На правах рукописи

Проценко Игорь Игоревич

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

Специальность 02.00.04 – *Физическая химия*

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Тверь – 2020

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

Научный руководитель	кандидат химических наук, доцент **Никошвили Линда Жановна**
Официальные оппоненты:	**Лефедова Ольга Валентиновна** доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» профессор кафедры физической и коллоидной химии
	Портнова Светлана Валериевна кандидат химических наук ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза»
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Защита диссертации состоится «17» декабря 2020 г. в 12 ч 00 мин на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, пер. Садовый, д. 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и на сайте ТвГУ (http://dissertations.tversu.ru/).

Автореферат разослан «___»_____ 2020 г.

Ученый секретарь совета
по защите докторских и кандидатских
диссертаций Д 212.263.02,
кандидат химических наук, доцент Феофанова Мариана Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы 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.

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. 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. 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 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.

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»).

Благодарности. Автор выражает благодарность Л.М. Бронштейн (кафедра химии, Университет Индианы, США) и B.D. Stein (кафедра биологии, Университет Индианы, США) за помощь в проведении ПЭМ-исследования, а также А.С. Морозову и И.В. Бессонову (АО «Перспективные медицинские технологии», Россия) за помощь в исследованиях РЭМ/ЭДРС.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель и задачи, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, представлены данные об апробации работы на научных конференциях.

В главе 1 «Литературный обзор» проведен анализ и обобщение данных, полученных из научной и патентной литературы по теме диссертационной работы. В ней содержатся общие сведения об исходных соединениях, их получении, физико-химических свойствах и применении. Анализируются преимущества и недостатки комплексных соединений металлов и гетерогенных металлосодержащих систем, и приводится обзор их использования в гидрировании ЛК до ГВЛ. Особое внимание уделено применению Ru-содержащих гетерогенных систем как наиболее перспективных в гидрировании ЛК до ГВЛ. Описано влияние растворителя и источников водорода на протекание процесса гидрирования ЛК. Показаны возможные пути реакции жидкофазного гидрирования ЛК до ГВЛ. Излагаются общие представления о механизме и сведения о макро- и микрокинетическом моделировании процесса гидрирования ЛК до ГВЛ. Дается видение автора работы на возможность использования наночастиц диоксида рутения, стабилизированных СПС, для ускорения реакции гидрирования ЛК до ГВЛ. Обсуждаются реакционная способность и кислотно-основные свойства поверхности оксида рутения. Подробно изложен вопрос адсорбции водорода и воды на поверхности RuO_2(110). Показаны преимущества СПС как основы для создания Ru-содержащих композитов. Сделано заключение по результатам обзора литературных источников по теме диссертационной работы.

Глава 2 «Методы и методики экспериментов и анализов» содержит методику синтеза и обработки (в токе водорода, борогидридом натрия) Ru-содержащих композитов; описание оборудования и методики проведения экспериментов (показано устройство экспериментальной установки для проведения гидрирования в статических условиях под давлением, приведена методика проведения гидрирования под давлением и методика анализа жидкой фазы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)). Описано применение физико-химических методов, таких как низкотемпературная адсорбция азота, рентгенфлуоресцентный анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДРС), инфракрасная (ИК) Фурье-спектроскопия, для исследования исходной полимерной матрицы и синтезированных на ее основе композитов. Приведены характеристики использованных реактивов и материалов.

В главе 3 «Результаты экспериментов и их обсуждение» рассматриваются вопросы влияния типа полимерной матрицы, содержания рутения и способа обработки водородом на активность Ru-содержащих композитов. Представлены результаты проведенного физико-

химического исследования наиболее активной композитной системы Ru/СПС. Рассмотрено влияние условий проведения реакции гидрирования ЛК (интенсивности перемешивания, парциального давления водорода, температуры, соотношения субстрат/рутений) на активность выбранного композита Ru/СПС. Проведено сравнение активности выбранного композита Ru/СПС и коммерческого Ru/C в реакции гидрирования ЛК. Исследована стабильность выбранного композита Ru/СПС при повторном использовании в реакции гидрирования ЛК. Обсуждены результаты математической обработки кинетических данных. Аргументирован выбор макрокинетической модели, а также выдвинута гипотеза о механизме реакции гидрирования ЛК до ГВЛ с использованием композитных систем на основе полимер-стабилизированных частиц диоксида рутения.

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

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 содержанием Ru 3 и 5 масс.% (содержание Ru подтверждено данными элементного анализа).

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

$R = (N_{ЛК,X_2} - N_{ЛК,X_1}) \cdot N_{Ru}^{-1} \cdot (\tau_2 - \tau_1)^{-1}$, 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 катализатора, взятого на тестирование.

Селективность по ГВЛ во всех случаях составила 100%.

Для проверки воспроизводимости результатов каждый единичный эксперимент проводился по 3 раза.

Исследовалось влияние типа полимерной матрицы и содержания рутения на поведение Ru-содержащих композитов (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние типа СПС и содержания рутения на активность Ru-содержащих композитов (парциальное давление H_2 2 МПа; температура 100°C; начальная концентрация ЛК 0.172 моль/дм^3; масса композита Ru/СПС 0.010 г; интенсивность перемешивания 1500 об./мин)

Образец	Конверсия ЛК, % (за время реакции 120 мин)	R, мин$^{-1}$	$r_н \times 10^3$, $моль_{ЛК}/(дм^3 \cdot мин)$*
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

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

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 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.

Далее для наиболее активного образца (5%-Ru/MN100) исследовалось влияние способа обработки водородом (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние способа обработки водородом на активность композита 5%-Ru/MN100 (парциальное давление H_2 2 МПа; температура 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

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, обработанного в токе H_2.

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

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.

В ходе определения текстурных характеристик поверхности композитов методом низкотемпературной адсорбции азота были получены изотермы адсорбции–десорбции азота, из которых было рассчитано распределение удельной площади поверхности, а также объема пор в зависимости от их диаметра. Как видно из рис. 1, изотермы относятся к типу I (согласно классификации ИЮПАК), который характерен для микропористой структуры. При этом форма петли гистерезиса близка к типу H_4.

