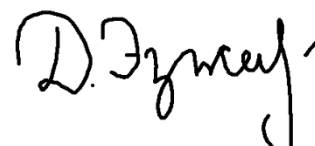


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Эзжеленко Дарья Игоревна

**Закономерности каталитического действия моно- и
биметаллических Pd-нанокмпозитов в превращении этанола в
бутанол-1**

1.4.14 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории молекулярно-организованных каталитических систем кафедры химической кинетики Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель – *Николаев Сергей Александрович*
кандидат химических наук

Официальные оппоненты – *Флид Виталий Рафаилович*
доктор химических наук, профессор, «МИРЭА - Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина

Ведягин Алексей Анатольевич

доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Дирекция, заместитель директора по научной работе

Смирнов Андрей Валентинович

кандидат химических наук, доцент, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра физической химии, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «25» ноября 2022 г. в 17:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.3(МГУ.02.04) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/499040887/>

Автореферат разослан « » октября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
МГУ.014.3(МГУ.02.04),
кандидат химических наук, доцент



Шилина М. И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень ее разработанности

Биоэтанол – это спирт, который получают в ходе ферментации биомассы. Согласно данным [1] годовой профицит производства биоэтанола составляет порядка 3×10^{10} л. Следовательно, этанол можно рассматривать как доступный реагент для разработки на его основе новых технологий. Одним из перспективных процессов конверсии этанола в ценные продукты является реакция, приводящая к образованию бутанола-1, который широко используется в фармацевтике, нефтехимии и парфюмерной промышленности. Так же бутанол-1 применяется в качестве добавок к топливу двигателей внутреннего сгорания, что позволяет снизить зависимость человечества от бензина, полученного из нефти.

Наиболее распространенный из описанных в литературе механизм* конверсии этанола в бутанол-1 состоит из трех стадий: дегидрирования этанола в этаналь, альдольно–кетоновой конденсации этанала в 2-бут-2-енал и гидрирования 2-бут-2-енала в бутанол-1 [2, 3]. Для катализа реакций дегидрирования и гидрирования применяют металлы Ib и VIIIb групп, а также смешанные оксиды ($Mg_xAl_yO_z$, $Mg_xZr_yO_z$), в то время как для конденсации этанала необходимы кислотно–основные центры, расположенные, например, на поверхности оксидов Al, Mg, Zr, Ti [2,3]. В результате катализаторы конверсии этанола в бутанол-1 могут иметь состав: K–CuMg₅CeO_x, MgO–CuO–MnO, Fe/Mg_xAl_yO_z, Cu–CeO₂/C, Ni/TiO₂, Pt/Al₂O₃ и др. Среди описанных в литературе гетерогенных систем наибольшую начальную эффективность в превращении этанола в бутанол-1 проявляет катализатор Ni/Al₂O₃: при 250 °С конверсия этанола равна 25%; селективность по бутанолу равна 80% [4]. В то же время, Ni/Al₂O₃ характеризуется низкой стабильностью работы, которая обусловлена хемосорбцией побочных продуктов крекинга на активных центрах. Так, скорость образования бутанола-1 на Ni/Al₂O₃ снижается на 80–95% спустя всего 12 ч непрерывной эксплуатации. Еще одним примером активного в синтезе бутанола-1 катализатора является система Au/Al₂O₃ (выход бутанола-1 составляет ~ 20%).

* Далее по тексту механизм (I)

1. *Fermentation*. **2021**. V.7. № 4. P. 268–286.
2. *Catal. Sci. Technol.* **2015**. V. 5. P. 3876–3902.
3. *J. of Catalysis*. **2019**. V. 369. P. 501–517.
4. *Catalysts*. **2012**. V. 2. P. 68–84.

Однако, Au-содержащий катализатор также демонстрирует низкую стабильность работы, обусловленную спеканием высокоактивных частиц Au в малоактивные агломераты.

Из приведённых данных видно, что разработка активных и стабильных катализаторов конверсии этанола является актуальной задачей. В настоящей работе данная задача решалась на примере моно- и полиметаллических Pd/Al₂O₃ катализаторов. Выбор палладия в качестве основного металла и оксида алюминия обусловлен двумя факторами. Палладий – это металл, который проявляет высокую активность в целевых процессах гидрирования и дегидрирования, и менее высокую активность в побочных процессах крекинга. Оксид алюминия – это химическое вещество, которое, с одной стороны, обладает необходимыми для катализа альдольно-кетоновой конденсации центрами, а с другой стороны, является одним из немногих материалов, которые успешно используются в качестве носителей для промышленных катализаторов.

Цель работы заключалась в установлении закономерностей каталитического действия и эволюции активных центров модельного катализатора Pd/Al₂O₃ и разработке на основе полученных данных модифицированных Pd-катализаторов, проявляющих высокую стабильность, селективность и активность в конверсии этанола в бутанол-1.

В соответствии с данной целью определены следующие **задачи**:

- 1) Выбор носителя и металла для синтеза модельного монометаллического катализатора;
- 2) Синтез модельного катализатора состава 0.1%Pd/Al₂O₃;
- 3) Изучение формальной кинетики и катализа конверсии сверхкритического этанола на Pd/Al₂O₃ и Al₂O₃;
- 4) Построение основных маршрутов целевых и побочных процессов;
- 5) Установление структуры активных центров Pd/Al₂O₃ до и после дезактивации;
- 6) Проверка вероятных причин дезактивации активных центров Pd/Al₂O₃;
- 7) Разработка и синтез на основе данных 2) – 6) новых би- и полиметаллических катализаторов, проявляющих высокую стабильность, селективность и активность в конверсии этанола в бутанол-1 в течение не менее 100 часов непрерывной работы.

Объекты исследования – катализаторы состава M_1/Al_2O_3 ($M_1 = Au, Pd, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn, Pd-Cu, Pd-Ce, Pd-Fe, Pd-Ni, Pd-Co$), а также модифицированные системы $PdCu/M_2O/Al_2O_3$ ($M_2 = Mg, Ca, Sr, Ba$). **Предмет исследования** – физико-химические и каталитические свойства гетерогенных катализаторов в конверсии этанола при 275 °С.

