

# Исполнитель:

**Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования "Новосибирский  
национальный исследовательский государственный  
университет"**



**г. Новосибирск**

# **Государственного контракт**

**14.740.11.0273 от 17 сентября 2010 г.**

**Проведение поисковых научно-исследовательских работ по теме «Создание и исследование катализаторов эпоксидирования пропилена на основе кластеров полиоксометаллатов, содержащих благородные металлы» в рамках мероприятия 1.2.2 Программы.**

**Этап пятый**

## **Виды и содержание 5 этапа выполненных поисковых научно-исследовательских работ по Государственному контракту:**

Проведение V этапа (Синтез гетерогенных катализаторов эпоксицирования алкенов) исследований по проблеме: «Создание и исследование катализаторов эпоксицирования пропилена на основе кластеров полиоксометаллатов, содержащих благородные металлы»  
Исследование катализаторов прямого эпоксицирования пропилена и методов синтеза полиоксометаллатов, содержащих атомы различных металлов.

**Объектами исследования являются – катализаторы на основе кластеров полиоксометаллатов, содержащих благородные металлы.**

## **Цель проекта:**

Создание гетерогенных катализаторов эпоксидирования пропилена на основе кластеров полиоксометаллатов, содержащих благородные металлы.

## **Основными задачами работы являются:**

- отработка методов синтеза новых каталитических систем на основе кластеров полиоксометаллатов, содержащих благородные металлы;
- исследовании физико-химических и каталитических свойств полученных систем;
- оптимизации параметров каталитических реакций.

## Основные задачи 5 этапа:

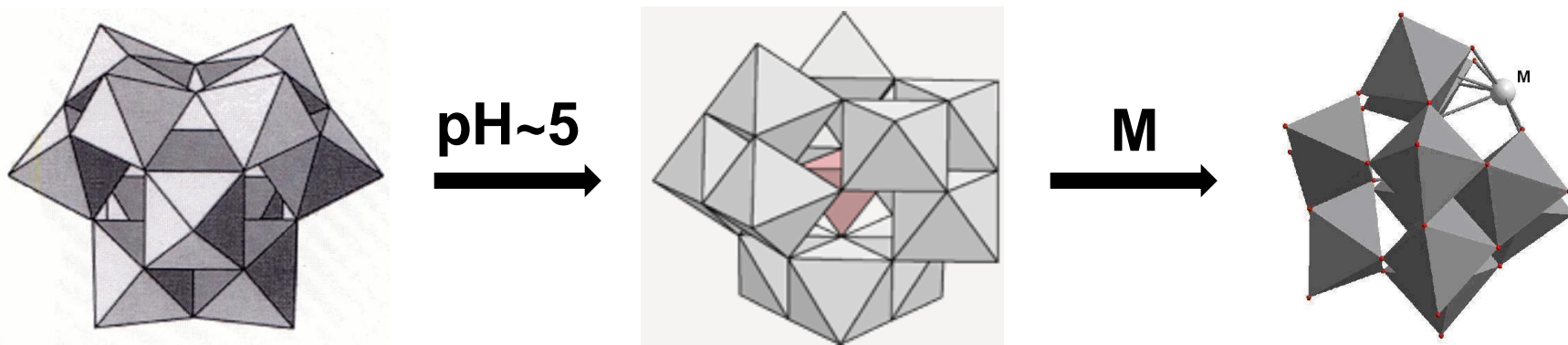
Проведение сопоставления и обобщения результатов анализа научно-информационных источников и теоретических (экспериментальных) исследований. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем

**Результаты выполнения работ 5 этапа Государственного контракта включают в себя материалы теоретических и экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач, в том числе:**

- Проведение сопоставления и обобщения результатов анализа научно-информационных источников и теоретических (экспериментальных) исследований;
- Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем;
- Разработка рекомендаций по возможности использования результатов проведенных НИР в реальном секторе экономики;
- Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании или модернизации научно-образовательных курсов;
- Подготовка отчетной документации по этапу и по проекту в целом.

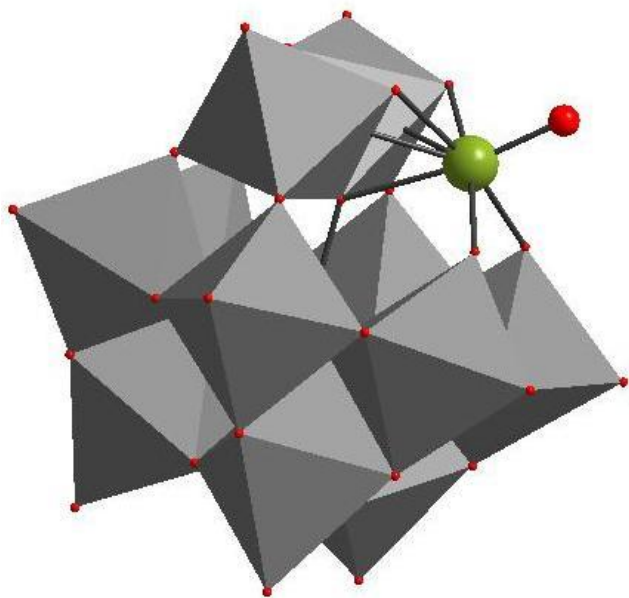
# Принципы приготовления кластеров полиоксометаллатов, содержащих гетероатомы различных металлов

