

# Исполнитель:

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



**г. Новосибирск**

# **Государственный контракт 16.740.11.0598 от 31 мая 2011 г.**

**Проведение поисковых научно-исследовательских работ по теме «Разработка методов синтеза гибридных супрамолекулярных систем на основе кластеров переходных металлов и полиоксометаллатов. Исследование физико-химических и каталитических свойств» в рамках мероприятия 1.3.1 Программы.**

## **Этап четвертый**

## **Виды и содержание 4 этапа выполненных поисковых научно-исследовательских работ по Государственному контракту:**

Проведение IV этапа (Синтез соединений-предшественников) исследований по проблеме: «Разработка методов синтеза гибридных супрамолекулярных систем на основе кластеров переходных металлов и полиоксометаллатов. Исследование физико-химических и каталитических свойств»

Исследование методов синтеза гибридных супрамолекулярных систем на основе кластеров переходных металлов и полиоксометаллатов и их применения в катализе.

**Объектами исследования являются – гибридные супрамолекулярные системы на основе кластеров переходных металлов и полиоксометаллатов.**

## **Цель проекта:**

Разработка методов получения и нанесения активного компонента катализаторов селективного окисления на основе гибридных супрамолекулярных систем на основе кластеров переходных металлов и полиоксометаллатов. Создание и исследование катализаторов селективного окисления лёгких углеводородов.

## **Основными задачами работы являются:**

- отработка методов синтеза новых гибридных супрамолекулярных систем на основе кластеров переходных металлов и полиоксометаллатов;
- исследовании физико-химических и каталитических свойств полученных систем;
- оптимизации параметров реакций каталитического селективного окисления легких углеводородов.

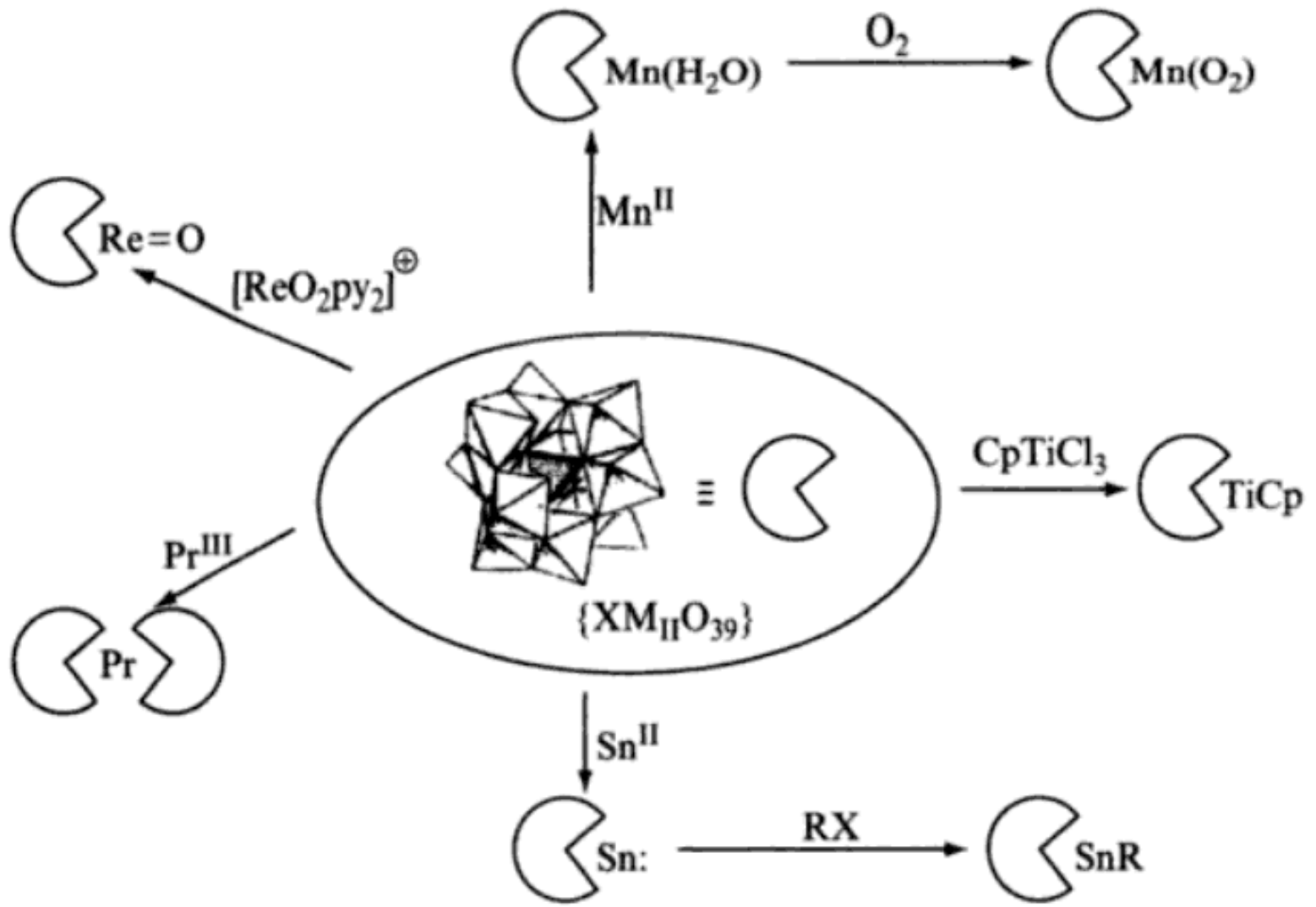
## Основные задачи 4 этапа:

