

Аннотационный отчет

по этапу №1 НИР, выполняемой в рамках Соглашения с Министерством образования и науки РФ № 8434 от 30 августа 2012 г.

Тема НИР: «Создание новых высокоэффективных катализаторов нефтехимического и органического синтеза путем наноструктурирования носителя и активного компонента»

Исполнитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», кафедра физической химии, лаборатория кинетики и катализа (зав.лаб. д.х.н. Иванова И.И.), лаборатория катализа и газовой электрохимии (зав.лаб. академик Лунин В.В.), руководитель госконтракта академик Лунин В.В., ответственный исполнитель д.х.н. Локтева Е.С.

Название 1 этапа: «Определение перспективных способов наноструктурирования каталитических систем изомеризации н-бутена в изобутен, диспропорционирования кумола в изопропилбензол, гидрирования фенилацетилена до стирола и восстановительных превращений полигалогенированных органических соединений, синтез новых каталитических систем в лабораторном масштабе и анализ физико-химических свойств полученных катализаторов»

Целью выполнения НИР является разработка новых высокоэффективных наноструктурированных микро-мезопористых гетерогенных катализаторов нового поколения, сочетающих высокую каталитическую активность, характерную для цеолитов, оксидных катализаторов или катализаторов на основе переходных металлов, и варьируемые в широких диапазонах транспортные характеристики мезопористых материалов; и разработка на их основе экологически безопасных способов изомеризации н-бутена, диспропорционирования кумола, селективного восстановления тройной связи до двойной и восстановления галогенорганических соединений.

На первом этапе целью работы стало определение на основе анализа литературы перспективных способов наноструктурирования каталитических систем изомеризации н-бутена в изобутен, диспропорционирования кумола в изопропилбензол, гидрирования фенилацетилена до стирола и восстановительных превращений полигалогенированных органических соединений, каталитических систем для осуществления данных процессов, а также синтез новых мезопористых и микро-мезопористых каталитических систем в лабораторном масштабе и анализ физико-химических свойств полученных катализаторов с помощью набора современных методов, с целью установления структуры и соответствия состава заданным характеристикам. Полученные катализаторы на втором этапе будут протестированы в каталитических реакциях и в соответствии с полученными результатами оптимальные системы будут синтезированы в укрупненном масштабе.

В настоящем проекте использован новый подход, основанный на использовании частичной перекристаллизации цеолита в материал с микро-мезопористой структурой, позволяющий получать как мезопористые цеолиты, так и мезопористые материалы с цеолитными фрагментами, а также нанокомпозиты цеолит/мезопористый материал. Способ универсален и может быть реализован для любых цеолитов, независимо от типа их кристаллической структуры и химического состава. При этом материалы сохраняют цеолитную кристаллическую структуру, кислотные свойства и содержат мезопоры, объем которых может достигать до 40% от объема пор материала. Кроме того, проведено систематическое изучение влияния органического темплата, включая биоморфные темплаты, на кристаллическую структуру и структурную организацию оксида циркония и каталитических систем на его основе, содержащих палладий и никель.

На основании проведенного анализа литературы установлено, что основными недостатками предложенных в литературе технических решений по изомеризации н-бутена в изобутен и диспропорционирования кумола в изопропилбензол являются низкие выходы по целевому продукту, из-за низкой селективности по целевому продукту либо низкой конверсии. К недостаткам известных способов можно также отнести быструю дезактивацию катализаторов. Решение данной проблемы может быть найдено путем создания новых каталитических материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой, сочетающих высокую кислотность цеолитов с транспортными характеристиками мезопористых материалов. В качестве наиболее эффективных и простых способов получения цеолитов с микро-мезопористой структурой, из способов, предложенных в литературе, выбраны методы частичной рекристаллизации и

десилилирования, позволяющие получать материалы с регулируемым размером и содержанием мезопор.

Приготовлены лабораторные образцы микро-мезопористых цеолитных катализаторов методами рекристаллизации и десилилирования на основе следующих типов цеолитов: феррьерит, морденит и бета. Степень рекристаллизации варьировали путем изменения концентрации щелочи. Химический состав синтезированных образцов определяли атомно-абсорбционным методом. Структурные характеристики катализаторов получали методами рентгенофазового анализа (ДРОН-3М) и малоуглового рентгеновского рассеяния (DISCY). Размер и морфологию кристаллов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (CAMSCAN) и просвечивающей электронной микроскопии (JEOL 3000F). Пористую структуру образцов изучали методами низкотемпературной адсорбции азота (Micromeritics) и ПЭМ. Кислотные свойства цеолитов исследовали методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH_3), а также методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Protege 460 (Nicolet) с Фурье-преобразованием).

На основании физико-химических исследований полученных лабораторных образцов установлено, что размер мезопор в них составляет от 3 до 180 нм, а доля мезопор в зависимости от образца меняется в интервале от 0,2 до 1%. Показано, что рекристаллизация по сравнению с десилилированием способствует образованию более однородных по размеру и более равномерно распределенных по кристаллу мезопор; кремнийсодержащие фрагменты, вымываемые из цеолита, формируют на поверхности кристалла мезопористую фазу МСМ-41; с увеличением степени рекристаллизации уменьшается количество кислотных центров, при этом увеличивается доступность кислотных центров, диффузия реагентов в микропоры, а также вклад мезофазы в нанокompозитах. Установлено, что предложенный подход к синтезу микро-мезопористых материалов универсален, поскольку применим к цеолитам различных структурных типов, и эффективен, поскольку микро-мезопористая структура устойчива как после синтеза, так и в условиях термических и термопаровых обработок.

Проведен анализ литературных данных по синтезу мезопористых оксидных и углеродных носителей с использованием органических и биоморфных темплатов и сравнению эффективности различных методов синтеза для направленного получения мезопористых материалов с различными типами и размерами пор в микро- и мезодиапазонах (до 50 нм).

Приготовлены лабораторные образцы металлсодержащих (палладиевых и никелевых) катализаторов с использованием органических и биоморфных темплатов: цетилтриметиламмонийбромида, лимонной кислоты, SDS, этилендиамина, этиленгликоля, желатина, целлюлозы и опилок сосны *Pinus Sylvestrius*. Содержание Pd составляло не более 2%, содержание никеля не более 7%. Размер образца составил 2 г, всего приготовлено 13 образцов. Полученные системы охарактеризованы с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота (приборы Autosorb 1, Micromeritics), сканирующей электронной микроскопии (JSM-6390LA с приставкой EDX EX-230**BU) с целью определения вида и размеров пор и однородности распределения элементов, просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2100FS) с целью определения размеров частиц металла в катализаторах, рентгенофазового анализа с целью установления кристаллической структуры оксидных носителей, и синхронного термического анализа (дериватограф STA 449 C Jupiter (NETZSCH), оснащенный масс-спектрометром QMS 403 Aeolos (NETZSCH)) с целью выявления оптимальных условий прокаливания в процессе удаления темплатов. Установлено, что в зависимости от характера используемого темплата возможно получение систем с щелевидными, круглыми и другими типами мезопор или содержащими поры определенных размерных диапазонов. Установлено, что при гидрохлорировании положительное воздействие на свойства каталитических систем может оказывать присутствие примесей щелочных или щелочно-земельных металлов.