Методология и методы исследования

- 1) Синтез методом пропитки по влагоемкости 0.5%Au/носитель (носитель = $Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, SiO_2, C$) катализаторов, изучение физико-химических свойств катализатора методами ААС, ПЭМ, РФЭС, ТПД- NH_3 , ЭДА, и низкотемпературной адсорбции N_2 ;
- 2) Проведение каталитических экспериментов по конверсии этанола на 0.5%Au/носитель (носитель = $Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, SiO_2, C$), выбор оптимального носителя;
- 3) Скрининг активности ряда каталитических систем 0.3%Ru/ Al_2O_3 , 0.3%Rh/ Al_2O_3 , 0.6%Pt/ Al_2O_3 , 0.1%Pd/ Al_2O_3 , 0.2%Au/ Al_2O_3 , 0.1%Ag/ Al_2O_3 , 0.1%Fe/ Al_2O_3 , 0.1%Co/ Al_2O_3 , 0.2%Ni/ Al_2O_3 в превращении сверхкритического этанола в бутанол-1 с целью выбора наиболее активного металла;
- 4) Синтез методом осаждения из щелочного раствора нитрата палладия модельного катализатора Pd/ Al_2O_3 (Pd = 0.1 вес.%), изучение физико-химических свойств катализатора методами ААС, ПЭМ, РФЭС, РФА, ИК-спектроскопии ДО, ТПД- NH_3 , ЭДА, и низкотемпературной адсорбции N_2 ;
- 5) Проведение каталитических экспериментов по конверсии этанола, установление маршрутов целевых и побочных процессов с помощью анализа реакционной смеси методами ГХ и ХМС, выявление причин дезактивации Pd/ Al_2O_3 катализатора;
- 6) Модификация Pd-компоненты Pd/ Al_2O_3 металлом M_1 ($M_1 = Fe, Ni, Co, Ce, Cu$), изучение влияния различных прекурсоров металлов, весового содержания металлов, порядка нанесения и температуры восстановления на активность Pd- M_1/Al_2O_3 . Синтез промотированного биметаллического катализатора Pd- M_1/Al_2O_3 различными методами, изучение его физико-химических и каталитических свойств;
- 7) Модификация оптимального биметаллического катализатора Pd- M_1/Al_2O_3 оксидами щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba), изучение его физико-

химических свойств методами ААС, ПЭМ, РФЭС, РФА, ИК-спектроскопии ДО, ТПД-NH₃, ТПВ-N₂, ЭДА, и низкотемпературной адсорбции N₂;

8) Проведение каталитических экспериментов по превращению этанола в бутанол-1, выбор наиболее эффективного катализатора и изучение стабильности его работы.

Научная новизна работы

На основе анализа кинетических закономерностей превращения этанола в бутанол-1 в сверхкритических условиях в присутствии катализатора Pd/Al₂O₃ (Pd = 0.1 вес.%; d(Pd) = 9 нм, Pd(0), S = 163 м²/г) построены основные маршруты целевых и побочных процессов.

Показано, что модификация Al₂O₃ палладием приводит к изменению механизма конверсии этанола в бутанол-1 с межмолекулярной дегидратации этанола на механизм, включающий стадию альдольно-кетоновой конденсации, с последующим ростом начальной скорости образования бутанола-1 в более чем 1000 раз.

Установлено, что в течение 20 ч работы 0.1%Pd/Al₂O₃ теряет более 95% своей активности в образовании бутанола-1, причиной чего является блокировка активных центров палладия, выделяющимся в ходе побочных процессов СО.

Разработаны методы синтеза промотированных металлом M₁ (M₁ = Fe, Ni, Co, Ce, Cu) Pd-катализаторов, позволяющие снизить адсорбцию СО за счет лиганд-эффекта, при этом наибольший эффект достигается в Pd-Cu/Al₂O₃ катализаторах, содержащих частицы сплава Pd⁰Cu⁰. Предложены оптимальные условия синтеза Pd-Cu/Al₂O₃ катализаторов, включающие весовое содержание, порядок и способ нанесения металлов, вид прекурсоров Pd и Cu, температуру восстановления.

Показано влияние щелочноземельного модификатора M₂O (M₂ = Mg, Ca, Sr, Ba) на структуру и активность Pd-Cu/Al₂O₃ систем. Модификация носителя оксидами Ca, Sr, Ba приводит к снижению скорости образования основного побочного продукта (этоксиэтан) более чем в 100 раз в сравнении с немодифицированным Pd-Cu/Al₂O₃ катализатором.

Теоретическая и практическая значимость

Разработан «one-pot» синтез бутанола-1 путем каталитической конверсии этанола в присутствии нанесенных на оксид алюминия PdCu наночастиц. В

оптимальных условиях (275 °С, сверхкритическое состояние этанола) Pd-Cu катализатор обеспечивает селективность по бутанолу-1 (70%) при конверсии этанола (40%) в течение 100 ч непрерывной работы.

Результаты структурных и каталитических данных работы могут быть использованы для прогнозирования реакционной способности наноконкомпозитов Pd в различных процессах, а разработанная методика синтеза Pd-Cu систем может быть использована для получения новых высокостабильных катализаторов конверсии биооксигенатов в ценные продукты.

Положения, выносимые на защиту:

- Наноконкомпозиты Pd/Al₂O₃ являются высокоактивными катализаторами синтеза бутанола-1 из этанола по механизму, включающему стадии дегидрирования этанола в этаналь, альдольно-кетоновой конденсации этанала в 2-бут-2-еналь и гидрирования 2-бут-2-еняля в бутанол-1, но при этом обладают низкой стабильностью работы за счет сорбции на центрах Pd⁰ побочного продукта (CO);
- Модификация систем Pd/Al₂O₃ добавками металлов (Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) приводит к росту стабильности работы катализаторов в реакции образования бутанола-1 из этанола;
- Наиболее эффективным катализатором конверсии этанола в бутанол-1 является Pd-Cu наноконкомпозит, который работает без потери высокой активности по бутанолу-1 в течение 100 ч реакции.