Разработка методик нанесения гибридных супрамолекулярных систем на основе кластеров переходных металлов и полиоксометаллатов. Проведение синтеза экспериментальных образцов гетерогенных катализаторов селективного окисления легких углеводородов. Исследование физико-химических свойств полученных образцов.

**Результаты выполнения работ 4 этапа Государственного контракта включают в себя материалы теоретических и экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач, в том числе:**

- Отработка методики каталитических экспериментов;
- Проведение испытаний каталитической активности синтезированных образцов;
- Подготовка отчетной документации по этапу.

# Реакции аниона Кеггина $\{XM_{11}O_{39}\}^-$ в качестве лиганда



# Нанесение ПОМов на носители

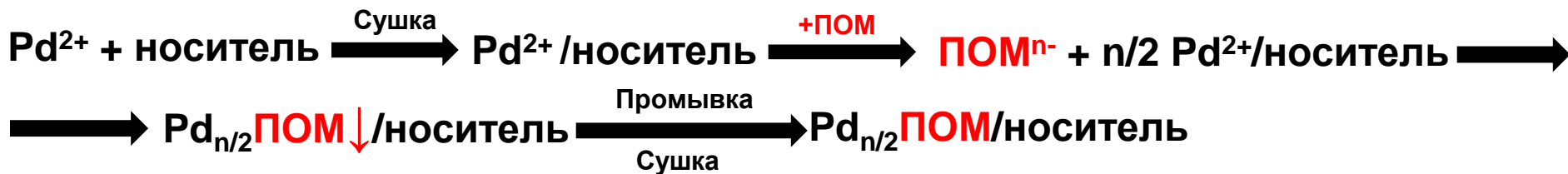
## Адсорбция комплексов на носителе

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.