В определенных условиях в растворах кластеры полиоксометаллатов образуют, так называемые, лакунарные полиоксоанионы, которые представляют собой «дефектные», т.е. открытые структуры, способные инкорпорировать атомы гетерометалла, выступая в роли хелатных макролигандов.



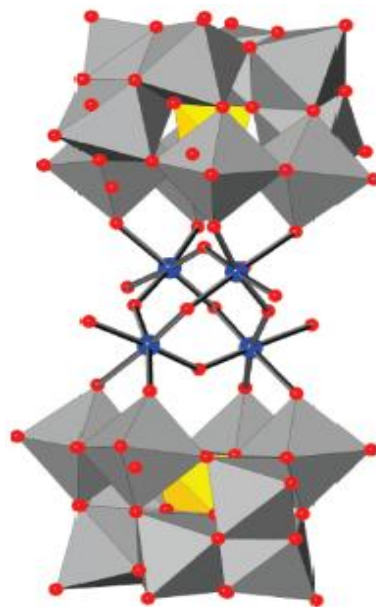
# Кластеры полиоксометаллатов, содержащие гетероатомы различных металлов

## 1. Производные монолакунарных анионов Кеггина

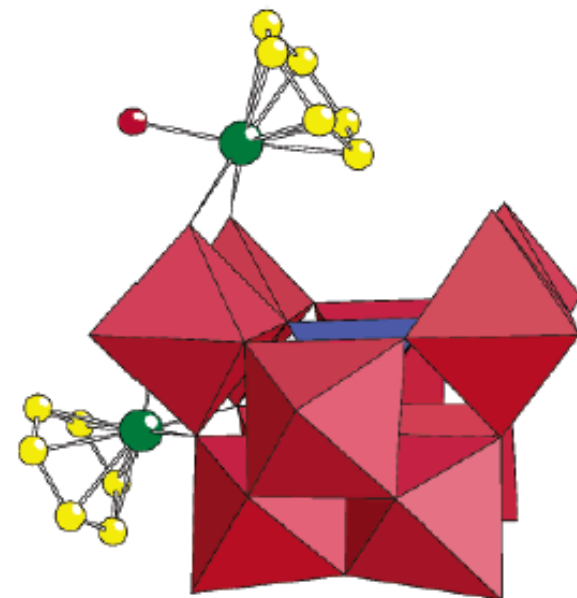


Замещенный полианион типа Кеггина

## 2. Производные дилакунарных анионов Кеггина



Структура аниона  $[\{Ru_4O_4(OH)_2(H_2O)_4\}(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]^{10-}$

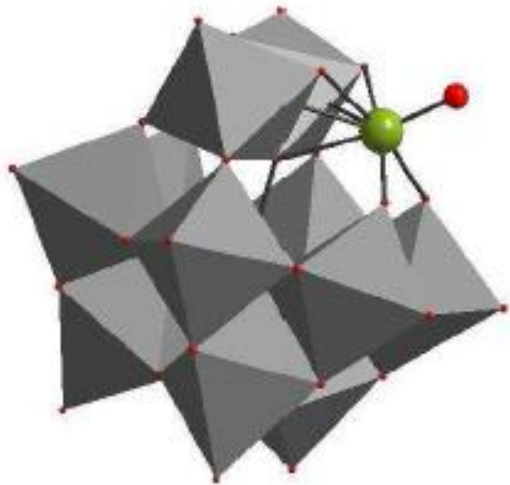


Структура комплекса  $[\{Ru(C_6H_6)(H_2O)\}\{Ru(C_6H_6)\}(\gamma-XW_{10}O_{36})]^{4-}$