Степень достоверности

Структура катализаторов установлена с применением комплекса физико-химических методов, таких как ААС, ПЭМ, РФЭС, РФА, ИК-спектроскопия ДО адсорбированного СО, ТПД-NH₃, ТПВ-N₂, ЭДА и низкотемпературная адсорбция N₂, а также сопоставлением полученных экспериментальных результатов с литературными данными. Состав исходных веществ и продуктов реакции установлен на основании анализа реакционной смеси методами газовой, газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Достоверность и надежность полученных результатов подтверждена наличием ряда публикаций в высокорейтинговых журналах.

Личный вклад автора заключается в проведении анализа литературы по основным направлениям работы, постановке целей и задач исследования, выборе

методов решения поставленных задач. Автор научной работы самостоятельно выполнял или принимал участие в синтезе каталитических систем, в изучении физико-химических и каталитических свойств катализаторов, в интерпретации полученных данных, подготовке к публикации статей, представлении результатов на российских и международных конференциях в форме устных и стендовых докладов. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад Эжжеленко Д.И. является определяющим и составляет от 40 до 80%.

Публикации и сведения об апробации результатов исследований

Основное содержание работы в полной мере изложено в 11 печатных публикациях (общим объемом 4.4 печатных листа), из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ, и 6 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях.

Основные материалы работы представлены в виде стендовых и устных докладов на конференциях: Международные научные конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», «Ломоносов-2019», «Ломоносов-2020», «Ломоносов-2021», «Ломоносов-2022» (Москва, Россия, 2018 - 2022); XXX, XXXI, XXXII, XXXIII симпозиумы «Современная химическая физика» (Туапсе, Россия, 2018 – 2021); III и IV Всероссийские конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, Россия, 2018 и 2019), XXXV и XXXVI Всероссийские симпозиумы молодых ученых по химической кинетике (Москва, Россия, 2018 и 2019), IX и X конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2019 и 2020), Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Новосибирск, Россия, 2021), XII Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием) (Грозный, Россия, 2021).

Структура и объем диссертации

Материал диссертации изложен на 134 страницах машинописного текста и состоит из 6 разделов, включающих введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение и список

цитируемой литературы. Работа содержит 71 рисунок и 13 таблиц. Список литературы включает 152 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В Главе **Литературный обзор** рассмотрены механизмы каталитической конверсии этанола в бутанол-1 и подробно описаны стадии наиболее вероятного механизма (I). Рассмотрены термодинамические и кинетические аспекты механизма (I). Проиллюстрирована эффективность гомогенных, гетерогенных и смешанных систем в катализе конверсии этанола в бутанол-1, описаны достоинства и недостатки каждого типа катализаторов. Приведены известные механизмы дезактивации катализаторов.

Глава **Экспериментальная часть** содержит перечень исходных материалов, методики синтеза катализаторов, методологию проведения структурных и каталитических экспериментов, а также описание используемого оборудования.

В работе с помощью осаждения (DP) и пропитки (IM) получены образцы: 0.2% Au(DP)/Al₂O₃; Au(IM)/носитель (носитель = Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, C; Au = 0.5 вес. %); 0.1% Pd(DP)/Al₂O₃; M₁(IM)/0.1% Pd(DP)/Al₂O₃ (M₁ = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn; v[Pd] : v[M] = 1 : 1); 0.2% Cu(IM)/0.3% Pd(DP)/Al₂O₃; 0.2% Cu(IM)/0.3% Pd(IM)/Al₂O₃; 0.3% Pd(IM)/0.2% Cu(IM)/Al₂O₃; 0.3% Pd(IM)+0.2% Cu(IM)/Al₂O₃; 5% M₂O(IM)/Al₂O₃ и 0.2% Cu(IM)/0.3% Pd(IM)/5% M₂O(IM)/Al₂O₃ (M₂ = Mg, Ca, Sr, Ba); M₁(IM)/Al₂O₃ (M₁ = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn, Ru, Rh, Pt; [M] = 0.1 - 0.6 вес.%). Перед использованием катализаторы восстанавливали водородом при 200 °С. Также в работе тестировали катализаторы сравнения: 0.3% Pt-0.3% Re/Al₂O₃ (ОАО «АЗКиОС», РБ-35ЮКА); 5% Ni-10% Mo/Al₂O₃ (ОАО «АЗКиОС», СГК-5); полученный из биметаллического ацетатного комплекса образец 0.4% Pd-0.2% Cu/Al₂O₃-bim; катализатор 0.2% Cu/0.3% Pd/Al₂O₃-ac, синтезированный методом пропитки носителя из раствора ацетилацетонатных комплексов металлов; катализатор 0.05% Pd-0.01% Cu/Al₂O₃-LED, полученный с помощью лазерного электродиспергирования PdCu сплава.

Содержание металлов в образцах определяли с помощью атомной абсорбционной спектрометрии (ААС). Текстуальные характеристики исследовали с

помощью низкотемпературной адсорбции N₂. Кислотность измеряли с помощью температурно-программируемой десорбции NH₃ (ТПД-NH₃). Фазовый состав образцов изучали методом рентгеновской дифракции (РФА). Для определения состава и структуры поверхности гетерогенных катализаторов применяли методы сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), температурно-программируемое восстановление (ТПВ-H₂) и Фурье ИК-спектроскопию диффузного отражения (ИКС ДО). Элементный состав поверхности катализаторов определяли с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на входящих в комплектацию электронных микроскопов приставках.