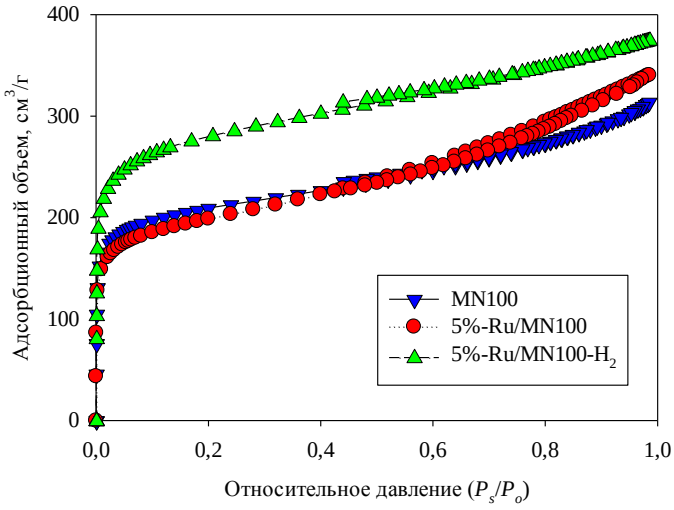

Рисунок 1 – Изотермы адсорбции–десорбции для СПС MN100, исходного композита 5%-Ru/MN100 и 5%-Ru/MN100-H_2, обработанного в токе H_2 (300°С, 2 ч)

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). После пропитки $Ru(OH)Cl_3$ удельная площадь поверхности для MN100 (модель БЭТ) незначительно уменьшилась с 724 до 691 м^2/г, 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 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°С (см. также данные ИК-спектроскопии), 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. данные ПЭМ).

В ходе рентгенофотоэлектронного исследования установлено, что поверхность образца композита 5%-Ru/MN100-H_2 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.

Проведено исследование влияния обработки в токе водорода на состав поверхности композита 5%-Ru/MN100. По результатам моделирования 3*d* подуровня Ru (рис. 2) 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) и $RuO_2 \times nH_2O$ (энергия связи фотоэлектронной полосы Ru $3d_{5/2}$ составляет 282.5 ± 0.1 эВ). При этом обработка в токе водорода (300°C, 2 ч) вызвала практически двукратное снижение содержания гидратированного диоксида рутения на поверхности.

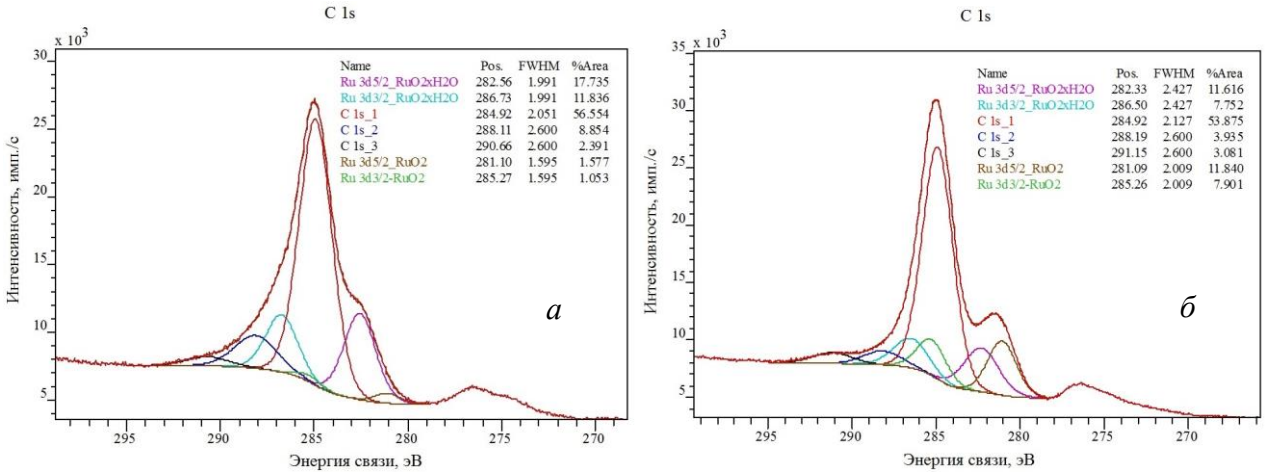

Рисунок 2 – Спектры высокого разрешения фотоэлектронных полос Ru 3*d* и C 1*s* энергетических подуровней и их модельное разложение для: (*а*) исходного образца 5%-Ru/MN100, (*б*) образца 5%-Ru/MN100, обработанного в токе H_2 (300°C, 2 ч)

Трансформация RuO_2 в металлический рутений молекулярным водородом осуществима при температурах, существенно превышающих 300°C. Однако, ввиду невозможности проведения обработки композитов Ru/MN100 при температурах выше 300°C (без риска разрушения структуры полимера), можно утверждать, что единственной активной формой рутения, катализирующей превращение ЛК в ГВЛ, является его диоксид.

Проведено исследование образца композита 5%-Ru/MN100-H_2 методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3). 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.

Проведено исследование образца композита 5%-Ru/MN100-H_2 методом растровой электронной микроскопии (рис. 4). Обнаружено, что на внешней поверхности полимерной гранулы присутствуют светлые участки, которые, предположительно, соответствуют RuO_2 (см. также данные ПЭМ). 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.