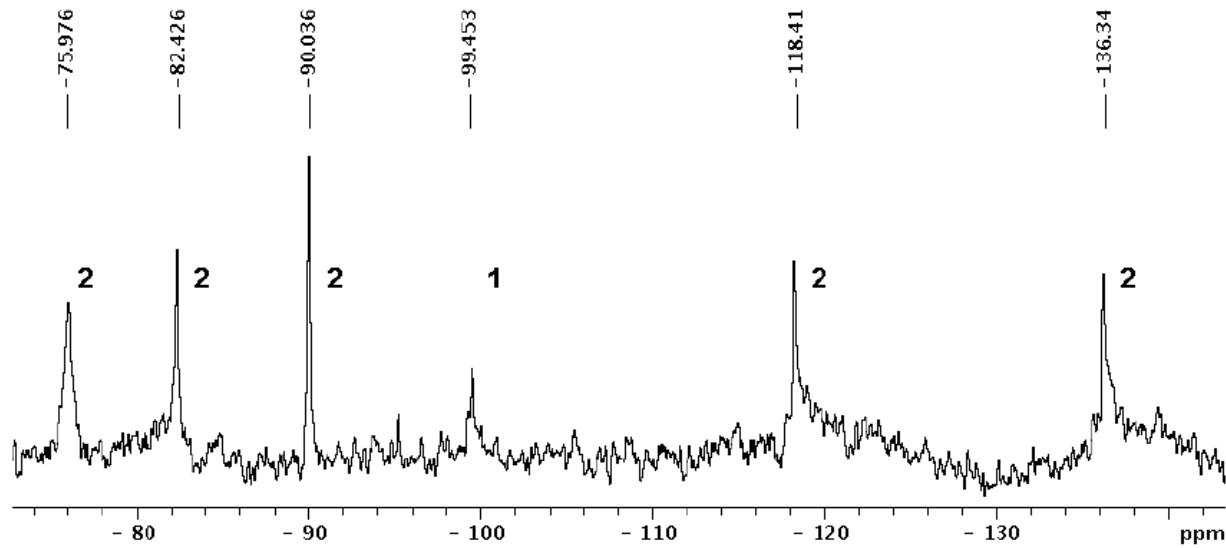


# Исследование $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]$

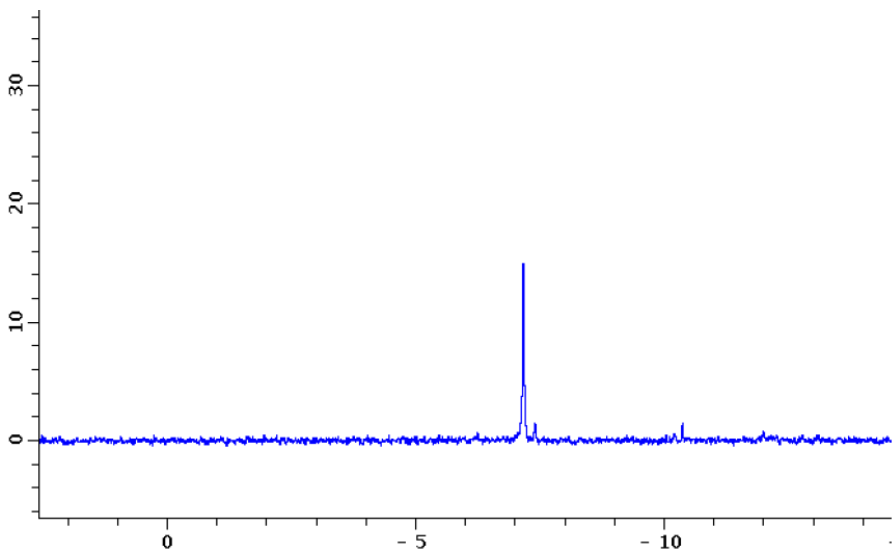
Предполагаемая структура аниона  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$



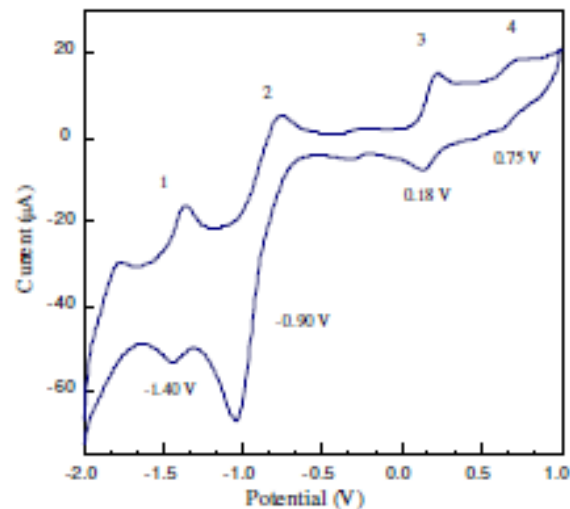
$^{183}\text{W}$  ЯМР спектр  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]$



$^{31}\text{P}$  ЯМР спектр  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]$



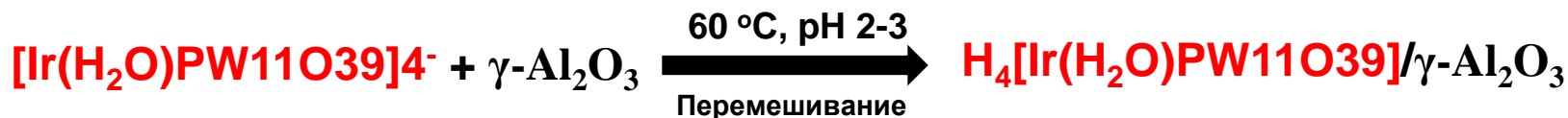
Вольтамперограмма  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]$