Каталитические тесты проводили на установке автоклавного типа. В стандартном эксперименте в реактор помещали 25-30 мл этанола и 1-5 г катализатора. Реактор закрывали и продували аргоном. Реакцию проводили при 275 °С и 100 атм в течение 1-5 ч. Перемешивание реакционной смеси обеспечивали магнитной мешалкой (частота вращения 1200 об./мин). По завершении эксперимента реактор охлаждали, отбирали весь объем реакционного газа в газгольдер и проводили анализ газовой смеси методом газовой хроматографии (ГХ). Далее проводили отбор жидкой фракции и анализировали ее качественный и количественный состав с помощью газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Конверсию этанола (α) рассчитывали по формуле $\alpha = [(C_2H_5OH)_i - (C_2H_5OH)_f] \times (C_2H_5OH)_i^{-1} \times 100\%$, где $(C_2H_5OH)_f$ - количество этанола в реакционной смеси после реакции в молях; $(C_2H_5OH)_i$ - исходное количество этанола в молях. Селективность (S_i) органических соединений (i) рассчитывали через количество единиц углерода по формуле $S_i = N/2 \times n_i \times [(C_2H_5OH)_i - (C_2H_5OH)_f]^{-1} \times 100\%$, где $[(C_2H_5OH)_i - (C_2H_5OH)_f]$ - количество превращенного в ходе реакции этанола в молях; n_i - количество i -го компонента в молях; N - число атомов углерода в органическом соединении (i). Погрешность определения α , S_i составляет $\pm 5\%$. Удельную активность (A) рассчитывали по формуле $A = \alpha \times S_i \times (C_2H_5OH)_i \times 10^{-4} \times \tau^{-1} \times m^{-1} \times \omega(Pd)^{-1} \times M(Pd)$, где τ - время реакции в часах, m - масса катализатора в граммах, $\omega(Pd)$ - весовое содержание палладия в %, $M(Pd)$ - молярная масса палладия в г/моль. Погрешность определения

А составляет $\pm 8\%$. Параметр $A\alpha/A\beta$ рассчитывали, как отношение активности по этоксиэтану к активности по бутанолу-1.

В Главе **Обсуждение результатов** представлены и обсуждены результаты исследования моно- и биметаллических каталитических систем физико-химическими методами и их каталитические свойства в конверсии этанола в бутанол-1.

В Главе **Заключение** представлены основные итоги выполненного исследования и выводы, а также перспективы дальнейшей разработки темы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Выбор носителя и металла для синтеза модельного монометаллического катализатора

В предварительных экспериментах на примере систем 0.5% Au/носитель (носитель = Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , C) выбран оптимальный носитель (Al_2O_3), который позволяет получать высокоактивные в конверсии этанола в бутанол-1 частицы нуль-валентного металла размером 2-5 нм. В результате тестирования ряда низкопроцентных катализаторов (0.2% Au/ Al_2O_3 , 0.3% Ru/ Al_2O_3 , 0.3% Rh/ Al_2O_3 , 0.6% Pt/ Al_2O_3 , 0.1% Pd/ Al_2O_3 , 0.1% Ag/ Al_2O_3 , 0.1% Fe/ Al_2O_3 , 0.1% Co/ Al_2O_3 , 0.2% Ni/ Al_2O_3) выбран оптимальный металл для синтеза монометаллического катализатора – Pd. В результате проделанной работы установлен химический состав наиболее активного монометаллического катализатора – Pd/ Al_2O_3 .

Структура и каталитические свойства 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 и Al_2O_3

Измеренные с помощью адсорбции N_2 и ТПД- NH_3 текстурные параметры Al_2O_3 и 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что в ходе синтеза катализатора удельная поверхность, средний размер пор и кислотность носителя не претерпевает существенных изменений. Полученный результат объясняется малым весовым содержанием наносимого на поверхность Al_2O_3 металла (0.1 вес.%).

Таблица 1. Текстурные и структурные параметры носителя и модельного катализатора*

Образец	S , м ² /г	D_n , нм	[AS], мкмоль/г	АЦ	[Pd] _v , вес. %	D_{Pd} , нм	Е Pd 3d _{5/2} , эВ
Al_2O_3	163	7.4	230	Al ³⁺ , H ⁺	-	-	-
0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3	162	7.2	227	Al ³⁺ , H ⁺ , Pd ⁰	0.09	9	335.2

* S – поверхность по БЭТ; D_n – размер пор; AS – кислотность по NH_3 ; D_{Pd} – средний размер частиц палладия; Е Pd 3d_{5/2} – энергия связывания электронов; АЦ – активные центры; [Pd]_v – содержание палладия

Изображение Pd частиц и гистограмма распределения частиц по размерам в 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ приведены на рис.1. Видно, что размер частиц варьируется от 2 до 18 нм, а средний размер частиц Pd равен 9 ± 2 нм (Рис.1, Табл. 1).

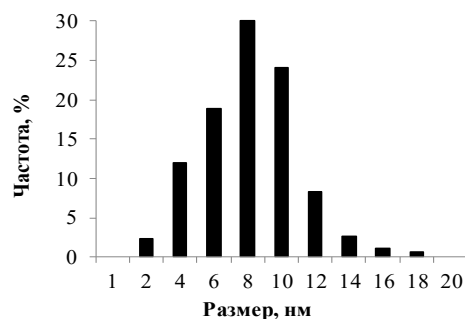
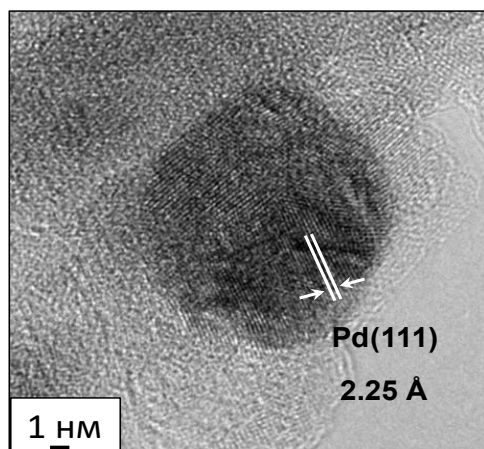