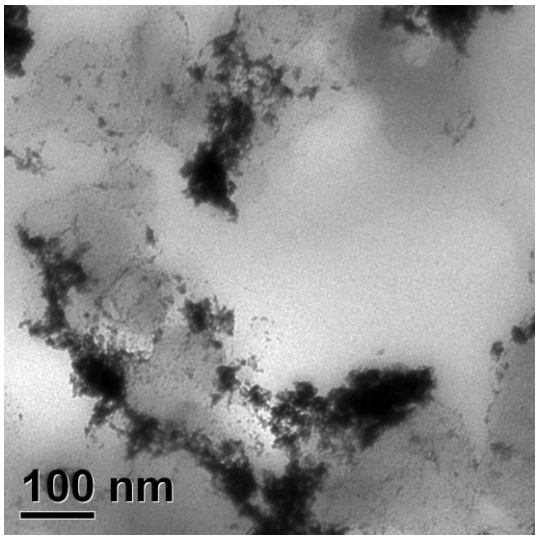

Рисунок 3 – ПЭМ-изображение образца композита 5%-Ru/MN100-H_2

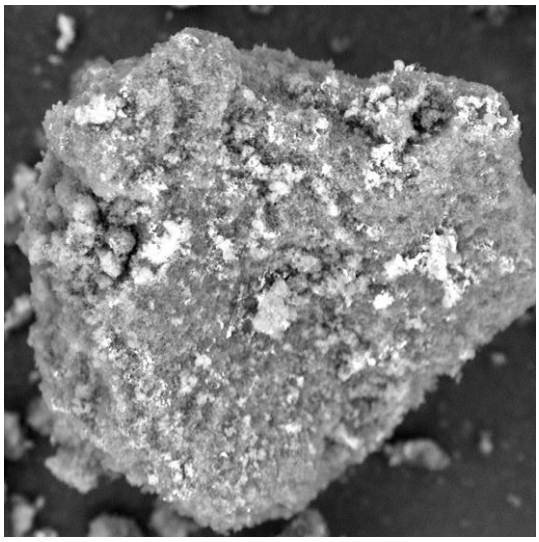

Рисунок 4 – РЭМ-изображение образца композита 5%-Ru/MN100-H_2 (шкала масштаба соответствует 20 мкм)

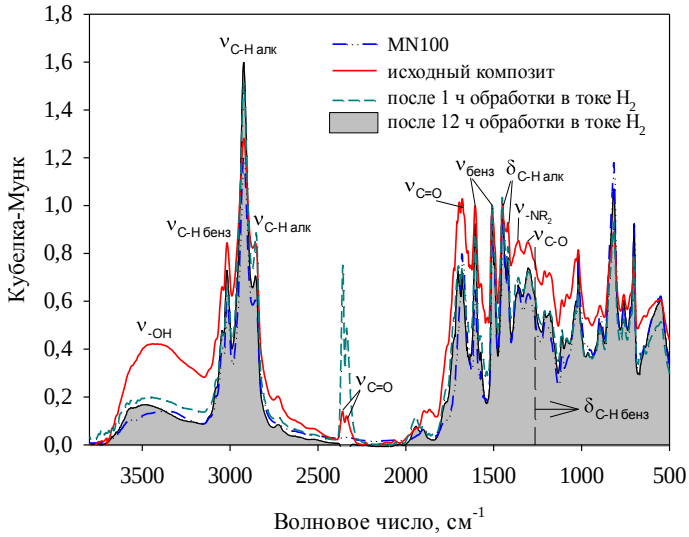

Рисунок 5 – Нормализованные ИК-спектры исходной полимерной матрицы MN100 и композита 5%-Ru/MN100 (исходного, а также обработанного в токе водорода в течение 1 ч и 12 ч)

Методом ИК-спектроскопии была проведена оценка стабильности полимерной матрицы СПС в ходе обработки выбранного композита 5%-Ru/MN100 в токе водорода при 300°C (рис. 5). 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 метиленовых мостиков, отвечающих за перекрестную сшивку полистирольных цепей. Подъем спектра в диапазоне 1400–500 см$^{-1}$, вероятно, обусловлен поглощением тетрагидрофурана, 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 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.

Влияние условий проведения реакции гидрирования ЛК 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.

Исследовалась зависимость активности образца 5%-Ru/MN100-H_2 от интенсивности перемешивания реакционной массы (перемешивание осуществлялось с использованием магнитной мешалки) 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. Для устранения влияния внешнедиффузионных ограничений на скорость реакции, дальнейшие эксперименты проводили при интенсивности перемешивания 1500 об./мин.

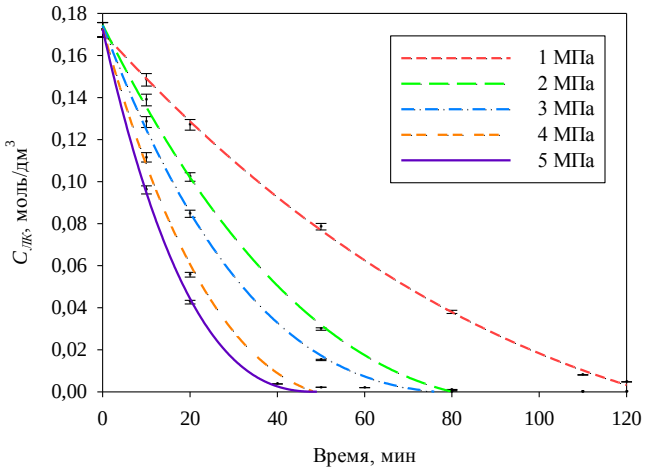

Рисунок 6 – Зависимость концентрации ЛК от времени при варьировании парциального давления H_2 для композита 5%-Ru/MN100-H_2

Исследовалось влияние парциального давления водорода на активность выбранного композита 5%-Ru/MN100-H_2 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 (рис. 6). С позиции процессов, реализуемых в промышленных масштабах, немаловажное значение имеет достижение высокого выхода целевого продукта в наиболее мягких условиях проведения реакции; в связи с этим последующие эксперименты проводились при 2 МПа (100% выход ГВЛ достигается за 120 мин реакции). Порядок реакции по водороду, определенный на основании данных по влиянию парциального давления H_2 на скорость гидрирования ЛК, составил 0.7.

Исследовалось влияние температуры 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 (рис. 7). Закономерное снижение скорости реакции наблюдается при снижении температуры от 120 до 70°С. Для дальнейших экспериментов была выбрана температура 90°С, обеспечивающая высокие значения конверсии ЛК (близкие к 100%) за 120 мин реакции.

