательно, предложены механизмы, которые не включают 4-ГПК в качестве промежуточного продукта реакции из-за ее быстрой дегидратации до ГВЛ [108, 156]. Основываясь на вышеизложенном, предполагается следующий реакционный маршрут (рисунок 3.20).

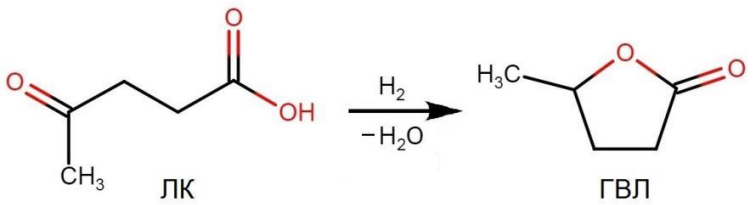


Рисунок 3.20 – Образование ГВЛ путем гидрирования ЛК на синтезированных композитных системах Ru/СПС

Следует отметить, что при построении кинетических моделей использовался макрокинетический подход, т.е. не учитывался детальный механизм адсорбции ЛК и промежуточных продуктов ее гидрирования и циклизации на поверхности RuO_2, которые наблюдались в следовых количествах в некоторых пробах катализата.

Для объяснения экспериментальных данных разработаны макрокинетические модели процесса жидкофазного гидрирования ЛК, базирующиеся на классических механизмах адсорбционного взаимодействия Л–Х и И–Р.

Рассмотрим получение макрокинетических моделей гидрирования ЛК до ГВЛ, основанных на механизме И–Р. В таблице 3.8 представлены элементарные стадии возможных механизмов протекания реакции согласно И–Р.

Таблица 3.8 – Элементарные стадии кинетических механизмов гидрирования ЛК до ГВЛ (согласно И–Р)

Механизм 1	*ЛК хемосорбируется, H_2 реагирует из раствора (без адсорбции)*		ЛК + Ⓢ ↔ ЛКⓈ ЛКⓈ + H_2 → ГВЛ + Ⓢ + H_2O
Механизм 2	*H_2 хемосорбируется, ЛК реагирует из раствора (без адсорбции)*	*а) диссоциативная адсорбция H_2*	H_2 + 2Ⓢ ↔ 2HⓈ ЛК + 2HⓈ → ГВЛ + 2Ⓢ + H_2O
		б) ассоциативная адсорбция H_2	H_2 + Ⓢ ↔ H_2Ⓢ ЛК + H_2Ⓢ → ГВЛ + Ⓢ + H_2O

Примечание — Ⓢ – свободные активные центры для ЛК (при хемосорбции ЛК) или H_2 (при хемосорбции H_2)

Макрокинетические модели (И–Р) приведены в таблице 3.9 (см. механизмы 1 и 2, таблица 3.8). Все модели упрощены до уравнений начальной скорости, так что адсорбционные члены для продуктов (ГВЛ и H_2O) отсутствуют.

Таблица 3.9 – Кинетические выражения скорости реакции, предложенные для гидрирования ЛК до ГВЛ (согласно И–Р)

№	r	r*	k'
1	$k \cdot \frac{P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}$	$k' \cdot \frac{K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}$	$k \cdot P_{H_2}$
1’	$k \cdot \frac{(P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}$		$k \cdot (P_{H_2})^{0.7}$
2а	$k \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot C_{ЛК}}{\left[1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}}\right]^2}$	$k' \cdot C_{ЛК}$	$k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2}$
2а’	$k \cdot \frac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot C_{ЛК}}{\left[1 + \sqrt{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}}\right]^2}$		$k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}$
2б	$k \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot C_{ЛК}}{1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2}}$		$k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2}$
2б’	$k \cdot \frac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot C_{ЛК}}{1 + (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}}$		$k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}$

*Если: $(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{1/2} << 1$ (строка 2а); $K_{H_2} \cdot P_{H_2} << 1$ (строка 2б); $\left[(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}\right]^{1/2} << 1$ (строка 2а’); $(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} << 1$ (строка 2б’); r – общее выражение скорости гидрирования ЛК

В таблице 3.10 представлены константы адсорбционного равновесия исследуемых моделей (И–Р) и средние значения критериев оценки для случаев варьирования температуры (T) и парциального давления (P_{H_2}).

Таблица 3.10 – Константы адсорбционного равновесия моделей (И–Р) и средние значения критериев оценки предложенных моделей

№	$K_{H_2}\times10^2$, МПа$^{-1}$	$K_{ЛК}\times10^2$, дм^3/моль	*Variance*(ср.) $\times10^4$		*RSS*(ср.) $\times10^3$		*CoD*(ср.)		σ(ср.) $\times10^2$	
			(T)	(P_{H_2})	(T)	(P_{H_2})	(T)	(P_{H_2})	(T)	(P_{H_2})
1	—	7.07	2.2	1.5	6.3	5.0	0.950	0.965	1.5	1.2
1’	—	17.62								
2а	6.99	—	2.3	1.6	6.5	5.1	0.948	0.964	1.5	1.3
2а’	8.08	—								
2б	6.99	—								
2б’	8.08	—								

Примечание — Значения критериев оценки: (T) – для диапазона температур 80–110°С (при P_{H_2} = 2 МПа); (P_{H_2}) – для диапазона парциальных давлений 1–5 МПа (при T = 100°С)

Результаты макрокинетического моделирования влияния температуры и парциального давления водорода на зависимости концентрации ЛК от времени (согласно И–Р) представлены на рисунках 3.21 и 3.22.

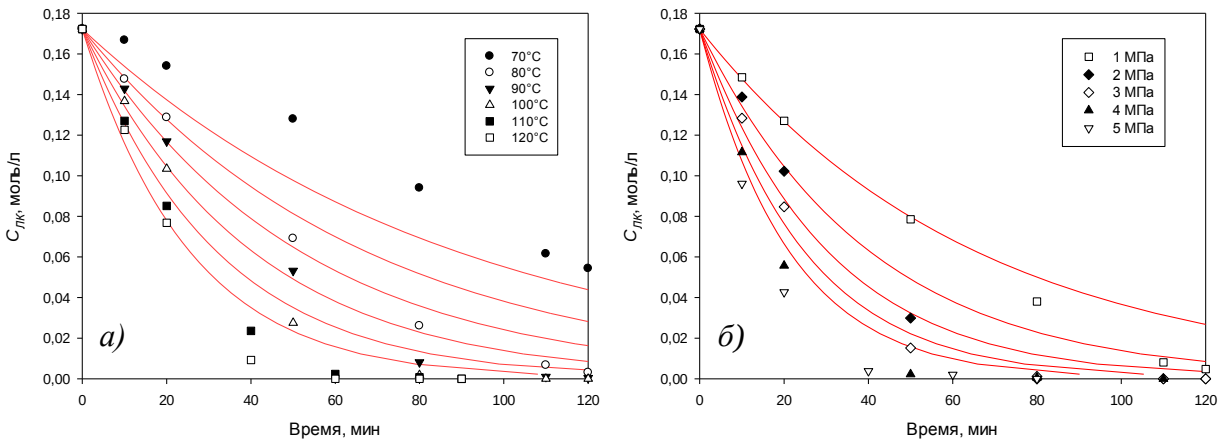


Рисунок 3.21 – Зависимости концентрации ЛК от времени (механизм 1’, И–Р): влияние температуры (*а*) и парциального давления водорода (*б*)

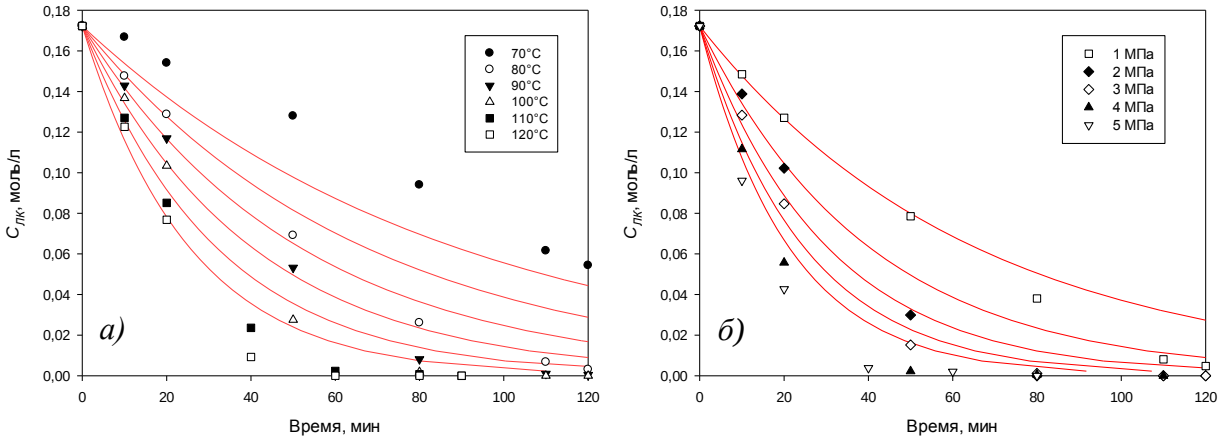


Рисунок 3.22 – Зависимости концентрации ЛК от времени (механизмы 2а’ и 2б’, И–Р): влияние температуры (*а*) и парциального давления водорода (*б*)

Для построения макрокинетических моделей гидрирования ЛК до ГВЛ также был использован механизм Л–Х. В таблице 3.11 представлены элементарные стадии возможных механизмов протекания реакции согласно Л–Х.

Таблица 3.11 – Элементарные стадии кинетических механизмов гидрирования ЛК до ГВЛ (согласно Л–Х)

Механизм 1	*Конкурентная адсорбция ЛК и H_2*	*а) диссоциативная адсорбция H_2*	$H_2 + 2Ⓢ \leftrightarrow 2HⓈ$ $ЛК + Ⓢ \leftrightarrow ЛКⓈ$ $ЛКⓈ + 2HⓈ \rightarrow ГВЛ + 3Ⓢ + H_2O$
		б) ассоциативная адсорбция H_2	$H_2 + Ⓢ \leftrightarrow H_2Ⓢ$ $ЛК + Ⓢ \leftrightarrow ЛКⓈ$ $ЛКⓈ + H_2Ⓢ \rightarrow ГВЛ + 2Ⓢ + H_2O$
Механизм 2	*Неконкурентная адсорбция ЛК и H_2*	*а) диссоциативная адсорбция H_2*	$H_2 + 2Ⓢ^* \leftrightarrow 2HⓈ^*$ $ЛК + Ⓢ \leftrightarrow ЛКⓈ$ $ЛКⓈ + 2HⓈ^* \rightarrow ГВЛ + 2Ⓢ^* + Ⓢ + H_2O$
		б) ассоциативная адсорбция H_2	$H_2 + Ⓢ^* \leftrightarrow H_2Ⓢ^*$ $ЛК + Ⓢ \leftrightarrow ЛКⓈ$ $ЛКⓈ + H_2Ⓢ^* \rightarrow ГВЛ + Ⓢ^* + Ⓢ + H_2O$

Примечание — Конкурентная адсорбция: Ⓢ – свободные активные центры для ЛК либо H_2; неконкурентная адсорбция: Ⓢ и $Ⓢ^*$ – свободные активные центры для ЛК и H_2, соответственно

Макрокинетические модели (Л–Х) приведены в таблице 3.12 (см. механизмы 1 и 2, таблица 3.11). Все модели упрощены до уравнений начальной скорости, так что адсорбционные члены для продуктов (ГВЛ и H_2O) отсутствуют.