# Нанесение ПОМов на носители

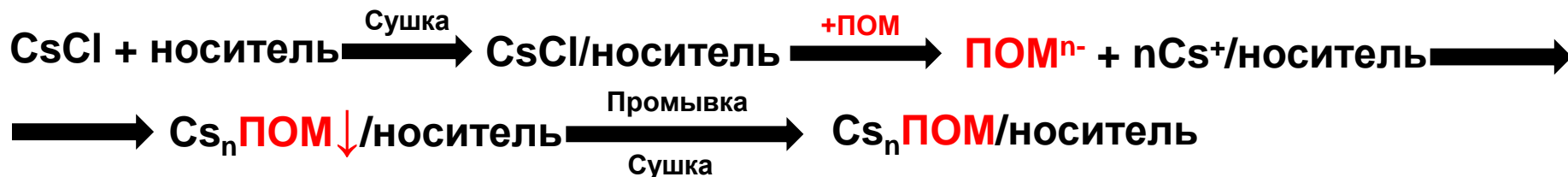
## Адсорбция комплексов на носителе

Высокий отрицательный заряд ПОМов в водных растворах позволяет прочно адсорбировать комплексы на носителях, содержащих положительно заряженные группы на поверхности, и регулировать данный процесс изменяя pH раствора.

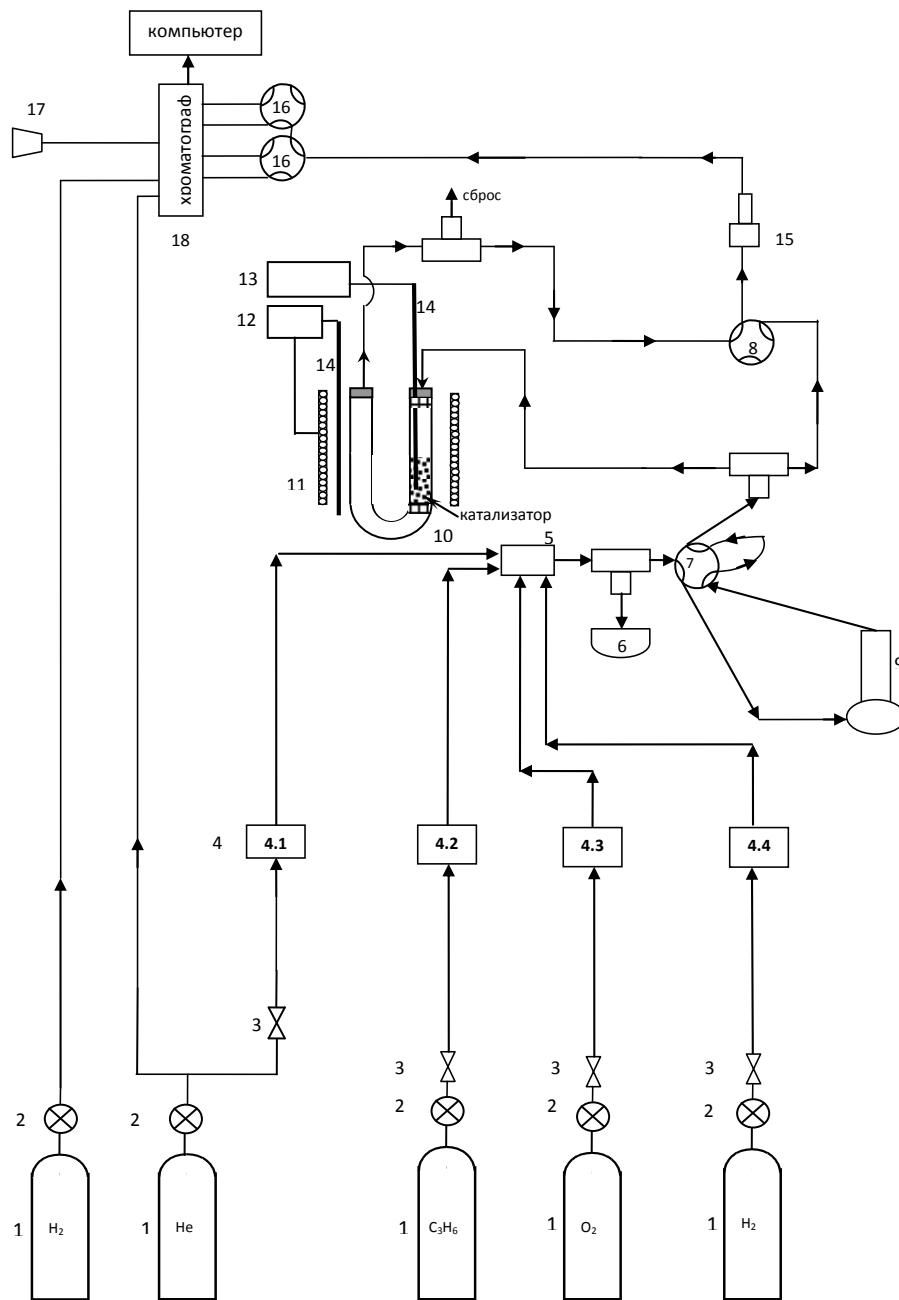


## Осаждение цезиевых солей на носителе

Плохая растворимость цезиевых солей ПОМов позволяет проводить осаждение непосредственно в порах носителя. Проводится последовательная пропитка носителя раствором хлорида цезия и раствором ПОМа.