В случае гидрирования ЛК с использованием композита 5%-Ru/MN100-H_2 в диапазоне температур 80–110°С кажущаяся энергия активации составляет 23 ± 5 кДж/моль. При температуре 70°С, предположительно, происходит изменение механизма реакции гидрирования ЛК. Целесообразным является проведение реакции гидрирования ЛК до ГВЛ в диапазоне температур от 80 до 110°С.

Для анализа влияния размера гранул катализатора на возникновение внутридиффузионных ограничений в порах был рассчитан критерий Вайса–Пратера, значение которого указывает на отсутствие заметных внутридиффузионных ограничений. Таким образом, можно полагать, что в выбранных условиях реакция протекает в кинетическом режиме.

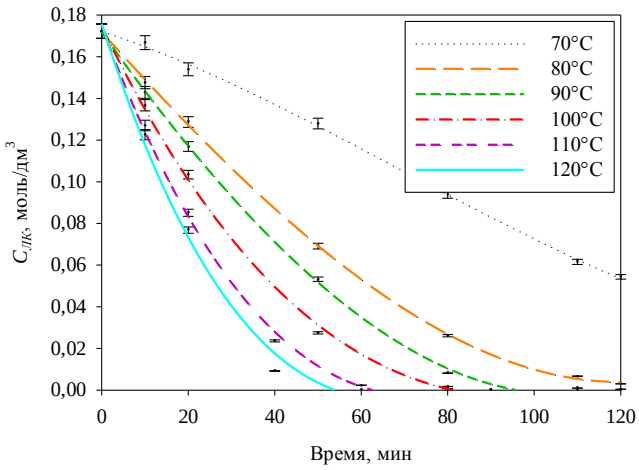

Рисунок 7 – Зависимость концентрации ЛК от времени при варьировании температуры проведения процесса для композита 5%-Ru/MN100-H_2

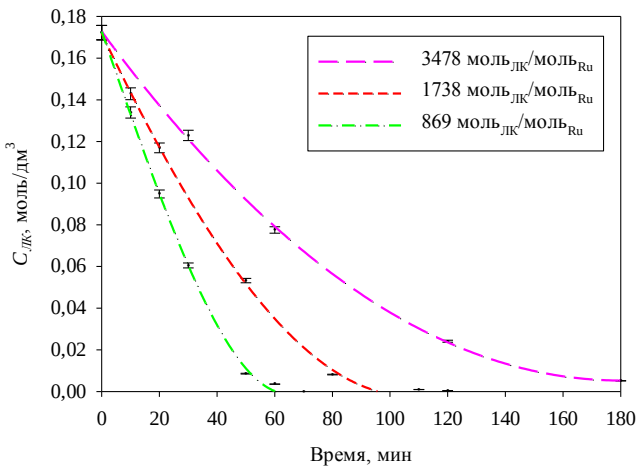

Рисунок 8 – Зависимость концентрации ЛК от времени при варьировании соотношения субстрат(ЛК)/рутений для 5%-Ru/MN100-H_2

Исследовалось влияние соотношения субстрат(ЛК)/рутений 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; интенсивность перемешивания 1500 об./мин (рис. 8). Рассчитано время полупревращения ЛК ($\tau_{0.5}$) и установлена линейная зависимость ln $\tau_{0.5}$ от ln q (q – молярное соотношение ЛК/рутений), на основании которой определен формальный кинетический параметр 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.

Сравнение активности выбранного композита Ru/СПС и коммерческого Ru/C в реакции гидрирования ЛК

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 H_2 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. 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.

Исследование стабильности выбранного композита Ru/СПС при повторном использовании в реакции гидрирования ЛК

Исследовалось влияние повторного использования на активность 5%-Ru/MN100-H_2 при следующих условиях: парциальное давление H_2 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%. Снижение конверсии ЛК может быть обусловлено, в частности, механическими потерями частиц активной фазы, а также их укрупнением, которое происходит, как правило, под действием высокой температуры (однако вода может способствовать агрегации частиц при температуре близкой к комнатной).

Разработка макрокинетической модели процесса гидрирования ЛК до ГВЛ с использованием композитов на основе Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных СПС

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, учитывающая остаточную сумму квадратов (*RSS*) и коэффициент детерминации (*CoD*). 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).

Макрокинетическое моделирование процесса гидрирования ЛК с использованием механизмов типа Или–Ридила и Ленгмюра–Хиншельвуда

ВЭЖХ-анализ реакционных продуктов показал, 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-гидроксипентановую кислоту (4-ГПК) в качестве промежуточного продукта реакции из-за ее быстрой дегидратации до ГВЛ. Предполагается следующий реакционный маршрут (рис. 9).

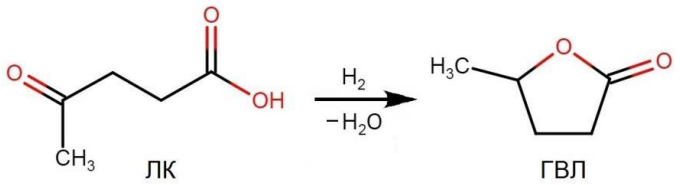

Рисунок 9 – Образование ГВЛ путем гидрирования ЛК на синтезированных композитных системах Ru/СПС

Необходимо 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 Или–Ридила (И–Р) и Ленгмюра–Хиншельвуда (Л–Х).

В табл. 3 представлены элементарные стадии возможных механизмов протекания реакции гидрирования ЛК до ГВЛ согласно И–Р и соответствующие уравнения скорости.