Таблица 3.12 – Кинетические выражения скорости реакции, предложенные для гидрирования ЛК до ГВЛ (согласно Л–Х)

№	r	r*	k'
1а	$k \cdot \dfrac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1+\sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^3}$	$k' \cdot \dfrac{K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1+K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^3}$	$k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2}$
1а’	$k \cdot \dfrac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1+\sqrt{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^3}$		$k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}$
1б	$k \cdot \dfrac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1+K_{H_2} \cdot P_{H_2} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^2}$	$k' \cdot \dfrac{K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1+K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^2}$	$k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2}$
1б’	$k \cdot \dfrac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1+(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^2}$		$k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}$
2а	$k \cdot \dfrac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{\left[1+\sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}}\right]^2 \cdot (1+K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}$	$k' \cdot \dfrac{K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{1+K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}$	$k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2}$
2а’	$k \cdot \dfrac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{\left[1+\sqrt{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}}\right]^2 \cdot (1+K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}$		$k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}$
2б	$k \cdot \dfrac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{\left[1+K_{H_2} \cdot P_{H_2}\right] \cdot (1+K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}$		$k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2}$
2б’	$k \cdot \dfrac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{\left[1+(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}\right] \cdot (1+K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}$		$k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}$

*Если: $(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{1/2} << 1$ (строки 1а и 2а); $K_{H_2} \cdot P_{H_2} << 1$ (строки 1б и 2б); $\left[(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}\right]^{1/2} << 1$ (строка 1а’ и 2а’); $(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} << 1$ (строка 1б’ и 2б’); r – общее выражение скорости гидрирования ЛК

Рассмотрены макрокинетические модели (см. таблица 3.12), предполагающие, что стадией, лимитирующей скорость реакции, является поверхностная реакция между ЛК и H_2, а элементарные стадии адсорбции и десорбции являются равновесными.

В таблице 3.13 представлены константы адсорбционного равновесия исследуемых моделей (Л–Х) и средние значения критериев оценки для случаев варьирования температуры (T) и парциального давления (P_{H_2}).

Таблица 3.13 – Константы адсорбционного равновесия моделей (Л–Х) и средние значения критериев оценки предложенных моделей

<table>
<tr><th rowspan="2">№</th><th rowspan="2">$K_{H_2}\times10^2$, МПа$^{-1}$</th><th rowspan="2">$K_{ЛК}$, дм^3/моль</th><th colspan="2">$Variance_{(ср.)}$</th><th colspan="2">$RSS_{(ср.)}$</th><th colspan="2">$CoD_{(ср.)}$</th><th colspan="2">$\sigma_{(ср.)}\times10^3$</th></tr>
<tr><th>(T)</th><th>(P_{H_2})</th><th>(T)</th><th>(P_{H_2})</th><th>(T)</th><th>(P_{H_2})</th><th>(T)</th><th>(P_{H_2})</th></tr>
<tr><td>1а</td><td>6.98</td><td rowspan="2">2.89</td><td rowspan="2">4.6×10^{-6}</td><td>4.8×10^{-5}</td><td rowspan="2">1.3×10^{-4}</td><td>1.6×10^{-3}</td><td rowspan="6">0.999</td><td>0.989</td><td rowspan="2">2.2</td><td>6.9</td></tr>
<tr><td>1а’</td><td>8.06</td><td>1.7×10^{-5}</td><td>5.5×10^{-4}</td><td>0.996</td><td>4.2</td></tr>
<tr><td>1б</td><td>4.16</td><td rowspan="2">5.27</td><td rowspan="2">4.0×10^{-6}</td><td>4.8×10^{-5}</td><td rowspan="2">1.1×10^{-4}</td><td>1.6×10^{-3}</td><td>0.989</td><td rowspan="2">2.0</td><td>6.9</td></tr>
<tr><td>1б’</td><td>3.85</td><td>1.7×10^{-5}</td><td>5.5×10^{-4}</td><td>0.996</td><td>4.2</td></tr>
<tr><td>2а</td><td>1.28</td><td rowspan="4">22.60</td><td rowspan="4">2.9×10^{-6}</td><td>4.1×10^{-5}</td><td rowspan="4">8.0×10^{-5}</td><td>1.3×10^{-3}</td><td>0.991</td><td rowspan="4">1.7</td><td>6.4</td></tr>
<tr><td>2а’</td><td>0.72</td><td>1.7×10^{-5}</td><td>5.5×10^{-4}</td><td>0.996</td><td>4.2</td></tr>
<tr><td>2б</td><td>1.28</td><td>4.1×10^{-5}</td><td>1.3×10^{-3}</td><td>0.991</td><td>6.4</td></tr>
<tr><td>2б’</td><td>0.72</td><td>1.7×10^{-5}</td><td>5.5×10^{-4}</td><td>0.996</td><td>4.2</td></tr>
</table>

Примечание — Значения критериев оценки: (T) – для диапазона температур 80–110°С (при P_{H_2} = 2 МПа); (P_{H_2}) – для диапазона парциальных давлений 1–5 МПа (при T = 100°С)

Результаты макрокинетического моделирования влияния температуры и парциального давления водорода на зависимости концентрации ЛК от времени (согласно Л–Х) представлены на рисунках 3.23–3.25.

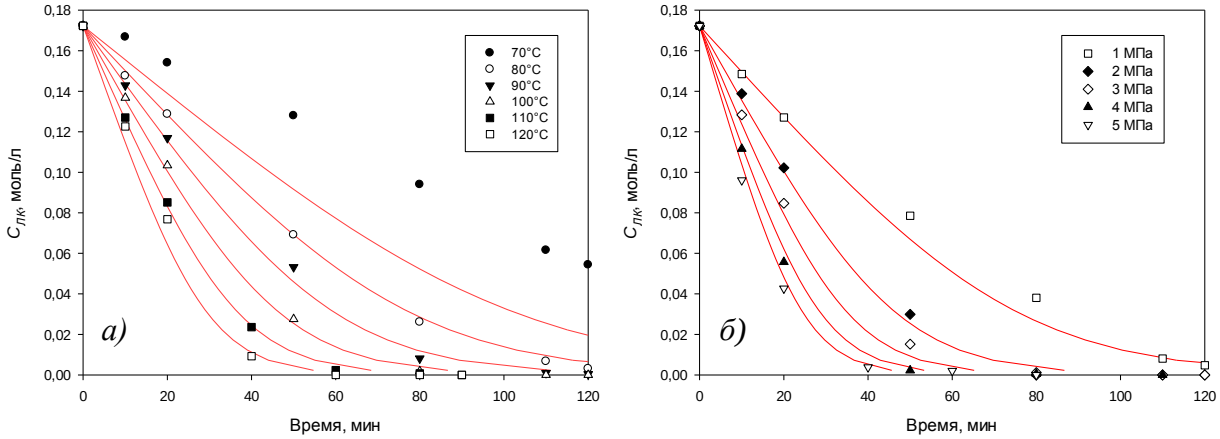


Рисунок 3.23 – Зависимости концентрации ЛК от времени (механизм 1а’, Л–Х): влияние температуры (*а*) и парциального давления водорода (*б*)

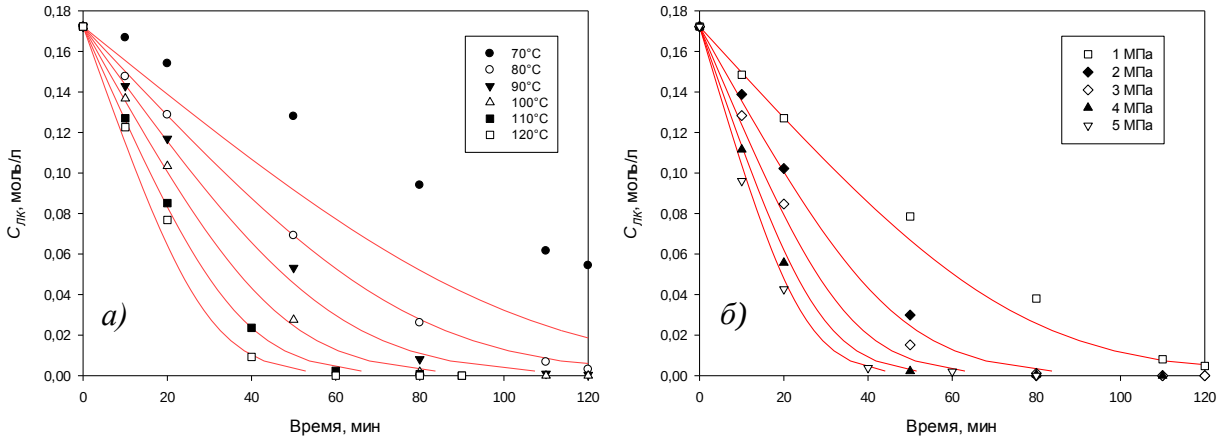


Рисунок 3.24 – Зависимости концентрации ЛК от времени (механизм 1б’, Л–Х): влияние температуры (*а*) и парциального давления водорода (*б*)

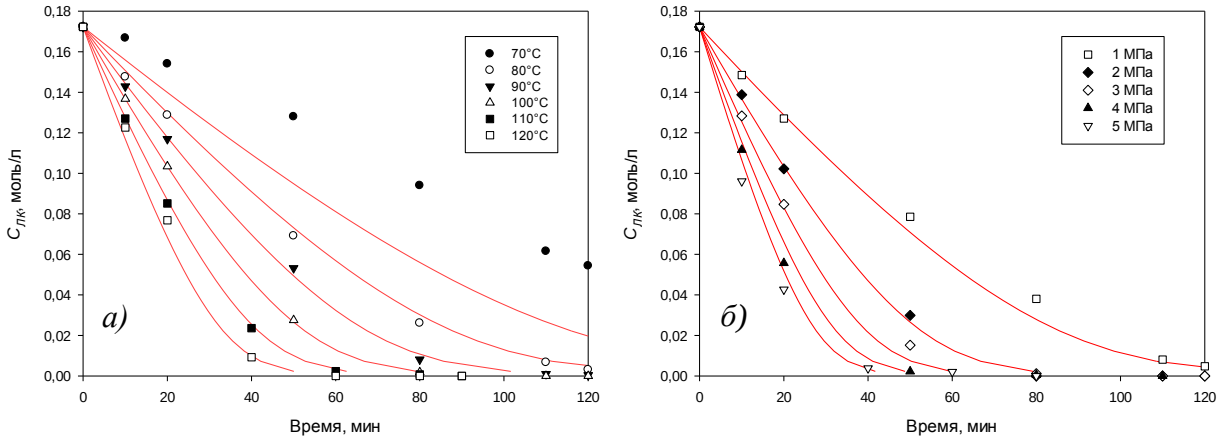


Рисунок 3.25 – Зависимости концентрации ЛК от времени (механизмы 2а’ и 2б’, Л–Х): влияние температуры (*а*) и парциального давления водорода (*б*)

Модели Л–Х 2а’ и 2б’ с неконкурентной адсорбцией ЛК и водорода обеспечили наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных кинетических данных как для 80–110°С, так и для 1–5 МПа (см. таблица 3.13, рисунок 3.25). Основанные на конкурентной адсорбции реагентов модели Л–Х 1а’ и 1б’, для которых значения критериев оценки практически равны, хуже описывают экспериментальные данные. Модели И–Р показали более высокие значения *RSS* и низкие значения *CoD*, и, следовательно, были отклонены.

Важно отметить, что предположение о неконкурентной адсорбции ЛК и H_2 нашло подтверждение в ходе теоретического моделирования микрокинетики гидрирования ЛК на модельной поверхности Ru(0001) с использованием метода функционала плотности [158].

3.5 Гипотеза о механизме реакции гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона с использованием композитных систем на основе полимер-стабилизированных частиц диоксида рутения

Принимая во внимание вышеизложенные результаты кинетических исследований и проведенного формально-кинетического моделирования, можно обосновать макрокинетическую модель процесса гидрирования ЛК на выбранном Ru-содержащем композите 5%-Ru/MN100-H_2 с учетом следующих утверждений:

1) наночастицы диоксида рутения, стабилизированные СПС, можно рассматривать как микрогетерогенные системы, для которых можно предложить неконкурентный механизм Ленгмюра–Хиншельвуда (см. п. 1.3 и 3.4.2);

2) предположим наличие двух типов активных центров, обозначенных как Ⓢ- и Ⓢ*-центры, соответственно;

3) молекулярный водород диссоциативно активируется на Ⓢ*-центрах, давая атомы хемосорбированного водорода;

4) субстрат (ЛК) адсорбируется на Ⓢ-центрах;

5) хемосорбированный водород взаимодействует с субстратом, адсорбированным на центре Ⓢ. При этом гидрирование протекает через парное присоединение Н-атомов к субстрату, т.е. необратимая реакция на поверхности, определяющая скорость, представляет собой синхронное добавление двух атомов водорода к адсорбированной ЛК.