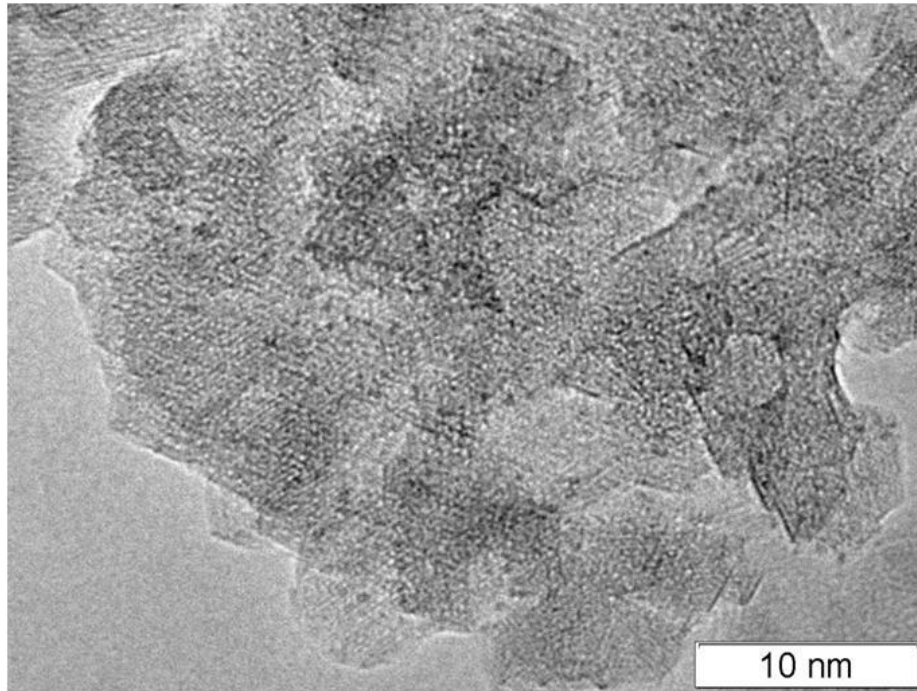


# Отработка методики каталитических экспериментов

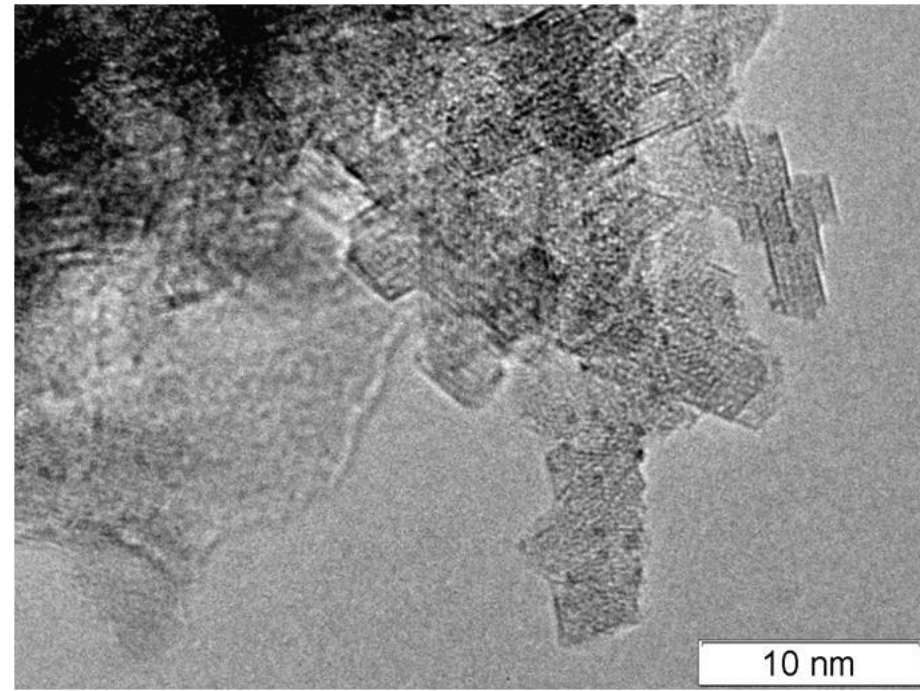


Для определения концентраций веществ в реакционной смеси до и после реактора газовую смесь анализировали при помощи хроматографа «ХРОМОС ГХ-1000», оснащенного двумя детекторами по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Для отбора газовой смеси до и после каталитического реактора использовали два автоматических десятиходовых крана-пробоотборника. Для анализа концентраций углекислого газа и воды использовалась колонка, заполненная сорбентом Porapak T. Использование длинной неполярной колонки при высокой температуре (130 °С) позволило отделить CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O от углеводородов и воздушной фракции. Для анализа пропилена и продуктов селективного окисления использовался сильнополярный сорбент Hayesep N, модифицированный КОН для увеличения полярности. Температура колонок – 130 °С. Использование сильнополярного сорбента обусловлено близостью молекулярных масс возможных продуктов селективного окисления. При этом дипольные моменты молекул возможных продуктов селективного пропилен оксид, акролеин, пропаналь, ацетон и