Таблица 3 – Предложенные уравнения скорости реакции согласно механизму И–Р

№	Описание механизма	Элементарные стадии	Скорость реакции, *r*
1	***2***	***3***	***4***
1	*ЛК хемосорбируется, H_2 реагирует из раствора (без адсорбции)*	ЛК + Ⓢ ↔ ЛКⓈ ЛКⓈ + H_2 → → ГВЛ + Ⓢ + H_2O	$k \cdot \frac{P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}$ (1)
			$k \cdot \frac{(P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}$ (1’)

Продолжение табл. 3

1	2		3	4
2	*H_2 хемосорбируется, ЛК реагирует из раствора (без адсорбции)*	*а) диссоциативная адсорбция H_2*	$H_2 + 2Ⓢ \leftrightarrow 2HⓈ$ $ЛК + 2HⓈ \rightarrow$ $\rightarrow ГВЛ + 2Ⓢ + H_2O$	$k \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot C_{ЛК}}{\left[1+\sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}}\right]^2}$ (2а)
				$k \cdot \frac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot C_{ЛК}}{\left[1+\sqrt{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}}\right]^2}$ (2а’)
		б) ассоциативная адсорбция H_2	$H_2 + Ⓢ \leftrightarrow H_2Ⓢ$ $ЛК + H_2Ⓢ \rightarrow$ $\rightarrow ГВЛ + Ⓢ + H_2O$	$k \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot C_{ЛК}}{1+K_{H_2} \cdot P_{H_2}}$ (2б)
				$k \cdot \frac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot C_{ЛК}}{1+(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}}$ (2б’)

Ⓢ – свободные активные центры для ЛК (при хемосорбции ЛК) или H_2 (при хемосорбции H_2); k – константа скорости поверхностной реакции; $K_{ЛК}$ и K_{H_2} – константы адсорбционного равновесия для ЛК и H_2, соответственно

В табл. 4 представлены константы адсорбционного равновесия рассмотренных моделей И–Р и средние значения критериев оценки, рассчитанные для случаев варьирования температуры (T) и парциального давления (P_{H_2}).

Таблица 4 – Расчетные значения констант адсорбционного равновесия и критерии оценки для моделей И–Р

№	$K_{H_2} \times 10^2$, МПа$^{-1}$	$K_{ЛК} \times 10^2$, дм^3/моль	$Variance_{(ср.)} \times 10^4$		$RSS_{(ср.)} \times 10^3$		$CoD_{(ср.)}$		$\sigma_{(ср.)} \times 10^2$	
			(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 давлений 1–5 МПа (при T = 100°С)

В табл. 5 представлены элементарные стадии возможных механизмов протекания реакции гидрирования ЛК до ГВЛ согласно Л–Х и соответствующие уравнения скорости.

Рассмотрены макрокинетические модели (см. табл. 5), предполагающие, что стадией, лимитирующей скорость реакции, является поверхностная реакция между ЛК и H_2, а элементарные стадии адсорбции и десорбции являются равновесными.

В табл. 6 представлены константы адсорбционного равновесия рассмотренных моделей Л–Х и средние значения критериев оценки, рассчитанные для случаев варьирования температуры (T) и парциального давления (P_{H_2}).

Таблица 5 – Предложенные уравнения скорости реакции согласно механизму Л–Х

№	Описание механизма		Элементарные стадии	Скорость реакции, r	
1	*Конкурентная адсорбция ЛК и H_2*	*а) диссоциативная адсорбция H_2*	$H_2 + 2Ⓢ \leftrightarrow 2HⓈ$ $ЛК + Ⓢ \leftrightarrow ЛКⓈ$ $ЛКⓈ + 2HⓈ \rightarrow$ $\rightarrow ГВЛ + 3Ⓢ + H_2O$	$k \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1+\sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^3}$	(1а)
				$k \cdot \frac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1+\sqrt{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^3}$	(1а’)
		б) ассоциативная адсорбция H_2	$H_2 + Ⓢ \leftrightarrow H_2Ⓢ$ $ЛК + Ⓢ \leftrightarrow ЛКⓈ$ $ЛКⓈ + H_2Ⓢ \rightarrow$ $\rightarrow ГВЛ + 2Ⓢ + H_2O$	$k \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1+K_{H_2} \cdot P_{H_2} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^2}$	(1б)
				$k \cdot \frac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1+(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^2}$	(1б’)
2	*Неконкурентная адсорбция ЛК и H_2*	*а) диссоциативная адсорбция H_2*	$H_2 + 2Ⓢ^* \leftrightarrow 2HⓈ^*$ $ЛК + Ⓢ \leftrightarrow ЛКⓈ$ $ЛКⓈ + 2HⓈ^* \rightarrow$ $\rightarrow ГВЛ + 2Ⓢ^* + Ⓢ + H_2O$	$k \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{\left[1+\sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}}\right]^2 \cdot (1+K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}$	(2а)
				$k \cdot \frac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{\left[1+\sqrt{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}}\right]^2 \cdot (1+K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}$	(2а’)
		б) ассоциативная адсорбция H_2	$H_2 + Ⓢ^* \leftrightarrow H_2Ⓢ^*$ $ЛК + Ⓢ \leftrightarrow ЛКⓈ$ $ЛКⓈ + H_2Ⓢ^* \rightarrow$ $\rightarrow ГВЛ + Ⓢ^* + Ⓢ + H_2O$	$k \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{\left[1+K_{H_2} \cdot P_{H_2}\right] \cdot (1+K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}$	(2б)
				$k \cdot \frac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{\left[1+(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}\right] \cdot (1+K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}$	(2б’)

Конкурентная адсорбция: Ⓢ – свободные активные центры для ЛК либо H_2; неконкурентная адсорбция: Ⓢ и Ⓢ* – свободные активные центры для ЛК и H_2, соответственно; k – константа скорости поверхностной реакции; $K_{ЛК}$ и K_{H_2} – константы адсорбционного равновесия для ЛК и H_2, соответственно

Таблица 6 – Расчетные значения констант адсорбционного равновесия и критерии оценки для моделей Л–Х

№	$K_{H_2} \times 10^2$, МПа$^{-1}$	$K_{ЛК}$, дм^3/моль	*Variance*(ср.)		*RSS*(ср.)		*CoD*(ср.)		σ(ср.)$\times 10^3$	
			(T)	(P_{H_2})	(T)	(P_{H_2})	(T)	(P_{H_2})	(T)	(P_{H_2})
1а	6.98	2.89	4.6×10^{-6}	4.8×10^{-5}	1.3×10^{-4}	1.6×10^{-3}	0.999	0.989	2.2	6.9
1а’	8.06			1.7×10^{-5}		5.5×10^{-4}		0.996		4.2
1б	4.16	5.27	4.0×10^{-6}	4.8×10^{-5}	1.1×10^{-4}	1.6×10^{-3}		0.989	2.0	6.9
1б’	3.85			1.7×10^{-5}		5.5×10^{-4}		0.996		4.2
2а	1.28	22.60	2.9×10^{-6}	4.1×10^{-5}	8.0×10^{-5}	1.3×10^{-3}		0.991	1.7	6.4
2а’	0.72			1.7×10^{-5}		5.5×10^{-4}		0.996		4.2
2б	1.28			4.1×10^{-5}		1.3×10^{-3}		0.991		6.4
2б’	0.72			1.7×10^{-5}		5.5×10^{-4}		0.996		4.2

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

Следует отметить, что все модели (см. табл. 3 и 5) упрощены до уравнений начальной скорости, так что адсорбционные члены для продуктов (ГВЛ и H_2O) отсутствуют.