Можно предложить следующую последовательность элементарных стадий для механизма гидрирования ЛК:

$$H_2 + 2Ⓢ^* \xleftrightarrow{K_{H_2}} 2HⓈ^*,$$

$$ЛК + Ⓢ \xleftrightarrow{K_{ЛК}} ЛКⓈ,$$

$$ЛК Ⓢ + 2H Ⓢ^{*} \xrightarrow{k} ГВЛ + 2Ⓢ^{*} + Ⓢ + H_2O,$$

где Ⓢ и $Ⓢ^{*}$ – свободные активные центры для ЛК и H_2, соответственно; K_{H_2}, $K_{ЛК}$ – константы равновесия для адсорбции водорода и субстрата, соответственно; k – константа скорости поверхностной реакции.

Адсорбция водорода на $Ⓢ^{*}$-центрах и субстрата на Ⓢ-центрах приводит к образованию $H Ⓢ^{*}$- и ЛКⓈ-центров. Предполагаемая адсорбция реагентов квазиравновесна, поэтому можно предложить следующие выражения для частей поверхности Θ_H и $\Theta_{ЛК}$, занятых водородом и субстратом, соответственно:

$$\Theta_H = K_{H_2}{}^{1/2} \cdot P_{H_2}{}^{1/2} \cdot \Theta_{S*}, \tag{3.6}$$

$$\Theta_{ЛК} = K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} \cdot \Theta_S . \tag{3.7}$$

Используя уравнения (3.6) и (3.7) и учитывая уравнения (3.8) и (3.9):

$$\Theta_H + \Theta_{S*} = 1, \tag{3.8}$$

$$\Theta_{ЛК} + \Theta_S = 1, \tag{3.9}$$

выражения (3.10) и (3.11) были получены для незаполненных фракций центров Θ_{S*} и Θ_S:

$$\Theta_{S*} = \frac{1}{1 + K_{H_2}{}^{1/2} \cdot P_{H_2}{}^{1/2}}, \tag{3.10}$$

$$\Theta_S = \frac{1}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}. \tag{3.11}$$

Скорость реакции на поверхности можно выразить как:

$$-\frac{dC_{ЛК}}{d\tau} = k \cdot \Theta_H^2 \cdot \Theta_{ЛК}, \tag{3.12}$$

$$-\frac{dC_{ЛК}}{d\tau} = k \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}})^2 \cdot (1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}. \tag{3.13}$$

Это уравнение (3.13) для скорости реакции ($r = -\frac{dC_{ЛК}}{d\tau}$), выведенное на основании адсорбционной теории Ленгмюра и закона действующих поверхностей, соответствует предлагаемому механизму (см. кинетическое выражение 2а, столбец *r*, таблица 3.12).

Предполагая низкий охват поверхности атомами водорода и считая, что занятые адсорбированным субстратом Ⓢ-центры преобладают над свободными Ⓢ-центрами, т.е.:

$$(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{1/2} << 1, \tag{3.14}$$

$$K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} >> 1, \tag{3.15}$$

уравнение (3.13) преобразуется в:

$$-\frac{dC_{ЛК}}{d\tau} = k' \cdot \frac{K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}, \tag{3.16}$$

где $k' = k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2}$ (см. кинетическое выражение 2а, столбец r*, таблица 3.12).

Интегрирование полученного уравнения (3.16) приводит к следующей зависимости концентрации ЛК от времени:

$$C_{ЛК} - C_{ЛК,0} + \frac{1}{K_{ЛК}} \cdot \ln \frac{C_{ЛК}}{C_{ЛК,0}} = -k' \cdot \tau = -k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot \tau . \tag{3.17}$$

Здесь k_0 рассчитывали на основании аррениусовской зависимости в выбранном интервале температур, а $K_{ЛК}$ и K_{H_2} рассчитывали на основании экспериментальных данных по зависимости приведенной скорости реакции (R) от температуры. Предложенное уравнение (3.17) в сочетании с рассчитанными константами (см. строку 2а, таблица 3.13) и кажущейся энергией активации (23 ± 5 кДж/моль, см. п. 3.3.3) могут успешно использоваться для описания наблюдаемых кинетических зависимостей в температурном диапазоне 80–110°С.

Однако в случае исследования влияния парциального давления водорода важно учитывать дробный порядок по H_2 (см. п. 3.3.2), т.е. в уравнении (3.17) необходимо произведение $K_{H_2} \cdot P_{H_2}$ возвести в степень 0.7 (см. кинетическое выражение 2а’, таблица 3.12). В противном случае, если принять порядок по H_2 равным 1 (см. кинетическое выражение 2а, таблица 3.12), то будет наблюдаться заметное отклонение результатов моделирования от экспериментальных данных. В этом случае, аналогично уравнениям (3.6) и (3.7), получаем:

$$\Theta_H = (K_{H_2}{}^{0.7})^{1/2} \cdot (P_{H_2}{}^{0.7})^{1/2} \cdot \Theta_{S*}, \tag{3. 18}$$

$$\Theta_{ЛК} = K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} \cdot \Theta_S . \tag{3. 19}$$

Используя уравнения (3.18) и (3.19) и учитывая уравнения (3.8) и (3.9), выражения (3.20) и (3.21) были получены для незаполненных фракций центров Θ_{S*} и Θ_S:

$$\Theta_{S*} = \frac{1}{1 + (K_{H_2}{}^{0.7})^{1/2} \cdot (P_{H_2}{}^{0.7})^{1/2}}, \tag{3.20}$$

$$\Theta_S = \frac{1}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}. \tag{3.21}$$

Скорость реакции на поверхности можно выразить как:

$$-\frac{dC_{ЛК}}{d\tau} = k \cdot \Theta_H^2 \cdot \Theta_{ЛК}, \tag{3.22}$$

$$-\frac{dC_{ЛК}}{d\tau} = k \cdot \frac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{\left(1 + \sqrt{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}}\right)^2 \cdot (1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}. \tag{3.23}$$

Предполагая низкий охват поверхности атомами водорода и считая, что занятые адсорбированными субстратом Ⓢ-центры преобладают над свободными Ⓢ-центрами, т.е.:

$$\left[(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}\right]^{1/2} << 1, \quad (3.24)$$

$$K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} >> 1, \quad (3.25)$$

уравнение (3.23) преобразуется в:

$$-\frac{dC_{ЛК}}{d\tau} = k' \cdot \frac{K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}, \quad (3.26)$$

где $k' = k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}$ (см. кинетическое выражение 2а’, столбец r*, таблица 3.12).

Необходимо подчеркнуть, что введение дробной степени в уравнение (3.17) для произведения $K_{H_2} \cdot P_{H_2}$ никак не сказывается на результатах описания зависимости концентрации ЛК от температуры (см. таблица 3.13).

Таким образом, предложенная формально-кинетическая модель реакции позволила адекватно описать экспериментальные данные (см. строка 2а’, таблица 3.13).

По результатам физико-химической характеризации композита 5%-Ru/MN100-H_2 было установлено присутствие Ru в форме диоксида в качестве активной фазы, способной катализировать гидрирование ЛК до ГВЛ (см. п. 3.2.2). Необходимо отметить, что важной концепцией реакционной способности оксидных поверхностей (в частности, RuO_2) является координационная ненасыщенность металла и мостикового кислорода на поверхности [159]. На основании проведенных исследований и с учетом анализа литературных источников, можно предложить следующую последовательность протекания стадий каталитического акта как гипотезу механизма реакции гидрирования ЛК до ГВЛ (рисунок 3.26):

1) молекула водорода связывается с мостиковым кислородом O^{br} и диссоциирует на поверхности RuO_2, образуя атомы H, т.е. происходит образование поверхностной $H{-}O^{br}$ (гидроксильной) группы (см. п. 1.4.4). До взаимодействия с водородом атомы O^{br} представляют собой основные центры Льюиса [172], а после связывания атомов водорода они становятся кислотными центрами Бренстеда;

2) молекула ЛК адсорбируется гидроксильным кислородом карбоксильной группы на координационно-ненасыщенном атоме Ru^{cus} (кислотный центр Льюиса) поверхности диоксида рутения [172];

3) молекула ЛК связывается атомами C и O карбонильной группы и последовательно присоединяет два атома водорода с образованием 4-ГПК (промежуточное соединение);

4) 4-ГПК подвергается дегидратации с образованием ГВЛ.

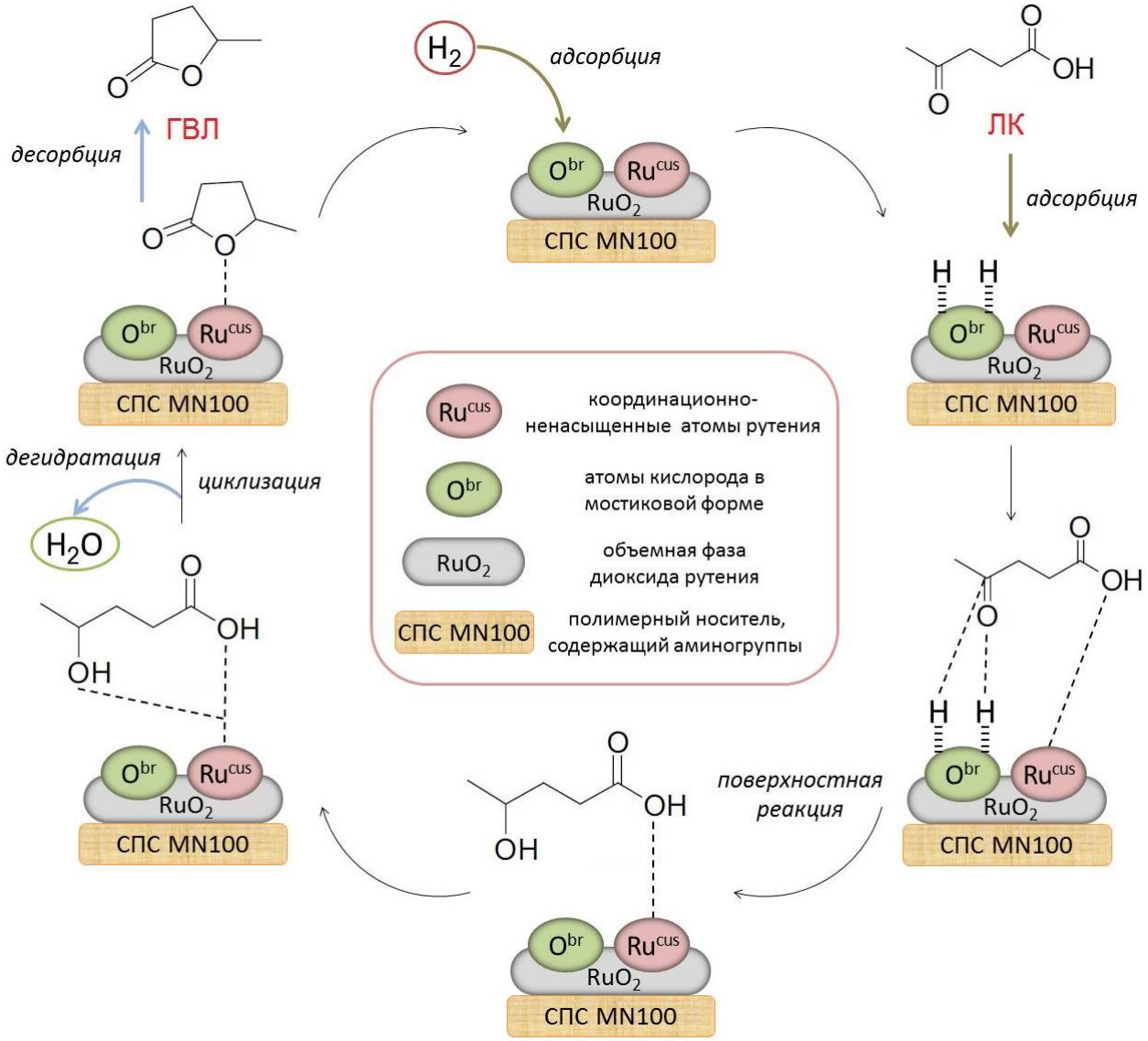


Рисунок 3.26 – Предполагаемый механизм реакции жидкофазного гидрирования ЛК до ГВЛ в присутствии композита 5%-Ru/MN100-H_2

Таким образом, предполагается, что состав поверхности RuO_2 и наличие мостиковых атомов O^{br} (основные центры) обеспечило присутствие многочисленных активных центров для диссоциации водорода, а близлежащие кислотные центры Льюиса [170, 176, 180], т.е. координационно-ненасыщенные атомы Ru^{cus}, смогли усилить адсорбцию ЛК и облегчить образование интермедиата – 4-ГПК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для реакции селективного гидрирования ЛК до ГВЛ впервые синтезированы композитные системы с 3 и 5 масс.% содержанием Ru методом пропитки по влагоемкости с использованием прекурсора $Ru(OH)Cl_3$ и СПС двух типов: MN270 и MN100. Применение полимерной матрицы MN100, содержащей третичные аминогруппы, приводит к более равномерному распределению прекурсора $Ru(OH)Cl_3$ активной фазы, по сравнению с MN270 (нефункционализированной). Показано, что в случае композита с MN100, содержащего 5 масс.% Ru, за 120 мин реакции достигнута 100% конверсия ЛК при 100% селективности по ГВЛ.