Рисунок 1. Микрофотография ПЭМ и гистограмма распределения частиц Pd по размеру



Рисунок 2. РФЭ-спектр Pd 3d

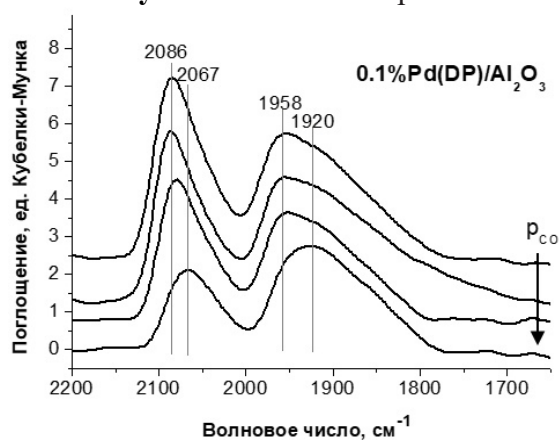


Рисунок 3. ИК-спектры ДО адсорбированного СО

РФЭ-спектр Pd 3d для 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ представлен на рис. 2. Энергия связывания электронов Pd 3d_{5/2} в спектре катализатора равно 335.2 ± 0.1 эВ. Данное значение энергии связывания является типичным для нанесенных на оксид алюминия фаз металлического палладия. В ИК-спектрах ДО адсорбированного на 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ СО (Рис.3) наблюдаются полосы около 2086 и 1958 см⁻¹, которые относятся к линейным ($\nu = 2050-2100$ см⁻¹) и мостиковым ($\nu = 1800-2000$ см⁻¹) карбонилам Pd⁰-СО, образующимся на поверхности частиц Pd(0). В ИК-спектрах отсутствуют полосы Pdⁿ⁺-СО в области 2150–2180 см⁻¹. Данные ИК-спектроскопии согласуются с данными РФЭС и свидетельствуют о полном восстановлении металла на поверхности частиц палладия в исходном катализаторе.

Согласно данным ГЖХ и ХМС основным продуктом конверсии этанола на Al₂O₃, является этоксиэтан (80.63%) (Табл. 2). Это соединение образуется в

результате межмолекулярной дегидратации этанола на кислых центрах Al^{3+} и H^+ , которые были выявлены при анализе структуры носителя (Табл. 1).

Таблица 2. Состав продуктов спустя 2 ч конверсии этанола на носителе и катализаторе

Состав жидкой фракции (%)	Al_2O_3	0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3
Бутанол-1	7.81	72.63
Этоксигексан	80.63	8.62
Этаналь	-	0.22
2-Бутен-1-ол	-	0.87
Бутаналь	-	0.43
Бутанол-2	-	0.36
Гексанол-1	1.19	6.88
Диэтоксигексан	-	0.29
Этоксигексан	0.11	0.94
Этоксигексан	-	0.14
Бутан	4.71	2.17
Бутен	2.03	2.61
Этилацетат	1.51	1.16
Бутанон-2	1.4	-
C_{5+}	0.61	2.68
$\sum RH$ (моль)	0.4	0.39

Состав газовой фракции (%)	Al_2O_3	0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3
H_2	0.41	33.06
CO_2	33.56	28.12
Метан	6.73	27.02
Этан	14.04	3.11
Этен	27.63	0.56
Пропан	9.11	6.22
Пропен	3.39	0.52
Бутан	0.67	0.33
Бутен-1	4.46	0.36
CO	-	0.7
$\sum RH$ (моль)	0.03	0.25

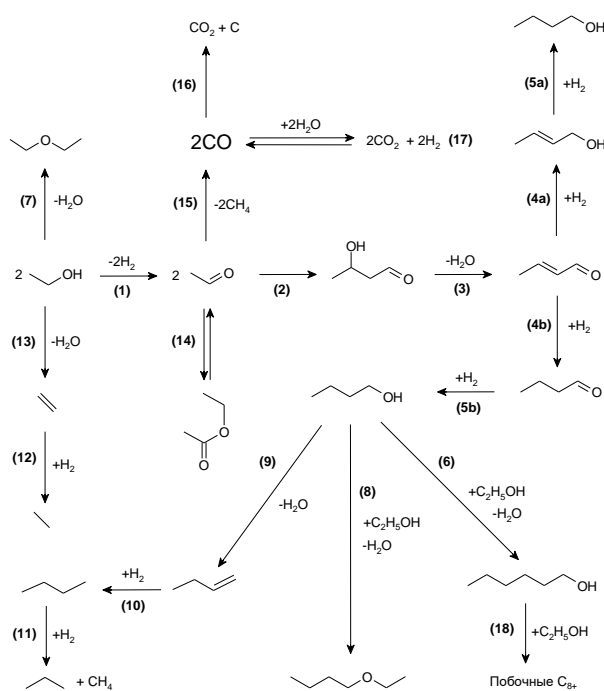


Рисунок 4. Конверсия этанола на 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3

Количество образующегося на Al_2O_3 бутанола-1 равно 7.81%, что примерно в 10 раз меньше, чем этоксигексана. В ходе катализа на Al_2O_3 типичные интермедиаты механизма (I), такие как этаналь, 2-бутен-1-ол или бутаналь, не образуются. Этот результат указывает на то, что вероятным путем образования бутанола-1 на Al_2O_3 является не механизм (I), а прямая конденсация молекул этанола с участием центров Al^{3+} и O^{2-} .

Основной образующийся на 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 продукт – это бутанол-1, содержание которого равно 72.63% (Табл. 2). В составе жидких продуктов обнаружены примеси этанала, 2-бутен-1-ола и бутанала, что указывает на превращение этанола в бутанол-1 по механизму (I). Помимо бутанола-1 в

образующихся на 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ продуктах содержатся гексанол-1 (6.88%), этоксиэтан (8.62%), следовое количество углеводородов C₅₊ и газов (H₂, C₁-C₄, CO₂ и CO). Составленные на основе Табл.2 и известных органических реакций маршруты образования основных и побочных продуктов приведены на рис. 4.