Из представленных данных видно, что 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. табл. 6, рис. 10). 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.

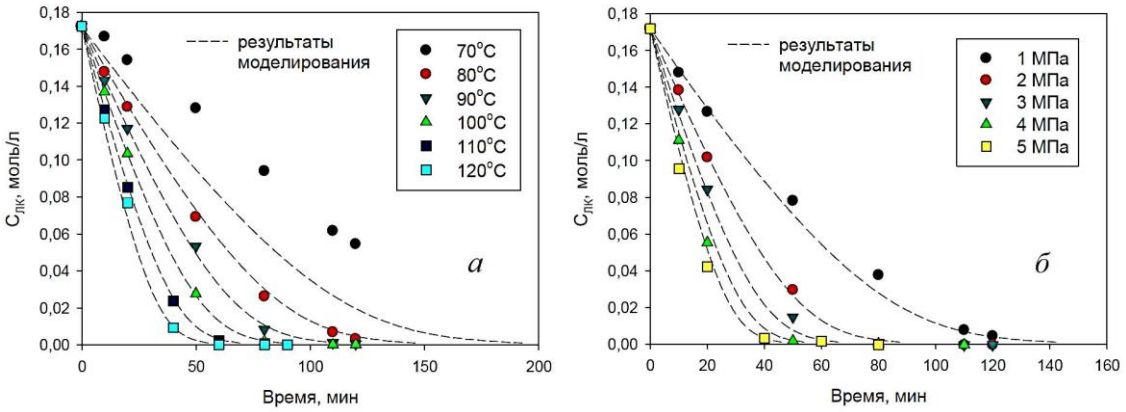

Рисунок 10 – Результаты макрокинетического моделирования влияния температуры (*а*) и парциального давления водорода (*б*) на зависимость концентрации ЛК от времени

В случае исследования влияния парциального давления водорода важно учитывать дробный порядок по H_2 (только для механизма Л–Х), т.е. в уравнении скорости необходимо произведение $K_{H_2} \cdot P_{H_2}$ возвести в степень 0.7. Если же принять порядок по H_2 равным 1, то будет наблюдаться заметное отклонение результатов моделирования от экспериментальных данных. Введение дробной степени в уравнение скорости для произведения $K_{H_2} \cdot P_{H_2}$ никак не сказывается на результатах описания зависимости концентрации ЛК от температуры.

<u>Гипотеза о механизме реакции гидрирования ЛК до ГВЛ с использованием композитных систем на основе полимер-стабилизированных частиц диоксида рутения</u>

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;

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.

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. данные РФЭС). Необходимо отметить, что важной концепцией реакционной способности оксидных поверхностей (в частности, RuO_2) является координационная ненасыщенность металла и мостикового кислорода на поверхности. 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 (рис. 11):

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. До взаимодействия с водородом атомы O^{br} представляют собой основные центры Льюиса, 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;

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.

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, т.е. координационно-ненасыщенные атомы Ru^{cus}, смогли усилить адсорбцию ЛК и облегчить образование интермедиата – 4-ГПК.

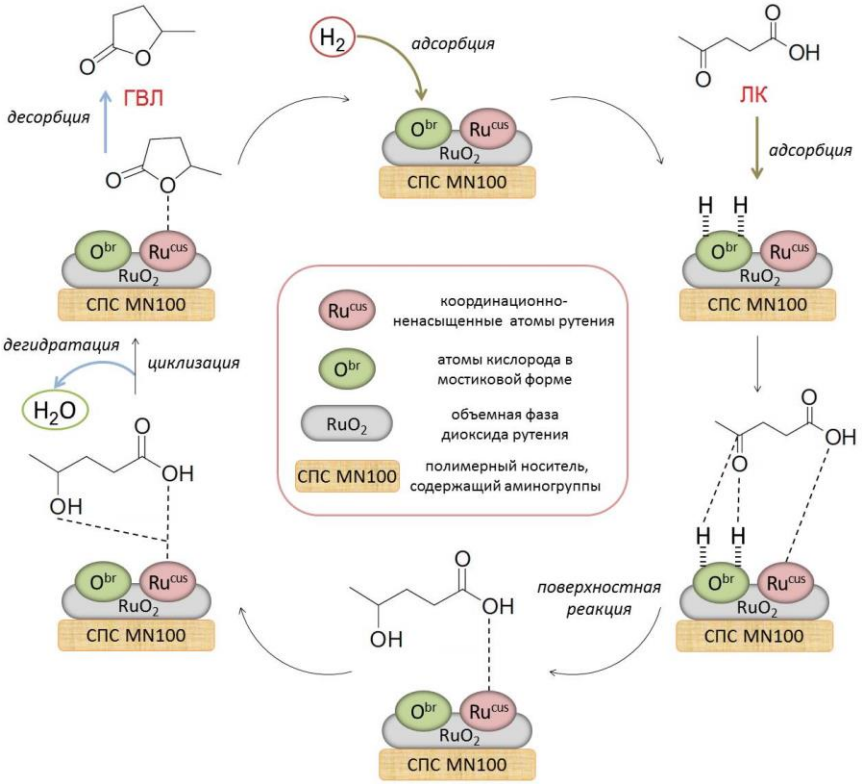

Рисунок 11 – Предполагаемый механизм реакции жидкофазного гидрирования ЛК до ГВЛ в присутствии композита 5%-Ru/MN100-H_2

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°С, 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°С; 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, гидродеоксигенирование, а также прямая конверсия ЛЦБ.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в российских научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. **Проценко И.И.**, Зайковская А.О., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Селективное гидрирование левулиновой кислоты с использованием рутений содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2015. № 4. С. 42-51.