2. Установлено, что для синтезированного композита 5%-Ru/MN100 способ обработки молекулярным водородом оказался более эффективным, по сравнению с обработкой водным раствором борогидрида натрия, приводящей лишь к двукратному повышению его активности в реакции гидрирования ЛК по сравнению с исходным образцом. Методом РФЭС обнаружено, что обработка данного композита в токе водорода (300°C, 2 ч) вызвала практически двукратное снижение содержания гидратированного диоксида рутения на поверхности каталитически активной фазы, что, в результате, привело к значительному увеличению активности (в 7 раз) композита 5%-Ru/MN100 в гидрировании ЛК по сравнению с исходным образцом.

3. Исследовано влияние условий проведения реакции гидрирования ЛК до ГВЛ на поведение композитных систем на основе полимер-стабилизированных частиц диоксида рутения (на примере композита 5%-Ru/MN100-H_2). Подобраны условия процесса гидрирования ЛК до ГВЛ для композита 5%-Ru/MN100-H_2, позволяющие достичь ~100% конверсии ЛК за 120 мин при 100% селективности по ГВЛ: парциальное давление водорода 2 МПа; температура 90°C; начальная концентрация ЛК 0.172 моль/дм^3; концентрация Ru 1×10^{-4} моль/дм^3; интенсивность перемешивания 1500 об./мин. Показано, что в выбранных условиях композит 5%-Ru/MN100-H_2 проявляет более высокую активность по сравнению с коммерческим 5%-Ru/C-H_2.

4. Методом низкотемпературной адсорбции азота установлено, что использование MN100 в качестве полимерной матрицы для стабилизации Ru-содержащих наночастиц позволяет получить образцы композитов, обладающие преимущественно микропористой структурой. Методами РФЭС, ПЭМ и РЭМ определен состав и морфология поверхности синтезированных композитов. На примере наиболее активной системы 5%-Ru/MN100-H_2 установлено, что активная фаза представлена наночастицами диоксида рутения с различной степенью гидратированности, которые присутствуют в порах и на поверхности полимерной матрицы MN100. При этом присутствие частиц наноразмерного диапазона, вероятно, отвечает

за высокую активность. Переход гидратированного диоксида рутения в кристаллическую форму также обеспечивает повышение активности исследованного композита.

5. Проведена наработка Ru-содержащих композитов и исследование их стабильности при повторном использовании в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ. Показано, что синтезированный композит 5%-Ru/MN100-H_2 проявляет относительно высокую стабильность при использовании в трех повторных циклах в следующих выбранных условиях: парциальное давление водорода 2 МПа; температура 90°С; начальная концентрация ЛК 0.172 моль/дм^3; концентрация Ru 2×10^{-4} моль/дм^3; интенсивность перемешивания 1500 об./мин. При этом в трех повторных циклах конверсия ЛК, достигаемая за время реакции 60 мин, снижается не более чем на 10%.

6. Для интерпретации экспериментальных данных разработаны макрокинетические модели реакции жидкофазного гидрирования ЛК, основанные на классических представлениях и схемах превращений механизмов Ленгмюра–Хиншельвуда и Или–Ридила. Проведенная математическая обработка полученных данных позволила установить основные кинетические параметры реакции гидрирования и предложить макрокинетическую модель, адекватно описывающую процесс. В случае применения упрощенного механизма Ленгмюра–Хиншельвуда с неконкурентной адсорбцией ЛК и водорода (диссоциативная адсорбция H_2) для реакции гидрирования ЛК до ГВЛ на 5%-Ru/MN100-H_2 выявлена хорошая сходимость с экспериментальными результатами. На основе результатов макрокинетического моделирования, а также результатов исследования морфологии и состава синтезированных композитных систем Ru/СПС выдвинута гипотеза о механизме реакции гидрирования ЛК до ГВЛ.

7. Установлено, что наночастицы диоксида рутения, стабилизированные СПС, являются активными и селективными в гидрировании ЛК до ГВЛ. Показано, что применение композитных систем на основе полимер-стабилизированных наночастиц диоксида рутения является перспективным и открывает новые возможности совершенствования существующих процессов получения ГВЛ, таких как гидрогенолиз, гидроциклизация, ГДО, а также прямая конверсия ЛЦБ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Yun, W.-C. Water-Born Zirconium-based Metal Organic Frameworks as Green and Effective Catalysts for Catalytic Transfer Hydrogenation of Levulinic Acid to γ-Valerolactone: Critical Roles of Modulators / W.-C. Yun, M.-T Yang, K.-Y.A. Lin // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – Vol. 543. – P. 52–63.

2. Ni-Al-Ti Hydrotalcite Based Catalyst for the Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid to γ-Valerolactone / R. Gundeboina [et al.] // ChemistrySelect. – 2019. – Vol. 4. – Iss. 1. – P. 202–210.

3. Microwave Irradiation-Enhanced Catalytic Transfer Hydrogenation of Levulinic Acid to γ-Valerolactone Using Ruthenium: A Comparative Study with Conventional Heating Processes / W.-C. Yun, T.-Y. Lin, H.-Y. Chiu, K.-Y.A. Lin // Waste and Biomass Valorization. – 2019. – P. 1–11.

4. Efficient Vapor-Phase Selective Hydrogenolysis of Bio-Levulinic Acid to γ-Valerolactone Using Cu Supported on Hydrotalcite Catalysts / H. Mitta [et al.] // Global Challenges. – 2018. – Vol. 2. – Iss. 12. – № 1800028. – P. 1–12.

5. Hydrogenation of methyl levulinate to γ-valerolactone over Cu–Mg oxide using MeOH as *in situ* hydrogen source / X. Cao [et al.] // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2019. – Vol. 94. – Iss. 1. – P. 167–177.

6. Hydrogen gas-free processes for single-step preparation of transition-metal bifunctional catalysts and one-pot γ-valerolactone synthesis in supercritical CO_2-ionic liquid systems / H. Guo, Y. Hiraga, X. Qi, R.L. Smith // The Journal of Supercritical Fluids. – 2019. – Vol. 147. – P. 263–270.

7. Gundekari, S. Hydrous ruthenium oxide: A new generation remarkable catalyst precursor for energy efficient and sustainable production of γ-valerolactone from levulinic acid in aqueous medium / S. Gundekari, K. Srinivasan // Applied Catalysis A: General. – 2019. – Vol. 569. – P. 117–125.

8. Conversion of levulinic acid to γ-valerolactone over ultra-thin TiO_2 nanosheets decorated with ultrasmall Ru nanoparticle catalysts under mild condition / S. Li [et al.] // Green Chemistry. – 2019. – Vol. 21. – Iss. 4. – P. 770–774.

9. The Effects of Dopants on the Cu–ZrO_2 Catalysed Hydrogenation of Levulinic Acid / J. Hirayama [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – Iss. 13. – P. 7879–7888.

10. Thermal Risk Assessment of Levulinic Acid Hydrogenation to γ-Valerolactone / Y. Wang [et al.] // Organic Process Research & Development. – 2018. – Vol. 22. – Iss. 9. – P. 1092–1100.

11. The hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over Cu–ZrO_2 catalysts prepared by a pH-gradient methodology / I. Orlowski [et al.] // Journal of Energy Chemistry. – 2019. – Vol. 36. – P. 15–24.

12. Yan, L. Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals / L. Yan, Q. Yao, Y. Fu // Green Chemistry. – 2017. – Vol. 19. – Iss. 23. – P. 5527–5547.

13. Conversion of Biomass and Its Derivatives to Levulinic Acid and Levulinate Esters via Ionic Liquids / Y.W. Tiong, C.L. Yap., S. Gan, W.S.P. Yap // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57. – Iss. 14. – P. 4749–4766.

14. Несмеянов, А.Н. Начало органической химии: в 2 кн. / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1974. — 623 с.

15. Гауптман, З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане; под ред. В.М. Потапова; пер. с нем. П.Б. Терентьева, С.С. Чурановой. — М. : Химия, 1979. — 829 с.

16. Ефремов, А.А. Получение левулиновой кислоты из лигноцеллюлозного сырья в присутствии катализаторов кислотного типа / А.А. Ефремов, Г.Г. Первышина // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С. 61–75.

17. Ефремов, А.А. Получение левулиновой кислоты из отходов растительного сырья древесного происхождения / А.А. Ефремов, Г.Г. Первышина, Б.Н. Кузнецов // Химия растительного сырья 1. – 1997. – №2. – С. 23–27.

18. David, R. CRC Handbook of Chemistry and Physics / R. David; editor-in-chief W.M. Haynes, Ph.D. — 97-th Edition. — CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, 2017. — 2643 p.

19. Timokhin, B.V. Levulinic acid synthesis / B.V. Timokhin, V.A. Baransky, G.D. Eliseeva // Russian Chemical Reviews. – 1999. – Vol. 68. – Numb. 1. – P. 73–84.

20. Mulder, G.J. Untersuchungen über die Humussubstanzen / G.J. Mulder // Journal Für Praktische Chemie. – 1840. – Vol. 21. – Iss. 1. – P. 203–240.

21. Grote, A.F.V. Untersuchungen über Kohlenhydrate. I. Ueber die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Säure (Levulinsäure) / A.F.V. Grote, B. Tollens // Justus Liebig’s Annalen Der Chemie. – 1875. – Vol. 175. – Iss. 1–2. – P. 181–204.

22. Leonard, R.H. Levulinic acid as a basic chemical raw material / R.H. Leonard // Industrial & Engineering Chemistry. – 1956. – Vol. 48. – Iss. 8. – P. 1330–1341.

23. Dahlmann, J. Notiz über die Darstellung von Lävulinsäure / J. Dahlmann // Chemische Berichte. – 1968. – Vol. 101. – Iss. 12. – P. 4251–4253.

24. German patent 2,125,162 to Labofina S.A. / Selective oxidation of ketones / J.M. Vaerman, J.N.M. Bertrand. 1972.

25. Schraufnagel, R.A. Levulinic acid from sucrose using acidic ion-exchange resins / R.A. Schraufnagel, H.F. Rase // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1975. – Vol. 14. – Iss. 1. – P. 40–44.

26. Kitano, M. Levulinic acid, a new chemical raw material – its chemistry and use / M. Kitano, F. Tanimoto, M. Okabayashi // Chemical Economy and Engineering Review. – 1975. – Vol. 7. – P. 25–29.

27. Ghorpade, V.M. Industrial applications for levulinic acid / V.M. Ghorpade, M.A. Hanna; eds. G.M. Campbell, C. Webb, S.L. McKee // Cereals Novel Uses and Processes. – New York : Plenum Press, 1997. – Vol. 7. – P. 49–55.

28. Пат. WO 89/10362 World Patent, C07D 307/48, 307/50 / Lignocellulose degradation / S.W. Fitzpatrick ; патентообладатель Biofine Incorporated. – № PCT/US89/01762; заявл. 26.04.1989, опубл. 02.11.1989.

29. Пат. WO 96/40609 World Patent, C07C 51/00, C07D 307/48, 307/50 / Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materials / S.W. Fitzpatrick ; патентообладатель Biofine Incorporated. – № PCT/US96/07231; заявл. 17.05.1996, опубл. 19.12.1996.

30. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products / J.J. Bozell [et al.] // Resources, Conservation and Recycling. – 2000. – Vol. 28. – Iss. 3–4. – P. 227–239.

31. A Remarkable Effect of Aluminum on the Novel and Efficient Aqueous-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid into γ-Valerolactone Using Water-Soluble Platinum Catalysts Modified with Nitrogen-Containing Ligands / K. Krommyda [et al.] // Catalysis Letters. – 2019. – Vol. 149. – Iss. 5. – P. 1250–1265.

32. Rackemann, D.W. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid / D.W. Rackemann, W.O. Doherty // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. – 2011. – Vol. 5. – Iss. 2. – P. 198–214.

33. Первышина, Г.Г. Влияние температуры и продолжительности термокаталитического процесса на выход левулиновой кислоты из целлюлозы и древесины осины в присутствии серной кислоты / Г.Г. Первышина, А.А. Ефремов, Б.Н. Кузнецов // Химия растительного сырья. – 1998. – №1. – С. 11–14.

34. Mukherjee, A. Review: sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities / A. Mukherjee, M.-J. Dumont, V. Raghavan // Biomass and Bioenergy. – 2015. – Vol. 72. – P. 143–183.

35. Al-Shaal, M.G. Exploring the ruthenium catalysed synthesis of γ-valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions / M.G. Al-Shaal, W.R.H. Wright, R. Palkovits // Green Chemistry. – 2012. – Vol. 14. – Iss. 5. – P. 1260–1263.

36. A sustainable process for the production of γ-valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid / A.M.R. Galletti, C. Antonetti, V. De Luise, M. Martinelli // Green Chemistry. – 2012. – Vol. 14. – Iss. 3. – P. 688–694.

37. Thiol-promoted catalytic synthesis of diphenolic acid with sulfonated hyperbranched poly(arylene oxindole)s / S. Van de Vyver [et al.] // Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48. – Iss. 29. – P. 3497–3499.

38. Fuentes, L.M. A facile synthesis of 4-oxo carboxylic acids from γ-butyrolactone / L.M. Fuentes, G.L. Larson // Tetrahedron Letters. – 1982. – Vol. 23. – Iss. 3. – P. 271–274.

39. Пат. US 4,612,391 U.S. Patent, C07C 59/76, 562/577 / Preparation of oxycarboxylic acids / W.B. Edwards; патентообладатель Philip Morris Incorporated. – № US06/189,417 ; заявл. 22.09.1980, опубл. 16.09.1986.

40. Csende, F. Some alternative synthetic routes to gamma-and delta-oxo acid derivatives / F. Csende // Acta Chimica Slovenica. – 2002. – Vol. 49. – Iss. 4. – P. 663–676.

41. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fuels: Process development and technoeconomic evaluation / S. Murat Sen [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2012. – Vol. 67. – Iss. 1. – P. 57–67.

42. Hayes, D.J. The biofine process–production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks / D.J. Hayes, S. Fitzpatrick, M.H.B. Hayes, J.R.H. Ross // Biorefineries-industrial processes and products. – Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. – Vol. 1. – P. 139–164.

43. Пат. US 2014/0128634 U.S. Patent, C07C 51/00, 562/577 / Process to prepare levulinic acid / B.D. Mullen [et al.] ; патентообладатель Segetis Inc. – № US13/831,317 ; заявл. 14.03.2013, опубл. 08.05.2014.

44. Пат. US 2014/0316161 U.S. Patent, C07C 51/00, 562/577 / Process to prepare levulinic acid / B.D. Mullen [et al.] ; патентообладатель Segetis Inc. – № US14/359,124 ; заявл. 21.11.2012, опубл. 23.10.2014.

45. Пат. US 2015/0291499 U.S. Patent, C07C 51/00 / Process to prepare levulinic acid / B.D. Mullen [et al.] ; патентообладатель Segetis Inc. – № US14/748,278 ; заявл. 24.06.2015, опубл. 15.10.2015.

46. Пат. US 2016/0122278 U.S. Patent, C07C 67/08, BO1D 15/36, C07C 51/48, C07C 59/185, C07C 67/56, C07C 67/54 / Process to prepare levulinic acid / V. Badarinarayana [et al.] ; патентообладатель Segetis Inc. – № PCT/US2O14/038876 ; заявл. 11.11.2015, опубл. 05.05.2016.

47. Пат. WO 2014/037560 World Patent, C07C 51/00, BO1D 11/04, C07C 307/50, C07C 309/30, BO1D 61/36, C07C 59/185, C07C 53/08, C07C 53/02 / Process for the separation of levulinic acid from biomass / H.D. Hoving [et al.] ; патентообладатель DSM IP Assets B.V. – № PCT/EP2013/068595 ; заявл. 09.09.2013, опубл. 13.03.2014.

48. Пат. US 2015/0299087 U.S. Patent, C07C 51/47, C07C 59/185, BO1D 3/40, C07C 51/48 / Process for the isolation of levulinic acid and formic acid / R.F.M.J. Parton ; патентообладатель DSM IP Assets B.V. – № PCT/EP2013/075961 ; заявл. 29.05.2015, опубл. 22.10.2015.

49. Reactive extraction of levulinate esters and conversion to γ-valerolactone for production of liquid fuels / E.I. Gürbüz [et al.] // ChemSusChem. – 2011. – Vol. 4. – Iss. 3. – P. 357–361.

50. Serrano, D. Conversion of cellulose and hemicellulose into platform molecules: Chemical routes / D. Serrano, J.M. Coronado, J.M. Melero; Aresta Michele [et al.] (eds.) // Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels. – Berlin : De Gruyter, 2012. – Vol. 6. – P. 123–141.

51. Alonso, D.M. Catalytic conversion of biomass to biofuels / D.M. Alonso, J.Q Bond, J.A. Dumesic // Green Chemistry. – 2010. – Vol. 12 – Iss. 9. – P. 1493–1513.

52. Nanostructured Nickel/Silica Catalysts for Continuous Flow Conversion of Levulinic Acid to γ-Valerolactone / B. Mallesham [et al.] // ACS Omega. – 2018. – Vol. 3. – Iss. 12. – P. 16839–16849.

53. Highly Efficient Transfer Hydrogenation of Levulinate Esters to γ-Valerolactone over Basic Zirconium Carbonate / F. Li [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57. – Iss. 31. – P. 10126–10136.

54. Gamma-valerolactone-based solvents / D. Fegyverneki, L. Orha, G. Láng, I.T. Horváth // Tetrahedron. – 2010. – Vol. 66. – Iss. 5. – P. 1078–1081.

55. γ-Valerolactone – a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals / I.T. Horváth [et al.] // Green Chemistry. – 2008. – Vol. 10. – Iss. 2. – P. 238–242.

56. Alonso, D.M. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass / D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic // Green Chemistry. – 2013. – Vol. 15. – Iss. 3. – P. 584–595.

57. Palkovits, R. Pentenoic Acid Pathways for Cellulosic Biofuels / R. Palkovits // Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – Vol. 49. – Iss. 26. – P. 4336–4338.

58. Serrano-Ruiz, J.C. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone / J.C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J.A. Dumesic // Green Chemistry. – 2010. – Vol. 12. – Iss. 4. – P. 574–577.

59. Ortiz-Cervantes, C. Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid into γ-Valerolactone Catalyzed by Palladium Complexes / C. Ortiz-Cervantes, M. Flores-Alamo, J.J. García // ACS Catalysis. – 2015. – Vol. 5. – Iss. 3. – P. 1424–1431.

60. Efficient Iridium Catalysts for Base-Free Hydrogenation of Levulinic Acid / S. Wang [et al.] // Organometallics. – 2017. – Vol. 36. – Iss. 16. – P. 3152–3162.

61. Amenuvor, G. Efficient Solvent-Free Hydrogenation of Levulinic Acid to γ-Valerolactone by Pyrazolylphosphite and Pyrazolylphosphinite Ruthenium(II) Complexes / G. Amenuvor, B.C.E. Makhubela, J. Darkwa // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2016. – Vol. 4. – Iss. 11. – P. 6010–6018.

62. Amenuvor, G. Homogeneous polymetallic ruthenium(ii)^zinc(ii) complexes: robust catalysts for the efficient hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone / G. Amenuvor, J. Darkwa, B.C.E. Makhubela // Catalysis Science & Technology. – 2018. – Vol. 8. – Iss. 9. – P. 2370–2380.

63. Highly Efficient Hydrogenation of Levulinic Acid into γ-Valerolactone using an Iron Pincer Complex / Y. Yi [et al.] // ChemSusChem. – 2018. – Vol. 11. – Iss. 9. – P. 1474–1478.

64. Liguori, F. Environmentally Friendly Synthesis of γ-Valerolactone by Direct Catalytic Conversion of Renewable Sources / F. Liguori, C. Moreno-Marrodan, P. Barbaro // ACS Catalysis. – 2015. – Vol. 5. – Iss. 3. – P. 1882–1894.

65. Rational nanoparticle synthesis to determine the effects of size, support, and K dopant on Ru activity for levulinic acid hydrogenation to γ-valerolactone / S. Cao [et al.] // Journal of Catalysis. – 2015. – Vol. 326. – P. 69–81.

66. Hydrogenation of Levulinic Acid into γ-Valerolactone Over Ruthenium Catalysts Supported on Metal–Organic Frameworks in Aqueous Medium / Y. Guo, Y. Li, J. Chen., L. Chen // Catalysis Letters. – 2016. – Vol. 146. – Iss. 10. – P. 2041–2052.

67. A smart strategy to fabricate Ru nanoparticle inserted porous carbon nanofibers as highly efficient levulinic acid hydrogenation catalysts / Y. Yang [et al.] // Green Chemistry. – 2016. – Vol. 18. – Iss. 12. – P. 3558–3566.

68. Robust Ru/ZSM-5 Hydrogenation Catalyst: Insights into the Resistances to Ruthenium Aggregation and Carbon Deposition / B. Zhang [et al.] // ChemCatChem. – 2017. – Vol. 9. – Iss. 19. – P. 3646–3654.

69. Highly Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to γ-Valerolactone Over Ru/ZrO_2 Catalysts / B. Coşkuner Filiz [et al.] // Catalysis Letters. – 2017. – Vol. 147. – Iss. 7. – P. 1744–1753.

70. Gupta, S.S.R. Selective hydrogenation of levulinic acid into γ-valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst / S.S.R. Gupta, M.L. Kantam // Catalysis Today. – 2018. – Vol. 309. – P. 189–194.

71. Role of Brønsted and Lewis acid sites on Ni/TiO_2 catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid: Kinetic and mechanistic study / V.V. Kumar [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2015. – Vol. 505. – P. 217–223.

72. Vapor phase hydrogenation of aqueous levulinic acid over hydroxyapatite supported metal (M = Pd, Pt, Ru, Cu, Ni) catalysts / M. Sudhakar [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol. 180. – P. 113–120.

73. Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ-valerolactone over copper catalysts supported on ZrO_2 / P. Balla, V. Perupogu, P.K. Vanama, V.C. Komandur // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2016. – Vol. 91. – Iss. 3. – P. 769–776.

74. ZrO_2/SBA-15 as an efficient catalyst for the production of γ-valerolactone from biomass-derived levulinic acid in the vapour phase at atmospheric pressure / S.S. Enumula [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – Iss. 24. – P. 20230–20239.

75. Formic acid assisted hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over ordered mesoporous Cu/Fe_2O_3 catalyst prepared by hard template method / M. Ashokraju [et al.] // Journal of Chemical Sciences. – 2018. – Vol. 130. – Iss. 2. – Art. 16.

76. Lomate, S. Vapor Phase Catalytic Transfer Hydrogenation (CTH) of Levulinic Acid to γ-Valerolactone Over Copper Supported Catalysts Using Formic Acid as Hydrogen Source / S. Lomate, A. Sultana, T. Fujitani // Catalysis Letters. – 2018. – Vol. 148. – Iss. 1. – P. 348–358.

77. Selective hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over a Ru/Mg–LaO catalyst / V. Swarna Jaya, M. Sudhakar, S. Naveen Kumar, A. Venugopal // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – Iss. 12. – P. 9044–9049.

78. Patil, N.M. Greener, Recyclable, and Reusable Ruthenium(III) Chloride/Polyethylene Glycol/Water System for the Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid to γ-Valerolactone / N.M. Patil, B.M. Bhanage // ChemCatChem. – 2016. – Vol. 8. – Iss. 22. – P. 3458–3462.