Кинетические кривые расхода этанола и накопления основных продуктов представлены на рис. 5. Обработка экспериментальных данных дает следующие величины начальных скоростей образования субстратов на Al₂O₃: бутанол-1 (0.0008 моль·л⁻¹·ч⁻¹); этоксиэтан (0.08 моль·л⁻¹·ч⁻¹). При переходе от 2 до 5 ч скорости образования этоксиэтана и бутанола-1 практически не меняются.

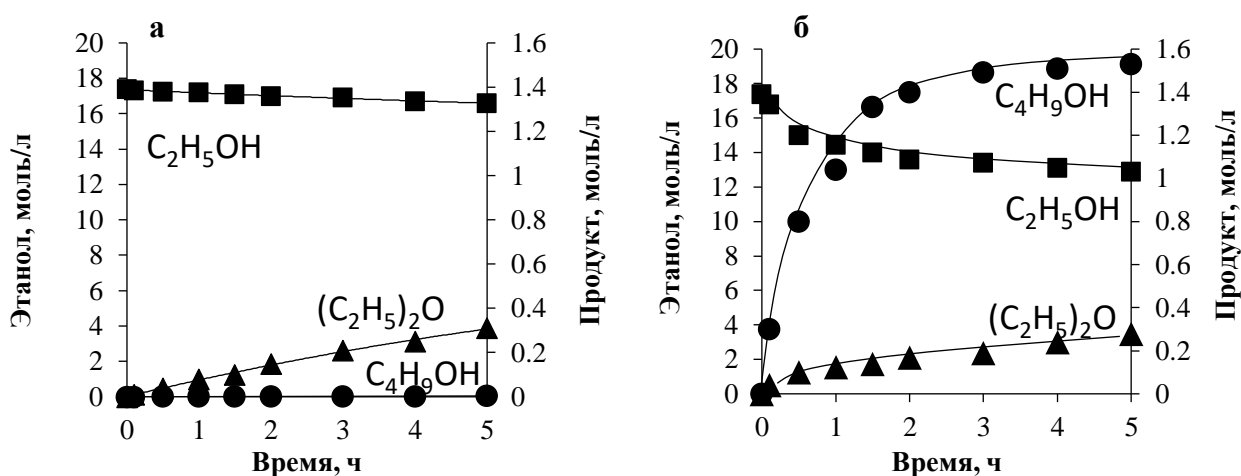


Рисунок 5. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов на Al₂O₃ (а) и 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (б). Условия реакции: V этанола = 30 мл; m (кат) = 5 г; T = 275 °C

Из Рис. 5 видно, что начальная скорость расхода этанола на 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ выше, чем на Al₂O₃. Полученный результат объясняется наличием в Pd-катализаторе центров Pd⁰, которые также участвуют в превращениях спирта (Табл. 2 и Рис. 4). Измеренная в интервале от 0 до 5 ч скорость образования этоксиэтана на 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ составляет 0.08 моль·л⁻¹·ч⁻¹, что близко к скорости образования этоксиэтана на Al₂O₃. Полученный результат указывает на одинаковый механизм конверсии этанола в этоксиэтан как на Al₂O₃, так и 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. Активными центрами реакции в данном случае выступают одни и те же кислые центры носителя.

Измеренная в интервале от 0 до 2 ч начальная скорость образования бутанола-1 на 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ составляет 0.7 моль·л⁻¹·ч⁻¹, что примерно в 1000 раз выше, чем скорость образования бутанола-1 на Al₂O₃. Полученный результат объясняется изменением механизма конверсии этанола в бутанол-1 при формировании в нанесенном катализаторе новых активных центрах Pd⁰-Al₂O₃ (см. Табл.2).

При переходе от 2 до 3 ч процесс накопления бутанола-1 на 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ замедляется и в интервале от 3 до 5 ч практически останавливается (Рис. 5). Оценка скорости образования бутанола-1 в интервале от 3 до 5 ч дает величину 0.02 моль·л⁻¹·ч⁻¹, что ≈ 40 раз меньше начальной скорости образования бутанола-1. Отметим, что возможный выход бутанола-1 (95%) [4] не достигается, поэтому наблюдаемое снижение активности катализатора указывает на его дезактивацию.

Механизм дезактивации 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Для установления причин потери активности 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ были выдвинуты вероятные модели дезактивации за счет: изменения пористой структуры катализатора; блокировки кислотных центров носителя; удаления фаз Pd с поверхности катализатора; изменения степени окисления Pd в катализаторе; спекания фаз Pd в системе; химического отравления продуктами реакционной смеси. В ходе проверочных экспериментов оказалось, что 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ дезактивируется за счет сорбции CO на центрах Pd⁰.

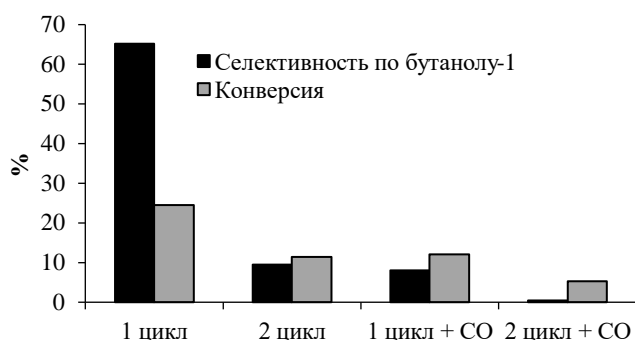


Рисунок 6. Конверсия этанола и селективность по бутанолу-1 на 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ в 1-м и 2-м цикле тестирования, а также в присутствии CO

Проверку модели дезактивации 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ за счет сорбции CO проводили методом отравления (Рис. 6). Суть эксперимента заключалась в следующем. В автоклав с этанолом и 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ добавляли 1 × 10⁻⁴ моль CO, что сопоставимо с общим количеством палладия в навеске 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. Далее проводили два цикла тестирования по 5 ч каждый. Оказалось, что уже в 1-м цикле выход продуктов на отравленном до реакции катализаторе в 16 раз ниже, чем при конверсии этанола с исходным Pd катализатором. Во 2-м цикле тестирования отравленный до реакции Pd катализатор полностью теряет свою активность.