2. **Проценко И.И.**, Никошвили Л.Ж., Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Полимер-стабилизированные частицы диоксида рутения – катализаторы гидрирования левулиновой кислоты // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2016. № 4. С. 101-110.

3. **Проценко И.И.**, Никошвили Л.Ж., Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Ребров Е.В. Каталитическое гидрирование левулиновой кислоты до гамма-валеролактона с использованием Ru-содержащих катализаторов // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2017. № 3. С. 44-50.

4. **Проценко И.И.**, Абусуек Д.А., Никошвили Л.Ж., Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Применение Ru-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола в гидрировании левулиновой кислоты до гамма-валеролактона // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 2. С. 72-84.

Статьи в журналах, входящих в Scopus и/или Web of Science:

1. **Protsenko I.I.**, Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Sulman E.M., Rebrov E. Selective hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone using polymer-based Ru-containing catalysts // Chemical Engineering Transactions. 2016. Vol. 52. P. 679-684.

2. Nikoshvili L.Zh., **Protsenko I.I.**, Abusuek D.A., Zaykovskaya A.O., Bykov A.V., Matveeva V.G., Sulman E.M. Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to gamma-valerolactone using polymer-based metal-containing catalysts // Chemical Engineering Transactions. 2017. Vol. 61. P. 895-900.

3. **Protsenko I.I.**, Nikoshvili L.Zh., Bykov A.V., Matveeva V.G., Sulman E.M., Rebrov E.V. Hydrogenation of levulinic acid using Ru-containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene // Green Processing and Synthesis. 2017. Vol. 6. Iss. 3. P. 281-286.

4. **Protsenko I.I.**, Abusuek D.A., Nikoshvili L.Zh., Bykov A.V., Matveeva V.G., Sulman E.M. The use of the Ru-containing catalyst based on hypercrosslinked polystyrene in the hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone // Catalysis in Industry. 2018. Vol. 10. Iss. 4. P. 301-312.

5. **Protsenko I.I.**, Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Sulman E.M. Kinetic modelling of levulinic acid hydrogenation over Ru-containing polymeric catalyst // Topics in Catalysis. 2020. Vol. 63. Iss. 1. P. 243-253.

Материалы конференций:

1. **Проценко И.И.**, Зайковская А.О., Получение полупродуктов синтеза компонентов жидких углеводородных топлив путем каталитической конверсии левулиновой кислоты, «Физика, химия и новые технологии», XXIII Каргинские чтения с междунар. участием: тезисы докл. всеросс. науч.-технич. конф. молодых ученых (Тверь, 24 марта 2016 г.). – С. 100.
2. Nikoshvili L.Zh., Zaikovskaya A.O., **Protsenko I.I.**, Matveeva V.G., Sulman E.M., Selective Hydrogenation of Levulinic Acid using Polymer-Based Ru-Containing Catalysts, The 26th Organic Reactions Catalysis Society Conference: book of abstracts of 26th ORCS (Miami, USA, March 27–31, 2016). – P. 24.
3. **Проценко И.И.**, Зайковская А.О., Синтез гамма-валеролактона путем селективного гидрирования левулиновой кислоты с использованием полимер-стабилизированных рутений-содержащих наночастиц в качестве катализатора «ЛОМОНОСОВ-2016»: матер. междунар. молодежного науч. форума (Москва, 11–15 апреля 2016 г.), 1 с. [Электронный ресурс]: CD.
4. **Проценко И.И.**, Зайковская А.О., Синтез гамма-валеролактона путем селективного гидрирования левулиновой кислоты с использованием полимер-стабилизированных рутений-содержащих наночастиц в качестве катализатора: матер. VII Научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы - 2016», М.: Издательство «Перо», 2016. – 790 с. [Электронное издание], С. 293.
5. **Проценко И.И.**, Никошвили Л.Ж., Каталитическая конверсия левулиновой кислоты для получения компонентов жидких топлив, Саморазвивающаяся среда технического вуза: научные исследования и экспериментальные разработки: матер. всеросс. науч.-практич. конф. в трех частях (Тверь, 15 апреля 2016 г.). – Ч. 2. – С. 175-181.
6. **Проценко И.И.**, Никошвили Л.Ж., Кинетические особенности селективного гидрирования левулиновой кислоты с использованием рутений-содержащих катализаторов, «Химическая термодинамика и кинетика»: сб. науч. трудов VI междунар. науч. конф. (Тверь, 30 мая – 3 июня 2016 г.). – С. 215-216.
7. **Проценко И.И.**, Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М., Каталитическая трансформация левулиновой кислоты в гамма-валеролактон с использованием Ru-содержащих катализаторов на полимерной основе, «Актуальные проблемы адсорбции и катализа»: сб. трудов всеросс. науч. конф. (Иваново, Плес, 27 июня – 3 июля 2016 г.). – С. 281-284.
8. **Protsenko I.I.**, Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Kiwi-Minsker L., Sulman E.M., Hydrogenation of levulinic acid using Ru-containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene, International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering: book of abstracts of ICGCSE 2016 (Rome, Italy, July 20–22, 2016). – P. 306-307.
9. **Protsenko I.I.**, Zaykovskaya A.O., Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Sulman E.M., Selective hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone using polymer-based Ru-containing catalysts, 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2016) and 19th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES 2016): proceedings (Prague, Czech Republic, August 27–31, 2016). [Электронный ресурс]: CD. – K 7.3 – 1 pp.
10. Сульман Э.М., **Проценко И.И.**, Никошвили Л.Ж., Селективное гидрирование левулиновой кислоты на рутениевых катализаторах с получением полупродуктов биотоплив, XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. в пяти томах (Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 г.). – Т. 3 «Физико-химические основы металлургических процессов. Актуальные вопросы химического производства, оценка технических рисков. Химические аспекты альтернативной энергетики». – С. 443.
11. **Protsenko I.I.**, Nikoshvili L.Zh., The use of ruthenium-containing polymeric catalysts in hydrogenation reaction of levulinic acid, XVI International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering – 2016» with elements of school of young scientists (XVI Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2016» с элементами школы молодых ученых): book of abstracts (Moscow, 10–15 October, 2016). – P. 233.