79. Conversion of Levulinic Acid to γ-Valerolactone over Few-Layer Graphene-Supported Ruthenium Catalysts / C. Xiao [et al.] // ACS Catalysis. – 2016. – Vol. 6. – Iss. 2. – P. 593–599.

80. New Insights in the Development of Carbon Supported Ruthenium Catalysts for Hydrogenation of Levulinic Acid / W. Song [et al.] // Current Catalysis. – 2018. – Vol. 7. – Numb. 2. – P. 129–137.

81. Hydrogenation of levulinic acid into gamma-valerolactone over in situ reduced CuAg bimetallic catalyst: Strategy and mechanism of preventing Cu leaching / L. Zhang [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Vol. 232. – P. 1–10.

82. Lomate, S. Effect of SiO_2 support properties on the performance of Cu–SiO_2 catalysts for the hydrogenation of levulinic acid to gamma valerolactone using formic acid as a hydrogen source / S. Lomate, A. Sultana, T. Fujitani // Catalysis Science & Technology. – 2017. – Vol. 7. – Iss. 14. – P. 3073–3083.

83. Ru/ZrO_2 Catalysts for Transfer Hydrogenation of Levulinic Acid with Formic Acid/Formate Mixtures: Importance of Support Stability / Y. Gao [et al.] // ChemistrySelect. – 2018. – Vol. 3. – Iss. 5. – P. 1343–1351.

84. Synthesis of γ-Valerolactone from Levulinic Acid and Formic Acid over Mg-Al Hydrotalcite Like Compound / S. Hussain [et al.] // ChemistrySelect. – 2018. – Vol. 3. – Iss. 22. – P. 6186–6194.

85. Production of γ-valerolactone from levulinic acid over a Ru/C catalyst using formic acid as the sole hydrogen source / J. Feng [et al.] // Science of The Total Environment. – 2018. – Vol. 633. – P. 426–432.

86. Supported gold–nickel nano-alloy as a highly efficient catalyst in levulinic acid hydrogenation with formic acid as an internal hydrogen source / A.M. Ruppert [et al.] // Catalysis Science & Technology. – 2018. – Vol. 8. – Iss. 17. – P. 4318–4331.

87. Highly efficient conversion of biomass-derived levulinic acid into γ-valerolactone over Ni/MgO catalyst / J. Lv [et al.] // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – Iss. 88. – P. 72037–72045.

88. Transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ-valerolactone over supported Ni catalysts / A.M. Hengne [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – Iss. 64. – P. 59753–59761.

89. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and its esters to γ-valerolactone over ZrO_2 catalyst supported on SBA-15 silica / Y. Kuwahara [et al.] // Catalysis Today. – 2017. – Vol. 281. – Pt. 3. – P. 418–428.

90. Catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over a bifunctional tin catalyst / S. Xu., D. Yu., T. Ye, P. Tian // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – Iss. 2. – P. 1026–1031.

91. Kuwahara, Y. Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid and Its Esters to γ-Valerolactone over Sulfonic Acid-Functionalized UiO-66 / Y. Kuwahara, H. Kango, H. Yamashita // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 5. – Iss. 1. – P. 1141–1152.

92. Improved catalytic activity and stability for hydrogenation of levulinic acid by Ru/N-doped hierarchically porous carbon / Z. Wei [et al.] // Molecular Catalysis. – 2018. – Vol. 448. – P. 100–107.

93. Gundekari, S. *In situ* generated Ni(0)@boehmite from NiAl-LDH: An efficient catalyst for selective hydrogenation of biomass derived levulinic acid to γ-valerolactone / S. Gundekari, K. Srinivasan // Catalysis Communications. – 2017. – Vol. 102. – P. 40–43.

94. UiO-66 derived Ru/ZrO_2@C as a highly stable catalyst for hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone / W. Cao [et al.] // Green Chemistry. – 2017. – Vol. 19. – Iss. 9. – P. 2201–2211.

95. A Sol–Gel Ruthenium–Niobium–Silicon Mixed-Oxide Bifunctional Catalyst for the Hydrogenation of Levulinic Acid in the Aqueous Phase / L. Minieri [et al.] // ChemCatChem. – 2017. – Vol. 9. – Iss. 8. – P. 1476–1486.

96. Vu, H.-T. Silylated Zeolites With Enhanced Hydrothermal Stability for the Aqueous-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid to γ-Valerolactone / H.-T. Vu, F.M Harth, N. Wilde // Frontiers in Chemistry. – 2018. – Vol. 6. – Art. 143.

97. Aqueous phase hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone on supported Ru catalysts prepared by microwave-assisted thermolytic method / C. Li, X. Ni, X. Di, C. Liang // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2018. – Vol. 46. – Iss. 2. – P. 161–170.

98. Gundekari, S. Screening of Solvents, Hydrogen Source, and Investigation of Reaction Mechanism for the Hydrocyclisation of Levulinic Acid to γ-Valerolactone Using Ni/SiO_2–Al_2O_3 Catalyst / S. Gundekari, K. Srinivasan // Catalysis Letters. – 2019. – Vol. 149. – Iss. 1. – P. 215–227.

99. Steering the Ester and γ-Valerolactone Selectivities in Levulinic Acid Hydrogenation / G.B. Kasar, N.S. Date, P.N. Bhosale, C.V. Rode // Energy & Fuels. – 2018. – Vol. 32. – Iss. 6. – P. 6887–6900.

100. Graphene-Based Metal/Acid Bifunctional Catalyst for the Conversion of Levulinic Acid to γ-Valerolactone / Y. Wang [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 5. – Iss. 2. – P. 1538–1548.

101. Efficient aqueous hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over a highly active and stable ruthenium catalyst / J. Tan [et al.] // Catalysis Science & Technology. – 2016. – Vol. 6. – Iss. 5. – P. 1469–1475.

102. Graphene-Modified Ru Nanocatalyst for Low-Temperature Hydrogenation of Carbonyl Groups / J. Tan [et al.] // ACS Catalysis. – 2015. – Vol. 5. – Iss. 12. – P. 7379–7384.

103. Interfacial acidity in ligand-modified ruthenium nanoparticles boosts the hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone / D. Albani [et al.] // Green Chemistry. – 2017. – Vol. 19. – Iss. 10. – P. 2361–2370.

104. An Efficient and Reusable Embedded Ru Catalyst for the Hydrogenolysis of Levulinic Acid to γ-Valerolactone / Z. Wei [et al.] // ChemSusChem. – 2017. – Vol. 10. – Iss. 8. – P. 1720–1732.

105. Effect of Au on Pd supported over HMS and Ti doped HMS as catalysts for the hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone / M.L. Testa [et al.] // Catalysis Today. – 2015. – Vol. 257. – Pt. 2. – P. 291–296.

106. Nemanashi, M. Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ-valerolactone catalyzed by mesoporous supported dendrimer-derived Ru and Pt catalysts: An alternative method for the production of renewable biofuels / M. Nemanashi, J.-H. Noh, R. Meijboom // Applied Catalysis A: General. – 2018. – Vol. 550. – P. 77–89.

107. The Promoting Effect of Ce on the Performance of Au/$Ce_xZr_{1-x}O_2$ for γ-Valerolactone Production from Biomass-Based Levulinic Acid and Formic Acid / X. Li [et al.] // Catalysts. – 2018. – Vol. 8. – Iss. 6. – Art. 241.

108. Mustafin, K. Continuous gas phase catalytic transformation of levulinic acid to γ-valerolactone over supported Au catalysts / K. Mustafin, F. Cárdenas-Lizana, M.A. Keane // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2017. – Vol. 92. – Iss. 9. – P. 2221–2228.

109. Hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone in dioxane over mixed MgO–Al_2O_3 supported Ni catalyst / K. Jiang [et al.] // Catalysis Today. – 2016. – Vol. 274. – P. 55–59.

110. Fu, J. Hydrogenation of Levulinic Acid over Nickel Catalysts Supported on Aluminum Oxide to Prepare γ-Valerolactone / J. Fu, D. Sheng, X. Lu // Catalysts. – 2016. – Vol. 6. – Iss. 1. – Art. 6.

111. Hydrogenation of levulinic acid with and without external hydrogen over Ni/SBA-15 catalyst / M. Varkolu [et al.] // Applied Petrochemical Research. – 2018. – Vol. 8. – Iss. 3. – P. 153–162.

112. Synthesis of γ-valerolactone by hydrogenation of levulinic acid over supported nickel catalysts / K. Hengst [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2015. – Vol. 502. – P. 18–26.

113. Supported copper catalysts for highly efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and γ-valerolactone / Q. Xu [et al.] // Green Chemistry. – 2016. – Vol. 18. – Iss. 5. – P. 1287–1294.

114. Hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over copper catalysts supported on γ-Al_2O_3 / B. Putrakumar, N. Nagaraju, V.P. Kumar, K.V.R. Chary // Catalysis Today. – 2015. – Vol. 250. – P. 209–217.

115. Nickel-promoted copper–silica nanocomposite catalysts for hydrogenation of levulinic acid to lactones using formic acid as a hydrogen feeder / P.P. Upare [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2015. – Vol. 491. – P. 127–135.

116. Magnetic Co/Al_2O_3 catalyst derived from hydrotalcite for hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone / X. Long [et al.] // Chinese Journal of Catalysis. – 2015. – Vol. 36. – Iss. 9. – P. 1512–1518.

117. Unraveling the structural properties and reactivity trends of Cu–Ni bimetallic nanoalloy catalysts for biomass-derived levulinic acid hydrogenation / S. Pendem [et al.] // Sustainable Energy & Fuels. – 2018. – Vol. 2. – Iss. 7. – P. 1516–1529.

118. Heterostructured Ni/NiO composite as a robust catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone / S. Song [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Vol. 217. – P. 115–124.

119. Facile conversion of levulinic acid to γ-valerolactone using a high surface area magnetically separable Ni/NiO catalyst / H. Singh [et al.] // Sustainable Energy & Fuels. – 2018. – Vol. 2. – Iss. 8. – P. 1699–1706.

120. Effective Upgrade of Levulinic Acid into γ-Valerolactone over an Inexpensive and Magnetic Catalyst Derived from Hydrotalcite Precursor / J. Zhang, J. Chen, Y. Guo, L. Chen // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2015. – Vol. 3. – Iss. 8. – P. 1708–1714.

121. Integrated conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass / D.M. Alonso [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2013. – Vol. 6. – Iss. 1. – P. 76–80.

122. Production of γ-valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply / X. Tang [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Vol. 40. – P. 608–620.

123. Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives / S. Choi, C.W. Song, J.H. Shin, S.Y. Lee // Metabolic Engineering. – 2015. – Vol. 28. – P. 223–239.

124. Prat, D. A survey of solvent selection guides / D. Prat, J. Hayler, A. Wells // Green Chemistry. – 2014. – Vol. 16. – Iss. 10. – P. 4546–4551.

125. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources / R.-J. Van Putten [et al.] // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113. – Iss. 3. – P. 1499–1597.

126. Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: a joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone / C. Michel [et al.] // Chemical Communications. – 2014. – Vol. 50. – Iss. 83. – P. 12450–12453.

127. De Vries, J.G. Twenty-Five Years of Homogeneous Catalysis for the Production of Bulk and Fine Chemicals: A Personal Account / J.G. De Vries // Topics in Catalysis. – 2014. – Vol. 57. – Iss. 17–20. – P. 1306–1317.

128. ZrO_2 Is Preferred over TiO_2 as Support for the Ru-Catalyzed Hydrogenation of Levulinic Acid to γ-Valerolactone / J. Ftouni [et al.] // ACS Catalysis. – 2016. – Vol. 6. – Iss. 8. – P. 5462–5472.

129. Selective hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone using *in situ* generated ruthenium nanoparticles derived from Ru–NHC complexes / B.Y. Tay [et al.] // Dalton Transactions. – 2016. – Vol. 45. – Iss. 8. – P. 3558–3563.

130. Wright, W.R.H. Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to γ-valerolactone / W.R.H. Wright, R. Palkovits // ChemSusChem. – 2012. – Vol. 5. – Iss. 9. – P. 1657–1667.