Промотирование Pd-компоненты 0.1%(DP)Pd/Al₂O₃

Для разработки устойчивых к сорбции CO катализаторов использовали лиганд-эффект в системах Pd-M (M = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn). Известно, что металлы M являются модификаторами электронной структуры Pd и смещают положение центра d-зоны Pd вниз от уровня Ферми (Табл. 3). В свою очередь смещение центра d-зоны

Pd вниз от уровня Ферми приводит к снижению энергии связывания CO с Pd. Следовательно, катализаторы Pd-M/Al₂O₃ должны обладать большей, чем Pd/Al₂O₃, устойчивостью к отравлению. Результаты по измерению активности приготовленных в настоящей работе катализаторов M(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (M = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn), $v(M) = v(Pd)$), 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ и 0.1%M(IM)/Al₂O₃ представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что нанесенные промоторы M проявляют низкую активность в конверсии этанола, что позволяет корректно сравнивать активность моно- и биметаллических Pd-катализаторов. Видно, что модификация 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ добавками Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn действительно приводит к росту стабильности и позволяет сохранить высокую активность в ходе длительных экспериментов (Табл.3, см, например, 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, 1 и 20 циклы).

Таблица 3. Активность M(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (M = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn, $v(M) = v(Pd)$), 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ и 0.1%M(IM)/Al₂O₃ в конверсии этанола в бутанол-1. N – номер цикла тестирования, $\epsilon_d(Pd) - \epsilon_F(Pd)$ - разница энергий между центром d-зоны палладия и уровнем Ферми палладия по данным расчетов (*Advances in Catal.* **2000**. V. 45. P. 71–129); α – конверсия этанола; S – селективность по бутанолу-1; A – активность по бутанолу-1

Катализатор	N	$\epsilon_d(Pd) - \epsilon_F(Pd)$, эВ	α , %	S, %	$A \times 10^4$, моль \times ч ⁻¹ \times г ⁻¹
0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	-	24	65	27.1
0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	2	-	11.4	9.5	0.17
0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃ +CO *	1	-	12	8	0.16
0.1%Ce(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	-2.3	32	64	42.8
0.1%Zn(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	-2.45	59	53	65.3
0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	-2.5	45.6	69.5	66.2
0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃ +CO *	1	-2.5	41	73	62.5
0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	20	-2.5	40.4	72	60.7
0.1%Ni(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	-2.8	29	73	44.2
0.1%Fe(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	-3.1	33	70	48.2
0.1%Co(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	-3.2	32	70	46.8
0.1%Co(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃ +CO *	1	-3.2	31.4	69.3	45.4
0.1%M(IM)/Al ₂ O ₃	1	-	<5	<20	<2

*В автоклав с катализатором и этанолом добавляли 1×10^{-4} моль CO.

Наибольшую активность в конверсии этанола в бутанол-1 продемонстрировал образец 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. В 1-м цикле его активность составила 66.2×10^{-4} моль \times ч⁻¹ \times г⁻¹, что примерно в 2 раза выше, чем у 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. В 20-и последовательных циклах тестирования активность 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ практически не меняется, что указывает на высокую стабильность работы катализатора (Табл. 3). Добавление избытка CO в смесь до начала реакции также не

приводит к дезактивации катализатора. Как и Pd-Cu катализатор, образцы 0.1%M(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (M = Ce, Fe, Ni, Co, Zn) не теряют стабильность и активность ни при добавлении в реактор СО, ни в повторных циклах тестирования (табл. 3). Однако, в отличие от наиболее эффективного Pd–Cu-образца, эти системы характеризуются пониженной активностью, что, вероятно, обусловлено снижением сорбции и активации этанола на Pd в биметаллических фазах Pd-M.

Из приведенных в настоящем разделе данных следует, что оптимальным промотором палладиевой компоненты катализатора, который обеспечивает стабильную работу катализатора и высокий выход бутанола-1, является медь.

Влияние условий синтеза на активность Pd-Cu/Al₂O₃ катализаторов

В результате проведенных экспериментов выбраны оптимальные условия синтеза Pd-Cu/Al₂O₃ катализатора: метод нанесения Pd и Cu – пропитка носителя по влагоемкости; прекурсоры – Pd(NO₃)₂ и Cu(NO₃)₂; суммарное содержание металлов – 0.5 вес. %; мольное отношение Pd:Cu = 1:1; последовательный порядок нанесения металлов; температура восстановления катализатора = 200 °С.

Структура и каталитические свойства полученного в оптимальных условиях 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ катализатора

Структурные характеристики оптимизированного катализатора 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ приведены в табл. 4. Как и в случае 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, дополнительное нанесение 0.2 вес.% меди в Pd-содержащий катализатор не оказывает существенного влияния на удельная поверхность, средний размер пор и кислотность. По данным ПЭМ-ЭДА (Рис. 7), определено наличие трех типов частиц в 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃: индивидуальные частицы Pd, индивидуальные частицы Cu и биметаллические частицы PdCu. Относительное содержание моно- и биметаллических частиц составило 20 и 80 %, соответственно.