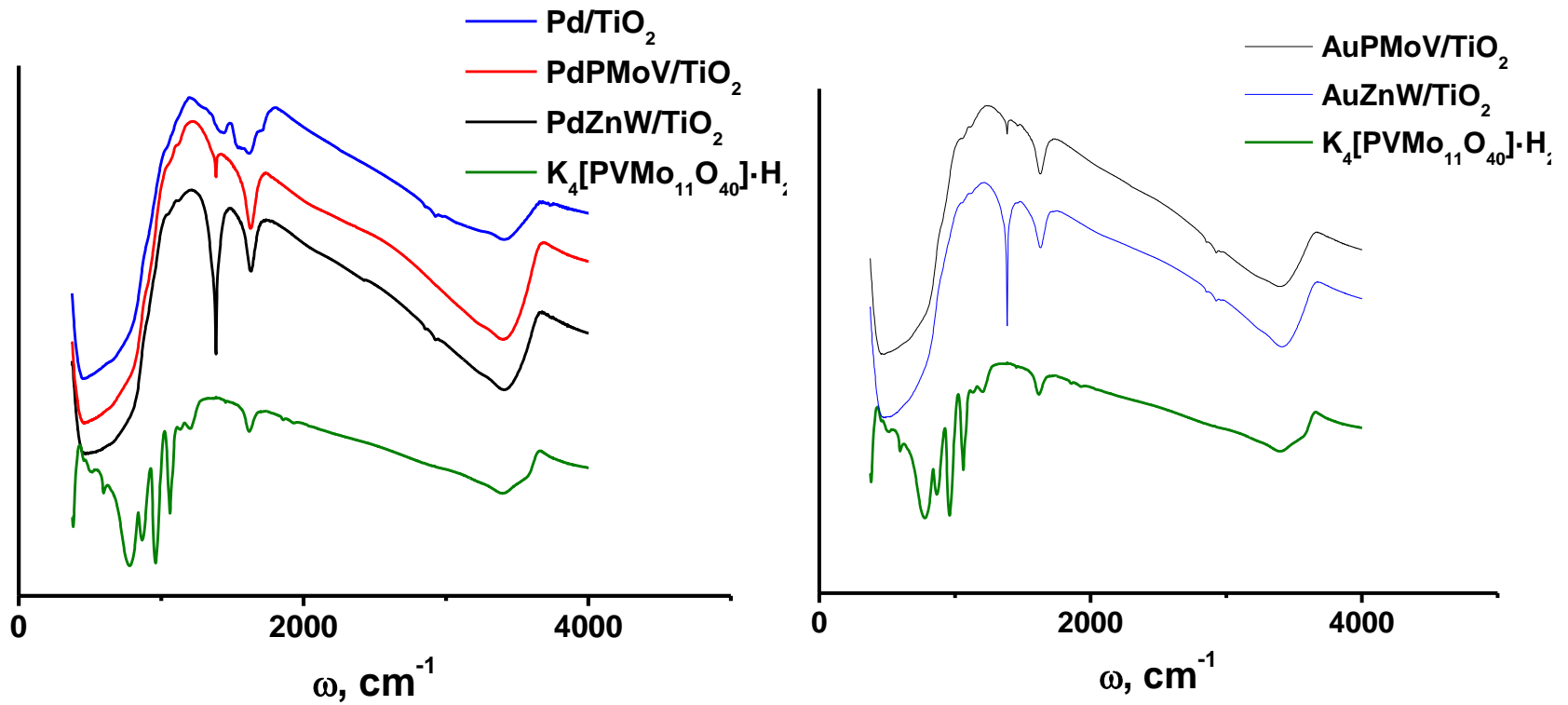
## Осаждение цезиевых солей на носителе

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