131. Formic acid: A versatile renewable reagent for green and sustainable chemical synthesis / X. Liu, S. Li, Y. Liu, Y. Cao // Chinese Journal of Catalysis. – 2015. – Vol. 36. – Iss. 9. – P. 1461–1475.

132. Wu, X. Asymmetric Transfer Hydrogenation in Water with Platinum Group Metal Catalysts / X. Wu, C. Wang, J. Xiao // Platinum Metals Review. – 2010. – Vol. 54. – Numb. 1. – P. 3–19.

133. Varying the ratio of formic acid to triethylamine impacts on asymmetric transfer hydrogenation of ketones / X. Zhou, X. Wu, B. Yang, J. Xiao // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2012. – Vol. 357. – P. 133–140.

134. Catalytic transfer hydrogenation of levulinate ester into γ-valerolactone over ternary $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst / C. Zhang [et al.] // Journal of Energy Chemistry. – 2019. – Vol. 32. – P. 189–197.

135. Highly Active Catalytic Ruthenium/TiO_2 Nanomaterials for Continuous Production of γ-Valerolactone / C. Xu [et al.] // ChemSusChem. – 2018. – Vol. 11. – Iss. 15. – P. 2604–2611.

136. In Situ Catalytic Hydrogenation of Biomass-Derived Methyl Levulinate to γ-Valerolactone in Methanol / X. Tang [et al.] // ChemSusChem. – 2015. – Vol. 8. – Iss. 9. – P. 1601–1607.

137. Zirconium–cyanuric acid coordination polymer: highly efficient catalyst for conversion of levulinic acid to γ-valerolactone / Z. Xue [et al.] // Catalysis Science & Technology. – 2016. – Vol. 6. – Iss. 14. – P. 5374–5379.

138. Kuwahara, Y. Catalytic transfer hydrogenation of levulinate esters to γ-valerolactone over supported ruthenium hydroxide catalysts / Y. Kuwahara, W. Kaburagi, T. Fujitani // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4. – Iss. 86. – P. 45848–45855.

139. Microwave-assisted conversion of levulinic acid to γ-valerolactone using low-loaded supported iron oxide nanoparticles on porous silicates / A. Yepez [et al.] // Applied Sciences. – 2015. – Vol. 5. – Iss. 3. – P. 532–543.

140. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ-valerolactone over zirconium (IV) Schiff base complexes on mesoporous silica with isopropanol as hydrogen source / R. Wang [et al.] // Molecular Catalysis. – 2017. – Vol. 441. – P. 168–178.

141. Abdelrahman, O.A. Analysis of kinetics and reaction pathways in the aqueous-phase hydrogenation of levulinic acid to form γ-valerolactone over Ru/C / O.A. Abdelrahman, A. Heyden, J.Q. Bond // ACS Catalysis. – 2014. – Vol. 4. – Iss. 4. – P. 1171–1181.

142. Heterogeneous catalytic hydrogenation of biobased levulinic and succinic acids in aqueous solutions / L. Corbel-Demailly [et al.] // ChemSusChem. – 2013. – Vol. 6. – Iss. 12. – P. 2388–2395.

143. Acid-functionalized mesoporous carbon: An efficient support for ruthenium-catalyzed γ-valerolactone production / A. Villa [et al.] // ChemSusChem. – 2015. – Vol. 8. – Iss. 15. – P. 2520–2528.

144. Selective levulinic acid hydrogenation in the presence of hybrid dendrimer-based catalysts. Part I: Monometallic ruthenium catalysts / A.L. Maximov [et al.] // ChemCatChem. – 2018. – Vol. 10. – Iss. 1. – P. 222–233.

145. Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals / K. Yan, Y. Yang, J. Chai, Y. Lu // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Vol. 179. – P. 292–304.

146. Yan, Z.-P. Synthesis of γ-valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid over Ru/C catalyst / Z.-P. Yan, L. Lin, Sh. Liu // Energy & Fuels. – 2009. – Vol. 23. – Iss. 8. – P. 3853–3858.

147. Titania-Supported Catalysts for Levulinic Acid Hydrogenation: Influence of Support and its Impact on γ-Valerolactone Yield / A.M. Ruppert [et al.] // ChemSusChem. – 2015. – Vol. 8. – Iss. 9. – P. 1538–1547.

148. Patankar, S.C. Cascade engineered synthesis of γ-valerolactone, 1,4-pentanediol and 2-methyltetrahydrofuran from levulinic acid using novel Pd–Cu/ZrO_2 catalyst in water as solvent / S.C. Patankar, G.D. Yadav // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2015. – Vol. 3. – Iss. 11. – P. 2619–2630.

149. Insights into the selective hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone using supported mono- and bimetallic catalysts / M. Al-Naji [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2016. – Vol. 417. – P. 145–152.

150. Highly Efficient Vapor-Phase Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid Over Structured Nanowall-Like Nickel-Based Catalyst / W. Li, G. Fan, L. Yang, F. Li // ChemCatChem. – 2016. – Vol. 8. – Iss. 16. – P. 2724–2733.

151. Self-assembled Pd/CeO_2 catalysts by a facile redox approach for high-efficiency hydrogenation of levulinic acid into gamma-valerolactone / Y. Zhang [et al.] // Catalysis Communications. – 2017. – Vol. 93. – P. 10–14.

152. New Method for Highly Efficient Conversion of Biomass-Derived Levulinic Acid to γ-Valerolactone in Water without Precious Metal Catalysts / H. Zhong [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 5. – Iss. 8. – P. 6517–6523.

153. Molleti, J. Novel synthesis of Ru/OMS catalyst by solvent-free method: Selective hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone in aqueous medium and kinetic modeling / J. Molleti, M.S. Tiwari, G.D. Yadav // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 334. – P. 2488–2499.

154. Catalytic Hydrogenation of Levulinic Acid into Gamma-Valerolactone Over Ni/HZSM-5 Catalysts / D. Zhang [et al.] // Catalysis Surveys from Asia. – 2018. – Vol. 22. – Iss. 3. – P. 129–135.

155. Selective Hydrogenation of Levulinic Acid Using Ru/C Catalysts Prepared by Sol-Immobilisation / D.R. Jones [et al.] // Topics in Catalysis. – 2018. – Vol. 61. – Iss. 9–11. – P. 833–843.

156. Jain, A.B. Kinetics of the ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone in aqueous solutions / A.B. Jain, P.D. Vaidya // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 94. – Iss. 12. – P. 2364–2372.

157. Kinetic modeling of levulinic acid hydrogenation to γ-valerolactone in water using a carbon supported Ru catalyst / A.S. Piskun [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2016. – Vol. 525. – P. 158–167.

158. Theoretical Investigation of the Hydrodeoxygenation of Levulinic Acid to γ-Valerolactone over Ru(0001) / O. Mamun [et al.] // ACS Catalysis. – 2016. – Vol. 7. – Iss. 1. – P. 215–228.

159. Over, H. Surface Chemistry of Ruthenium Dioxide in Heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis: From Fundamental to Applied Research / H. Over // Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 112. – Iss. 6. – P. 3356–3426.

160. Автократова, Т.Д. Аналитическая химия рутения / Т.Д. Автократова. — М. : Изд-во. АН СССР, 1962. — 265 с.

161. Химия рутения / О.Е. Звягинцев [и др.]; под общ. ред. О.Е. Звягинцева. — М. : Наука, 1965. — 302 с.

162. Каталитические свойства веществ. Справочник / под общ. ред. В.А. Ройтера. — Киев : Наукова думка, 1968. — 1464 с.

163. Раевская, М.В. Физикохимия рутения и его сплавов / М.В. Раевская, Е.М. Соколовская. — М. : Изд-во Московского университета, 1979. — 230 с.

164. Novel aqueous-phase hydrogenation reaction of the key biorefinery platform chemical levulinic acid into γ-valerolactone employing highly active, selective and stable water-soluble ruthenium catalysts modified with nitrogen-containing ligands / C. Moustani [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Vol. 238. – P. 82–92.

165. Michel, C. Why Is Ruthenium an Efficient Catalyst for the Aqueous-Phase Hydrogenation of Biosourced Carbonyl Compounds / C. Michel, P. Gallezot // ACS Catalysis. – 2015. – Vol. 5. – Iss. 7. – P. 4130–4132.

166. Металловедение платиновых металлов / Е.М Савицкий, В.П. Полякова, Н.В. Горина, Н.П. Рошан. — М. : Металлургия, 1975. — 424 с.

167. Ливингстон, С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / С. Ливингстон; под ред. Р.Н. Щелокова. — М. : Мир, 1978. — 366 с.

168. Rössler, M. Scanning Tunneling Microscopy of the RuO_2(110) Surface at Ambient Oxygen Pressure / M. Rössler, S. Günther, J. Wintterlin // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – Iss. 5. – P. 2242–2250.

169. Unusual Process of Water Formation on RuO_2(110) by Hydrogen Exposure at Room Temperature / M. Knapp [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – Iss. 29. – P. 14007–14010.

170. Heras-Domingo, J. Interaction Between Ruthenium Oxide Surfaces and Water Molecules. Effect of Surface Morphology and Water Coverage / J. Heras-Domingo, M. Sodupe, X. Solans-Monfort // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – Iss. 13. – P. 7786–7798.

171. Structure of Hydrous Ruthenium Oxides: Implications for Charge Storage / D.A. McKeown [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – Vol. 103. – Iss. 23. – P. 4825–4832.

172. Dimerization Induced Deprotonation of Water on RuO_2 (110) / R. Mu [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2014. – Vol. 5. – Iss. 19. – P. 3445–3450.

173. Surface Orientation Dependent Water Dissociation on Rutile Ruthenium Dioxide / R.R. Rao [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122. – Iss. 31. – P. 17802–17811.

174. Formation of metastable, heterolytic H-pairs on the RuO_2(110) surface / Y. Wei [et al.] // Surface Science. – 2014. – Vol. 619. – P. L1–L5.

175. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов / О.В. Крылов. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. — 679 с.

176. Deprotonated Water Dimers: The Building Blocks of Segmented Water Chains on Rutile RuO_2(110) / R. Mu [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – Iss. 41. – P. 23552–23558.

177. Jacobi, K. Interaction of Hydrogen with RuO_2(110) Surfaces: Activity Differences between Various Oxygen Species / K. Jacobi, Y. Wang, G. Ertl // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – Iss. 12. – P. 6115–6122.

178. Hydrogen Transfer Reaction on the Surface of an Oxide Catalyst / M. Knapp, D. Crihan, A.P. Seitsonen, H. Over // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – Vol. 127. – Iss. 10. – P. 3236–3237.

179. Wendt, S. Catalytic activity of RuO_2(110) in the oxidation of CO / S. Wendt, A.P. Seitsonen, H. Over // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 85. – Iss. 2–4. – P. 167–175.

180. Lobo, A. Interaction of H_2O with the RuO_2(110) Surface Studied by HREELS and TDS / A. Lobo, H. Conrad // Surface Science. – 2003. – Vol. 523. – Iss. 3. – P. 279–286.

181. Sun, Q. Hydrogen adsorption on RuO_2(110): Density-functional calculations / Q. Sun, K. Reuter, M. Scheffler // Physical Review B. – 2004. – Vol. 70. – Iss. 23. – 235402. – P. 1–12.

182. Complex interaction of hydrogen with the RuO_2(110) surface / M. Knapp [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – Iss. 14. – P. 5363–5373.

183. Hydrogen adsorption and reaction on RuO_2(110) / A. Dahal, R. Mu, I. Lyubinetsky, Z. Dohnálek // Surface Science. – 2018. – Vol. 677. – P. 264–270.

184. Jenness, G.R. DFT Study of the Conversion of Furfuryl Alcohol to 2-Methylfuran on RuO_2 (110) / G.R. Jenness, D.G. Vlachos // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – Iss. 11. – P. 5938–5945.

185. Adsorption and (photo-) electrochemical splitting of water on rutile ruthenium dioxide / J. Wirth, S. Monturet, T. Klamroth, P. Saalfrank // EPL (Europhysics Letters). – 2011. – Vol. 93. – Numb. 6. – 68001.

186. Cobalt Nanoparticle Formation in the Pores of Hyper-Cross-Linked Polystyrene: Control of Nanoparticle Growth and Morphology / S.N. Sidorov [et al.] // Chemistry of Materials. – 1999. – Vol. 11. – Iss. 11. – P. 3210–3215.