др.) отличаются значительно, что позволило производить разделение на полярных сорбентах. Для анализа концентраций кислорода и водорода в смеси использовалась схема с обратной продувкой. Сначала проба поступала на пред-колону, заполненную активированным углем марки АГ-3, где происходило отделение воздушной фракции (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO) от CO<sub>2</sub> и остаточного количества H<sub>2</sub>O. После чего воздушная фракция поступала на цеолитную колону, заполненную сорбентом СаА, на которой с высокой эффективностью проходило разделение всех компонентов смеси. Температура колонок – 80 °С. Схема с обратной продувкой использовалась для защиты цеолита от прочно сорбирующихся на нем углеводородов, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, использование цеолита СаА в качестве сорбента позволяло эффективно проводить разделение компонентов смеси и с высокой точностью определять их концентрации.

# Структура нанесенных катализаторов



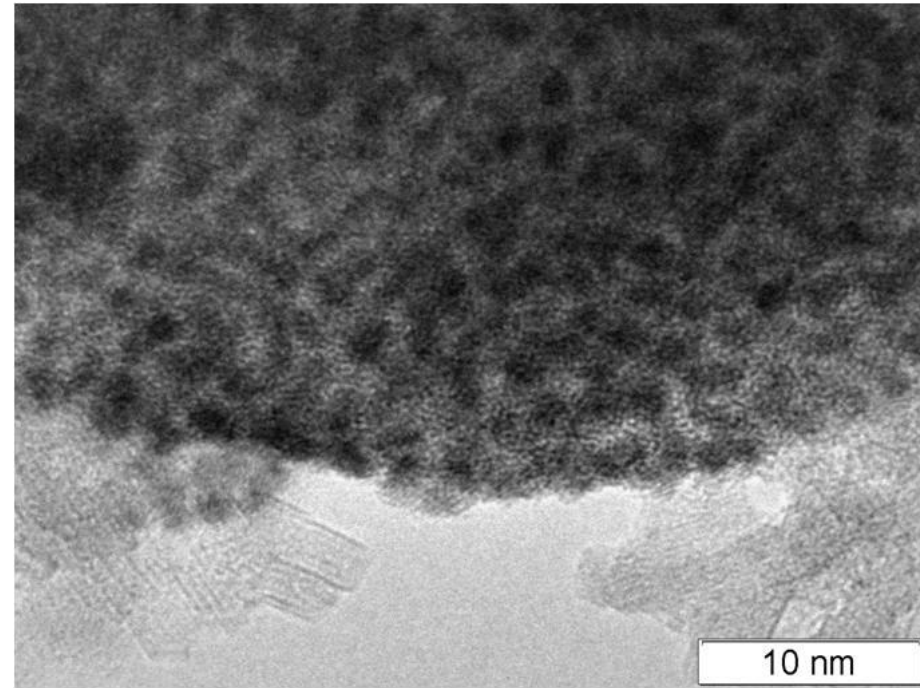
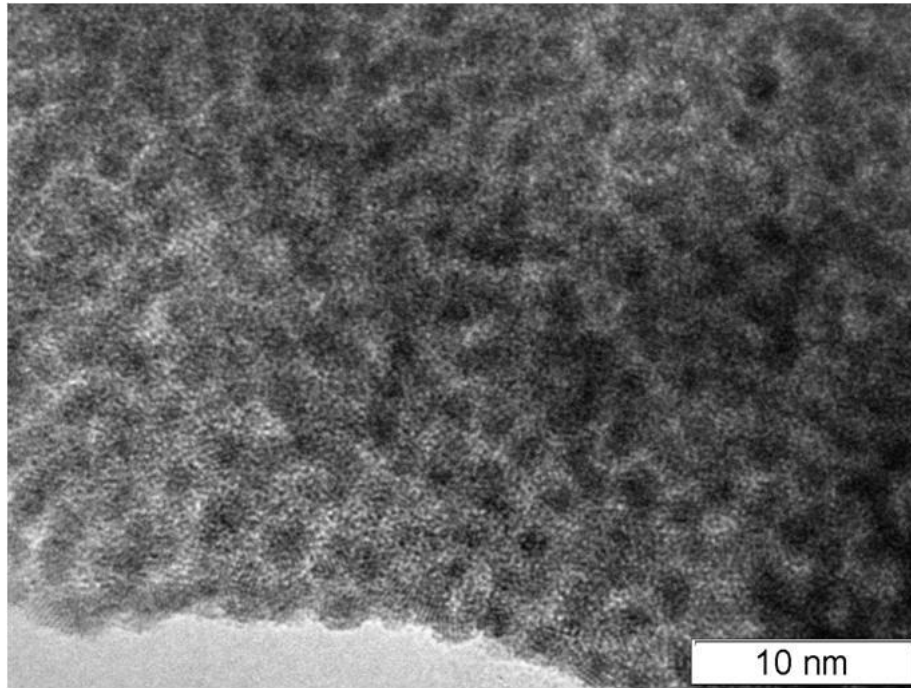
ПЭМ ВР изображение  
[IrPW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]H<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора