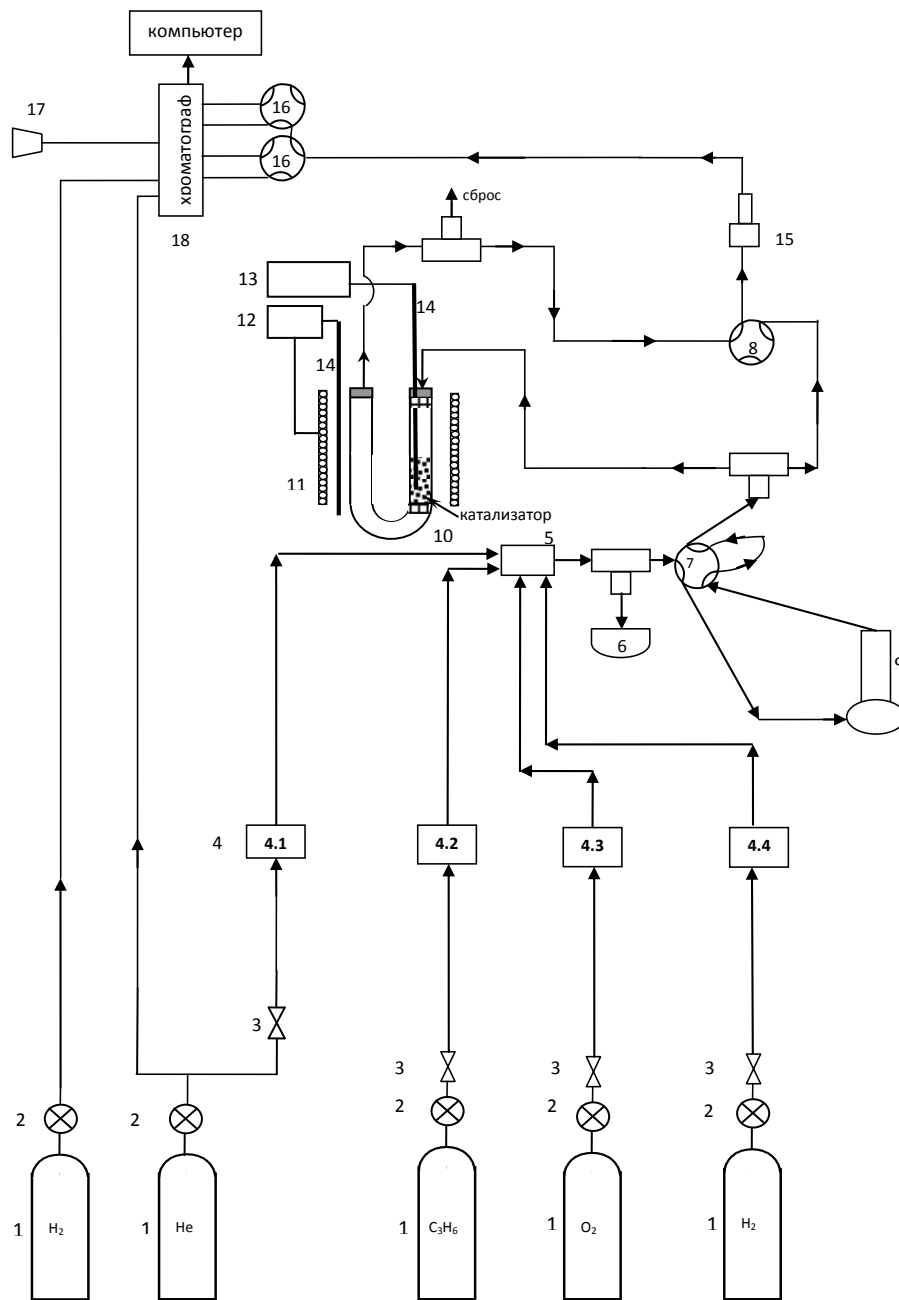
# Исследование структуры нанесенных образцов