187. Tsyurupa, M.P. The study of macronet isoporous styrene polymers by gel permeation chromatography / M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1980. – Vol. 18. – Iss. 4. – P. 1399–1406.

188. Davankov, V.A. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene – the first representative of a new class of polymer networks / V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa // Reactive Polymers. – 1990. – Vol. 13. – Iss. 1–2. – P. 27–42.

189. Бронштейн, Л.М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц / Л.М. Бронштейн, С.Н. Сидоров, П.М. Валецкий // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – №5. – С. 542–558.

190. Наноразмерные катализаторы в тонком органическом синтезе – основа для разработки инновационных технологий в фармацевтической отрасли / П.М. Валецкий [и др.] // Российские Нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 9–10. – С. 94–108.

191. Матвеева, В.Г. Новые каталитические системы в реакциях селективного гидрирования и окисления кислородсодержащих органических соединений: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Матвеева Валентина Геннадьевна. — М., 2001. — 381 с.

192. Пастухов, А.В. Физико-химические свойства и структурная подвижность сверхсшитых полистиролов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Пастухов Александр Валерианович. — М., 2008. — 390 с.

193. Efficient polymer-based nanocatalysts with enhanced catalytic performance in wet air oxidation of phenol / E.M. Sulman [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Vol. 94. – Iss. 1–2. – P. 200–210.

194. Tsyurupa, M.P. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review / M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov // Reactive and Functional Polymers. – 2006. – Vol. 66. – Iss. 7. – P. 768–779.

195. Ферапонтов, Н.Б. Сверхсшитые полимеры — новый класс полимеров для разделения веществ / Н.Б. Ферапонтов, А.Н. Гагарин, А.Н. Груздева, Н.Л. Струсовская, Л.Р. Парбузина // Проблемы химии и химической технологии : статья Тр. VIII Региональной конф. (Воронеж, 21-22 сентября 2000 г.). – Воронеж, 2000. – С. 99–101.

196. Density Functional Theory Investigation on the Nucleation and Growth of Small Palladium Clusters on a Hyper-Cross-Linked Polystyrene Matrix / A. Prestianni, F. Ferrante, E.M. Sulman., D. Duca // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – Iss. 36. – P. 21006–21013.

197. D-Glucose Hydrogenation over Ru Nanoparticles Embedded in Mesoporous Hypercrosslinked Polystyrene / V.N. Sapunov [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 117. – Iss. 20. – P. 4073–4083.

198. Ru-Containing Polymeric Catalysts for Cellulose Conversion to Polyols / O.V. Manaenkov [et al.] // Topics in Catalysis. – 2014. – Vol. 57. – Iss. 17–20. – P. 1476–1482.

199. Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids / I. Langmuir // Journal of the American Chemical Society. – 1916. – Vol. 38. – Iss. 11. – P. 2221–2295.

200. Brunauer, S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – Vol. 60. – Iss. 2. – P. 309–319.

201. Lippens, B.C. Studies on pore systems in catalysts: V. The *t* method / B.C. Lippens, J.H. De Boer // Journal of Catalysis. – 1965. – Vol. 4. – Iss. 3. – P. 319–323.

202. Determination of microporous structure of zeolites by t-plot method – State-of-the-art / P. Hudec [et al.] // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2002. – Vol. 142. – P. 1587–1594.

203. Barrett, E.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms / E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – Vol. 73. – Iss. 1. – P. 373–380.

204. Harkins, W.D. Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid / W.D. Harkins, G. Jura // Journal of the American Chemical Society. – 1944. – Vol. 66. – Iss. 8. – P. 1366–1373.

205. Асеев, В.А. Приборы и методы исследования наноматериалов фотоники: учебное пособие / В.А. Асеев, В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров. — СПб: Изд-во Университета ИТМО, 2015. — 130 с.

206. Родзевич, А.П. Методы анализа и контроля веществ: учебное пособие / А.П. Родзевич, Е.Г. Газенаур. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. — 312 с.

207. Комиссаренков, А.А. Рентгенофлуоресцентный метод анализа: метод. указания к лабораторным работам / А.А. Комиссаренков, С.Б. Андреев. — СПб: ГОУВПО ГТУ РП, 2008. — 36 с.

208. Беккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Беккер; под ред. А.А. Пупышева, М.В. Поляковой. — М. : Техносфера, 2009. — 528 с.

209. Мазалов, Л.Н. Метод рентгеноспектрального анализа и его возможности в строительстве : мет. указания к вып. л.р. для студентов спец. 07.20.00 / Л.Н. Мазалов; НГАСУ, ИНХ СО РАН, Каф. систем качества, стандартизации и сертификации. — Новосибирск, 2002. — 31 с.

210. Белов, В.Д. История и предпосылки развития отечественных инструментальных средств рентгено-фотоэлектронной спектроскопии / В.Д. Белов, Н.В. Мамро // Научное приборостроение. – 2002. – Т. 12. – № 4. – С. 35–41.

211. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. для студ. учреждений высш. обр. : в 2 т. Т. 2. / Н.В. Алов [и др.] ; под ред. А.А. Ищенко. – 3-е изд., стер. — М. : Академия, 2014. — 416 с.

212. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. — М. : Мир, 1987. — 598 с.

213. Осьмушко, И.С. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твердых тел: теория и практика: учебное пособие / И.С. Осьмушко, В.И. Вовна, В.В. Короченцев. — Владивосток: Изд-во Дальневосточного университета, 2010. — 42 с.

214. Кузнецов, М.В. Современные методы исследования поверхности твердых тел: фотоэлектронная спектроскопия и дифракция, СТМ-микроскопия / М.В. Кузнецов. — Екатеринбург: Институт химии твердого тела УрО РАН, 2010. — 43 с.

215. Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС: учебно-методическое пособие / Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Суродин, Р.Н. Крюков. — Н. Новгород : Изд-во НГУ, 2013. — 50 с.

216. Watts, J.F. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES / J.F. Watts, J. Wolstenholme. — Chichester : Изд. John Wiley & Sons Ltd (Англия), 2003. — 226 с.

217. Wagner, C.D. Studies of the charging of insulators in ESCA / C.D. Wagner // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1980. – Vol. 18. – Iss. 3. – P. 345–349.

218. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg [Электронный ресурс] — Электрон. дан. — 2012. — Режим доступа: http://srdata.nist.gov/xps/. — Загл. с экрана.

219. Вовна, В.И. Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии / В.И. Вовна. — М. : Наука, 1991. — 247 с.

220. Власов, А.И. Электронная микроскопия: учеб. пособие / А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. — 168 с.

221. Смирнов, А.И. Просвечивающая электронная микроскопия: методические указания / А.И. Смирнов, А.А. Никулина. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. — 21 с.

222. Handbook of microscopy for nanotechnology / edited by N. Yao, Z.L. Wang. — Boston: Kluwer Academic Publishers, — 2005. — 731 p.

223. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применение [Электронный ресурс] : монография / под ред. У. Жу, Ж.Л. Уанга. — Электрон. дан. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, — 2014. — 600 с. — Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/66212. — Загл. с экрана.

224. Сильверстейн, Р. Спектрофотометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 557 с.

225. Колесник, И.В. Инфракрасная спектроскопия: метод. разработка / И.В. Колесник, Н.А. Саполетова ; МГУ, Фак-т Наук о материалах. — М. : МГУ, 2011. — 88 с.

226. Белл, Р.Дж. Введение в Фурье-спектроскопию / Р.Дж. Белл; под ред. Г.Н. Жижина. — М. : Мир, 1975. — 366 с.

227. Егоров, А.С. Инфракрасная Фурье-спектроскопия. Электронное учебно-методическое пособие / А.С. Егоров ; Нижегородский госуниверситет. — Нижний Новгород, 2012. — 40 с.

228. Тарасевич, Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье: пособие / Б.Н. Тарасевич. — М. : МГУ, 2012. — 22 с.

229. Стайлз, Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Э.Б. Стайлз; под ред. А.А. Слинкина. — М. : Химия, 1991. — 240 с.

230. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst / S.C. Amendola [et al.] // Journal of Power Sources. – 2000. – Vol. 85. – Iss. 2. – P. 186–189.

231. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) / J. Rouquerol [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 1994. – Vol. 66. – Iss. 8. – P. 1739–1758.

232. Cellulose hydrolytic hydrogenation in subcritical water with the use of the new type of the catalysts / V.G. Matveeva [et al.] // WSEAS Transactions on Biology and Biomedicine. – 2015. – Vol. 12. – Art. #8. – P. 51–61.

233. Exploring nanoparticle porosity using nano-impacts: platinum nanoparticle aggregates / X. Jiao [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Vol. 19. – Iss. 1. – P. 64–68.

234. Wagner, C.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / C.D. Wagner., W.M. Rigs, L.E. Davis ; edited by J.F. Moulder and G.E. Muilenberg. — Eden Prairie, Minnesota, USA : Perkin-Elmer Corporation. — 1979. — 190 p.

235. An X-ray photoelectron spectroscopy study of hydrous ruthenium oxide powders with various water contents for supercapacitors / A. Foelske, O. Barbieri, M. Hahn, R. Kötz // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2006. – Vol. 9. – Iss. 6. – P. A268–A272.

236. Kinetics of reduction of a RuO_2(110) film on Ru(0001) by H_2 / D. Ugur [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – Iss. 51. – P. 26822–26828.

237. The effect of water on the stability of iron oxide and iron carbide nanoparticles in hydrogen and syngas followed by in situ X-ray absorption spectroscopy / P. Thüne [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – Iss. 13. – P. 7367–7373.

238. Hydrogenation of levulinic acid using Ru-containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene / I.I. Protsenko [et al.] // Green Processing and Synthesis. – 2017. – Vol. 6. – Iss. 3. – P. 281–286.

239. Rachmady, W. Acetic acid hydrogenation over supported platinum catalysts / W. Rachmady, M.A. Vannice // Journal of Catalysis. – 2000. – Vol. 192. – Iss. 2. – P. 322–334.

240. Tike, M.A. Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Iso-valeraldehyde to Iso-amyl Alcohol Over A Ru/Al_2O_3 Catalyst / M.A Tike, V.V. Mahajani // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2006. – Vol. 84. – Iss. 4. – P. 452–458.

241. Datsevich, L.B. Multiphase fixed-bed technologies: Comparative analysis of industrial processes (experience of development and industrial implementation) / L.B. Datsevich, D.A. Muhkortov // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Vol. 261. – Iss. 2. – P. 143–161.

242. Three-Phase Catalytic Hydrogenation of a Functionalized Alkyne: Mass Transfer and Kinetic Studies with in Situ Hydrogen Monitoring / A. Bruehwiler [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2008. – Vol. 47. – Iss. 18. – P. 6862–6869.

243. Zaera, F. Probing catalytic reactions at surfaces / F. Zaera // Progress in Surface Science. – 2001. – Vol. 69. – Iss. 1–3. – P. 1–98.

244. Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200 / C. Valderrama [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2007. – Vol. 67. – Iss. 12. – P. 1515–1529.

245. Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 1: Adsorption performance and PFG-NMR studies / Q. Zhu [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2016. – Vol. 306. – P. 67–76.

246. Concentrated synthesis of metal nanoparticles in water / R. Anderson [et al.] // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4. – Iss. 60. – P. 31914–31925.

247. Metal Particle Growth during Glucose Hydrogenation over Ru/SiO_2 Evaluated by X-ray Absorption Spectroscopy and Electron Microscopy / E.P. Maris, W.C. Ketchie, V. Oleshko, R.J. Davis // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – Iss. 15. – P. 7869–7876.

248. Stability in aqueous phase of ruthenium catalysts / L.C. Hoang, J.C. Menezo, C. Montassier, J. Barbier // Bulletin de la Société Chimique de France. – 1991. – Vol. 128. – P. 491–495.

249. Srivastava, S. Optimization and Reaction Kinetics Studies on Copper-Cobalt Catalyzed Liquid Phase Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran / S. Srivastava, G.C. Jadeja, J.K. Parikh // International Journal of Chemical Reactor Engineering. – 2018. – Vol. 16. – Iss. 9. – P. 1–16.