ПЭМ ВР изображение  
[RhPW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]H<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора

Адсорбционная пропитка из кислых растворов позволяет получать катализаторы, в которых отдельные кластеры ПОМ равномерно распределены по поверхности носителя.

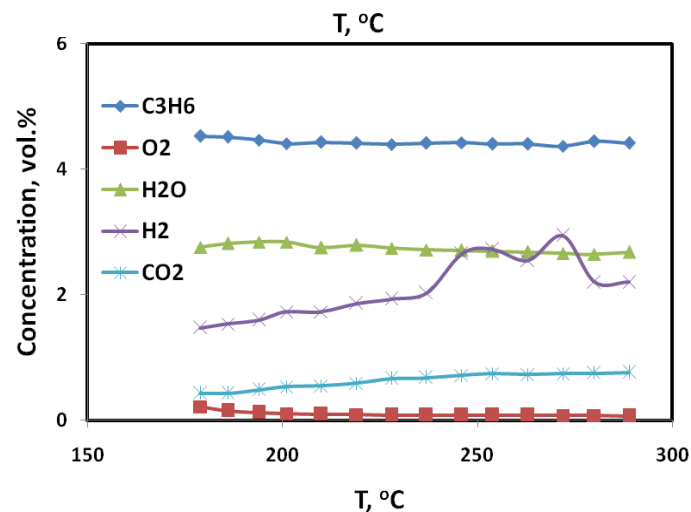
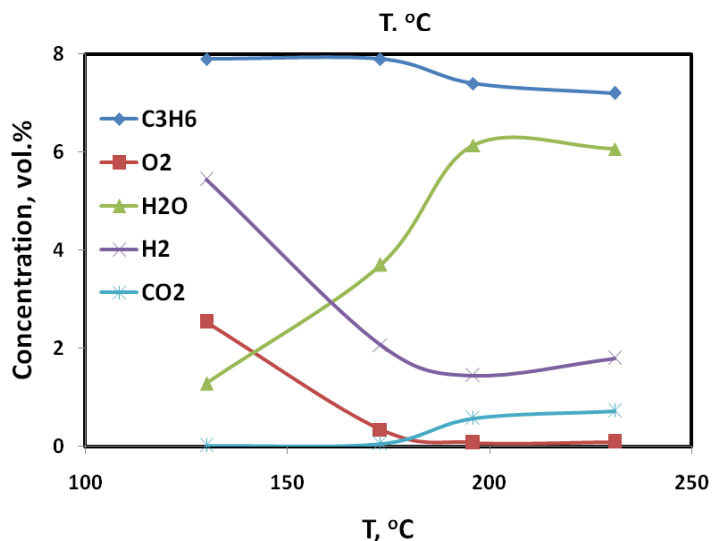
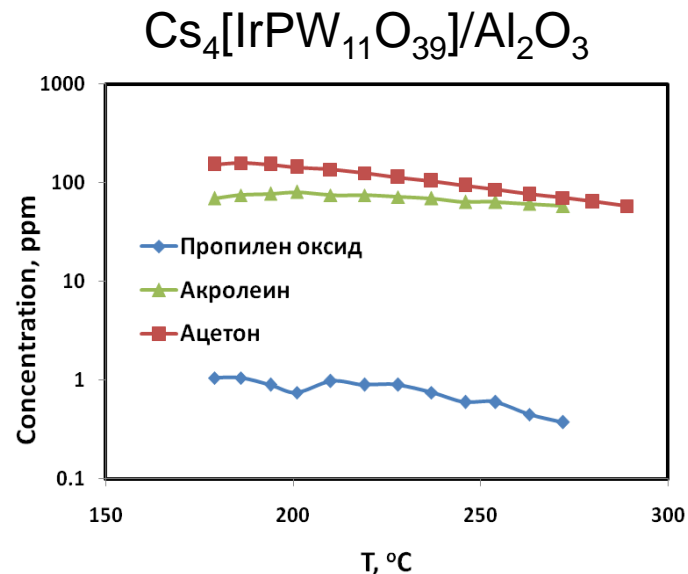
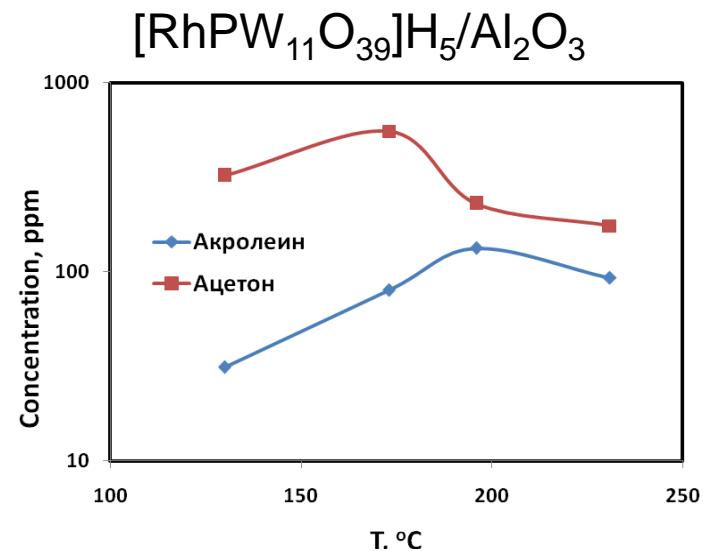
# Структура нанесенных катализаторов