ИК спектры катализаторов

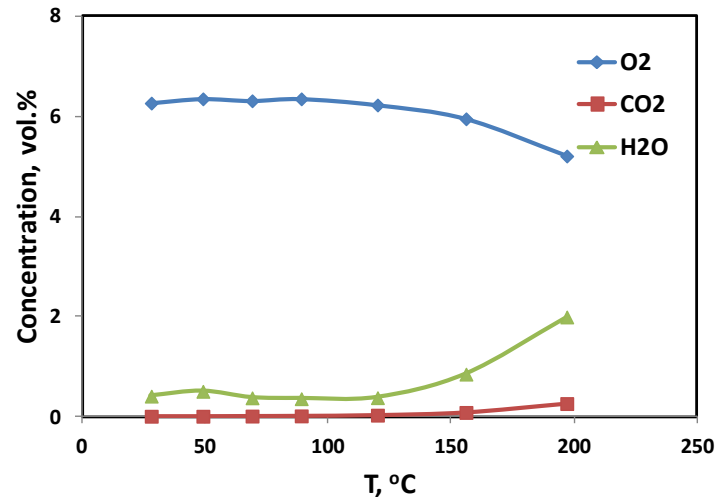
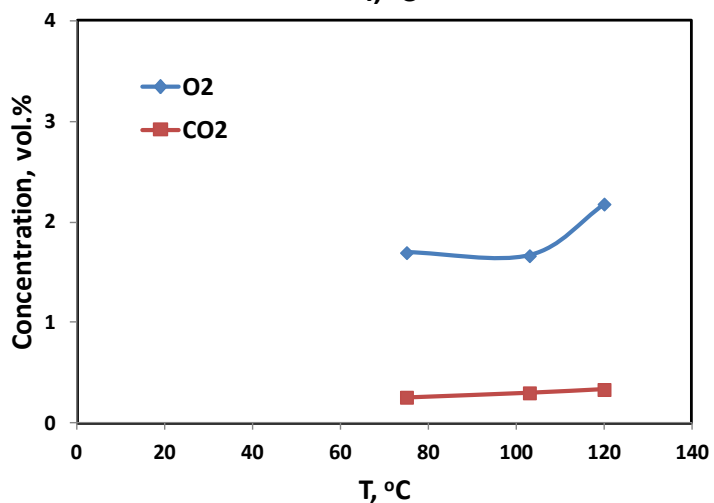
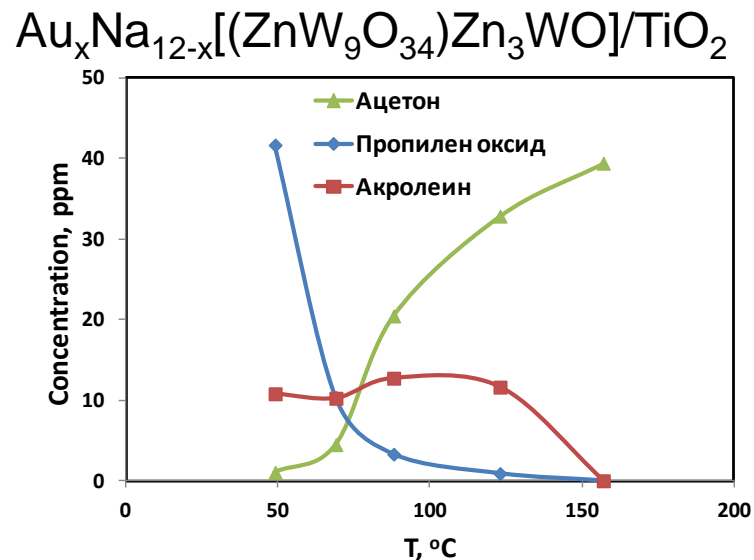
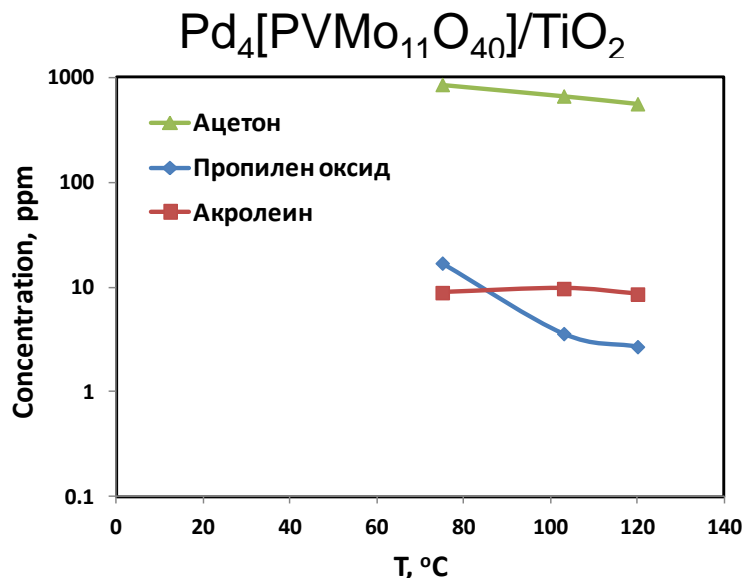
Структура ПОМов сохраняется при нанесении

# 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 Hayeser 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.

# Каталитическая активность катализаторов



Для золото-содержащих катализаторов, в отличие от палладий-содержащих, существует температурная область, где селективно протекают реакции парциального окисления пропилена

# **Гибридные супрамолекулярные системы на основе кластеров переходных металлов и полиоксометаллатов - удобные предшественники каталитических систем**

- **Кластерные комплексы на основе полиоксометаллатов обладают поверхностными центрами различной функциональности – кислотными и окислительно-восстановительными.**
- **Такие комплексы обладают достаточно высокой устойчивостью и могут выполнять каркасную функцию, жестко фиксируя атомы, являющиеся центрами адсорбции реагентов, и тем самым обеспечивать эффективный контакт между адсорбированными формами.**
- **Подходы координационной химии позволяют синтезировать широкий кластерных комплексов, содержащих атомы различных металлов.**

## **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, решением экологических проблем.