12. **Protsenko I.I.**, Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Sulman E.M., Rebrov E.V., Polymer-stabilized RuO_2 nanoparticles as catalysts of levulinic acid hydrogenation to gamma-valerolactone, The 7th Asia-Pasific Congress on Catalysis: proceedings of APCAT-7 (Mumbai, India, January 17–21, 2017). – [Электронный ресурс]: USB-Flash. – 2 pp.
13. **Проценко И.И.**, Абусуек Д.А., Никошвили Л.Ж., Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Наночастицы диоксида рутения, стабилизированные сверхсшитым полистиролом, как катализаторы селективного гидрирования левулиновой кислоты до гамма-валеролактона, РОСКАТАЛИЗ: сб. тез. II Российского конгресса по катализу (Нижний Новгород, 22–26 мая 2017 г.). – УДш-06. – С. 703-704.
14. Nikoshvili L.Zh., **Protsenko I.I.**, Abusuek D.A., Zaykovskaya A.O., Bykov A.V., Matveeva V.G., Sulman E.M., Synthesis of gamma-valerolactone using polymeric catalysts based on hypercrosslinked polystyrene, 13th European Congress on Catalysis (13th EUROPACAT): book of abstracts (Florence, Italy, August 27–31, 2017), [Электронный ресурс]: http://www.europacat2017.eu/. – Poster Session 3. – 2 pp.
15. **Проценко И.И.**, Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М., Кинетическое моделирование реакции гидрирования левулиновой кислоты с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора: матер. XXXV Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике (12–15 марта 2018 г.): сб. трудов, Москва, 2018. – С. 120.
16. Abusuek D.A., **Protsenko I.I.**, Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M., Ruthenium (IV) oxide nanoparticles formed in hypercrosslinked polystyrene as catalysts of levulinic acid hydrogenation, 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists. Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Moscow, Russia, May 20–23, 2018). [Электронный ресурс]: CD. – P. 123-124.
17. **Проценко И.И.**, Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М., Кинетика рутений-катализируемого гидрирования левулиновой кислоты до гамма-валеролактона, «Химическая термодинамика и кинетика»: сб. науч. трудов VIII междунар. науч. конф. (Тверь, 28 мая – 1 июня 2018 г.). – С. 302-303.
18. **Проценко И.И.**, Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М., Исследование кинетики реакции гидрирования левулиновой кислоты с использованием катализатора 5%-Ru/СПС-MN100: матер. XXXVI Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике (18–21 марта 2019 г.): сб. трудов, Москва, 2019. – С. 140-142.
19. **Проценко И.И.**, Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М., Механизм реакции селективного гидрирования левулиновой кислоты до гамма-валеролактона на катализаторе 5%-Ru/СПС-MN100, «Химическая термодинамика и кинетика»: сб. науч. трудов IX междунар. науч. конф. (Тверь, 20–24 мая 2019 г.). – С. 245-246.
20. **Проценко И.И.**, Абусуек Д.А., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г., Манаенков О.В., Сульман Э.М., Исследование кинетики гидрирования левулиновой кислоты на диоксиде рутения, стабилизированном ароматической полимерной матрицей. «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов»: матер. IV всеросс. (с междунар. участием) науч. симп. (Иваново-Суздаль, 1–3 июля 2019 г.). – С. 374-375.
21. Nikoshvili L.Zh., Grigorev M.E., Abusuek D.A., **Protsenko I.I.**, Sulman M.G., Sulman E.M., Selective Hydrogenation of Levulinic Acid over Polymer-Based Ruthenium Catalysts. 14th EuropaCat – European Congress on Catalysis «Catalysis without Borders»: book of abstracts (Aachen, Germany, August 18–23, 2019). – P. 873-874.
22. Abusuek D.A., **Protsenko I.I.**, Grigorev M.E., Bykov A.V., Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Sulman E.M., Hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone using polymer-supported particles of ruthenium dioxide. V International Conference «Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals» (CRS-5): book of abstracts (Agios Nikolaos, Crete, Greece, September 2–6, 2019). – PP-1 – P. 135-136.
23. Матвеева В.Г., Абусуек Д.А., **Проценко И.И.**, Григорьев М.Е., Михайлов С.П., Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М., Гидрирование левулиновой кислоты с применением рутениевых катализаторов на основе сверхсшитого полистирола и цеолитов.

XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сб. тез. докл. в шести томах (Санкт-Петербург, 9–13 сентября 2019 г.). – Т. 3. – Секция 5 «Химические аспекты современной энергетики и альтернативные энергоносители». – С. 379.
24. **Protsenko I.**, Abusuek D., Grigorev M., Kislitsa O., Nikoshvili L., Matveeva V., Sulman M., Sulman E., Hyper-crosslinked polystyrene impregnated with ruthenium dioxide for hydrogenation of levulinic acid. 5th International Congress on Catalysis for Biorefineries (CatBior 2019): book of abstracts (Turku, Finland, September 23–27, 2019). – Po95 – P. 195.
25. Matveeva V.G., **Protsenko I.I.**, Nikoshvili L.Zh., Sulman E.M., Kinetics of Levulinic Acid Hydrogenation to Gamma-valerolactone Using Ru-containing Polymeric Catalysis. XI International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (MCR-XI): book of abstracts (Sochi, Krasnodar region, Russia, October 7–11, 2019). – OP-III-14 – P. 85.

Формат 60×84 $^{1}/_{16}$. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.
Автореферат отпечатан в Тверском
государственном техническом университете
Адрес: 170023, г. Тверь, пр-т Ленина, д. 25