ПЭМ ВР изображения  
 $\text{Cs}_4[\text{IrPW}_{11}\text{O}_{39}]/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора

Осаждение цезиевых солей приводит к получению менее однородных катализаторов, активный компонент которых состоит из глобул из нескольких десятков кластеров ПОМов.

# Каталитическая активность катализаторов



Для родий-содержащих катализаторов, отличие от иридий-содержащих, существует температурная область, где селективно протекают реакции парциального окисления пропилена

Проведенные исследования показали, что катализаторы на основе столь сложных соединений, как полиоксометаллаты, содержащие координированные атомы платиновых металлов, тоже могут быть получены достаточно простым синтезом.

Среди исследованных образцов наиболее интересны родий-содержащие катализаторы, так как для них существует температурное окно, в котором уже протекают реакции селективного окисления, но еще не протекают процессы полного окисления. К сожалению, на родиевых катализаторах пропилен оксид образовывался только в следовых количествах, а основными продуктами были ацетон и акролеин. Пропилен оксид более активно образовывался на иридий-содержащих образцах, однако на них слишком активно шли процессы полного окисления пропилена. Поэтому можно заключить, что родий-содержащие катализаторы наиболее перспективны для дальнейших исследований.

Исследование катализаторов комплексом физико-химических методов показало, что атомы родия и иридия остаются в тесном контакте с кластерами ПОМа, активация кислорода на которых позволяет протекать низкотемпературному селективному окислению, что особенно актуально для родиевых катализаторов.

Разрабатываемые катализаторы на основе кластеров полиоксометаллатов, содержащих благородные металлы после дальнейшей доработки могут быть использованы в химической промышленности для получения ценных продуктов путем селективного окисления легких углеводородов.

# Кластеры полиоксометаллатов - удобные предшественники каталитических систем

- Полиоксометаллаты выполняют каркасную функцию, жестко фиксируя атомы, являющиеся центрами адсорбции реагентов, и обеспечивая контакт между адсорбированными формами.
- Подходы координационной химии позволяют синтезировать широкий круг полиоксометаллатов, содержащих гетероатомы различных металлов.
- Кластеры полиоксометаллатов растворимы и достаточно стабильны в воде. Это позволяет использовать их в качестве предшественников активного компонента нанесенных катализаторов.
- Кластерные соединения на основе полиоксометаллатов способны частично восстанавливаться и терять атомы кислорода без разрушения структуры, освобождая валентности для взаимодействия с субстратами каталитических реакций.



## **Область применения результатов:**

Область практического использования и применения результатов выполнения НИР – нужды российских и иностранных нефтехимических компаний, связанных с каталитическими процессами, производством катализаторов и мембран, нефтепереработкой, переработкой природного и попутного нефтяного газа, производством полимеров (полиуретанов), решением экологических проблем.