Таблица 4. Текстурные и структурные параметры 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃*

<i>S</i> , м ² /г	<i>D_n</i> , нм	[AS], мкмоль/г	АЦ	[Pd] _v , вес. %	[Cu] _v , вес. %	<i>D_{Pd}</i> , нм	<i>D_{Cu}</i> , нм	<i>D_{PdCu}</i> , нм	Е Cu 2p _{3/2} , эВ	Е Pd 3d _{5/2} , эВ
160	7.1	229	Al ³⁺ , H ⁺ , Pd ⁰ , Cu ⁰ , Pd ⁰ Cu ⁰	0.29	0.2	9	3	4	933.4	334.4

* [Cu]_v – содержание меди; *D_{Cu}* – средний размер частиц меди; *D_{PdCu}* – средний размер биметаллических PdCu частиц; Е Cu 2p_{3/2}– энергия связывания электронов.

Из рис. 7 видно, что на поверхности Al_2O_3 присутствуют частицы Cu со средним размером 3 ± 1 нм. Поверхность частиц меди представлена гранью с

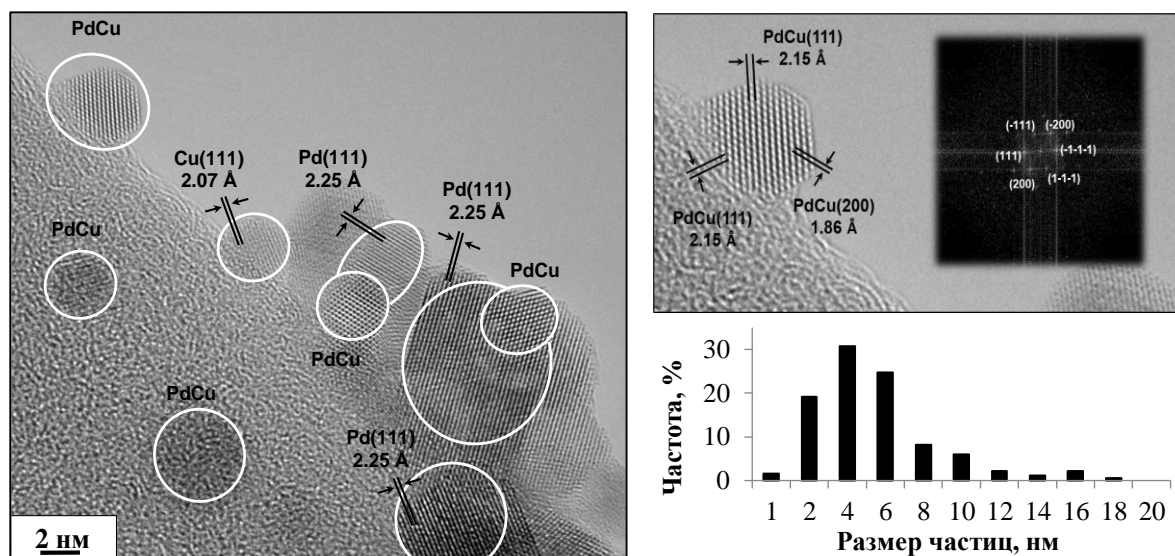


Рисунок 7. Микрофотография ПЭМ Pd-Cu катализатора, микрофотография PdCu частицы с паттерном дифракции электронов и гистограмма распределения PdCu частиц по размеру

межплоскостным расстоянием 2.07 \AA . Это значение близко к таковому для грани Cu(111) металлической меди (JCPDS 04-0836). Рассчитанная из рис. 12 постоянная решетки a составляет 3.56 \AA , что близко к постоянной ГЦК решетки Cu^0 (3.61 \AA). Размер и структура отдельной Pd частицы схожи с размером и структурой монометаллического аналога (Рис. 1). Поверхность частицы Pd с межплоскостным расстоянием 2.25 \AA , соответствует грани Pd(111) металлического палладия (JCPDS 65-6174). Рассчитанная из рис. 12 постоянная решетки a составляет 3.88 \AA (a ГЦК $\text{Pd}^0 = 3.89 \text{ \AA}$) Индивидуальные частицы Pd имеют средний размер 9 ± 2 нм.

Структура PdCu частицы определена как ГЦК, как показано на паттерне дифракции электронов. Межплоскостные расстояния для плоскостей (200) и (111) составляют 1.87 и 2.16 \AA ., соответственно. Рассчитанная постоянная ГЦК решетки составляет 3.74 \AA . Полученное из рис. 7 значение a находится между значениями постоянной решетки для чистых металлов (a Pd = 3.89 \AA , a Cu = 3.56 \AA), что указывает на образование сплава. Рассчитанное содержание Pd и Cu в сплаве составляет ~ 40 и 60% . Из рисунка 7 видно, что гистограмма распределения PdCu частиц мономодальная, размер частиц PdCu составляет 2–18 нм. Средний размер PdCu частиц в $0.2\% \text{Cu(IM)}/0.3\% \text{Pd(IM)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе равен, 4 ± 2 нм.

По данным ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО на поверхности 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ образуется меньшее количество карбониллов палладия Pd⁰-СО в сравнении с 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. Эти результаты согласуются с данными тестирования более стабильных катализаторов (Табл. 3). Палладий на поверхности находится в виде Pd⁰. Из РФЭ-спектров также следует, что медь и палладий находятся в ноль-валентном состоянии. На спектрах 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ наблюдается отрицательный сдвиг пика Pd 3d_{5/2} и положительный сдвиг пика Cu 2p_{3/2} относительно монометаллических аналогов. Наблюдаемые сдвиги указывают на формирование контакта между металлами с последующим переносом заряда от менее электроотрицательной Cu (1.9) к более электроотрицательному Pd (2.2).

При 275 °С основными продуктами конверсии этанола на 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ катализаторе являются бутанол-1 и этоксиэтан с начальными скоростями образования 0.7 и 0.2 моль·л⁻¹·ч⁻¹, соответственно. Согласно составу продуктов, вероятным механизмом образования из этанола бутанола-1 является механизм (I). Вероятный механизм образования эфира – межмолекулярная дегидратация на кислых центрах носителя.

Активность по бутанолу-1 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ образца (179 × 10⁻⁴ моль×ч⁻¹×г⁻¹) в 3 раза выше, чем на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (66.2 × 10⁻⁴

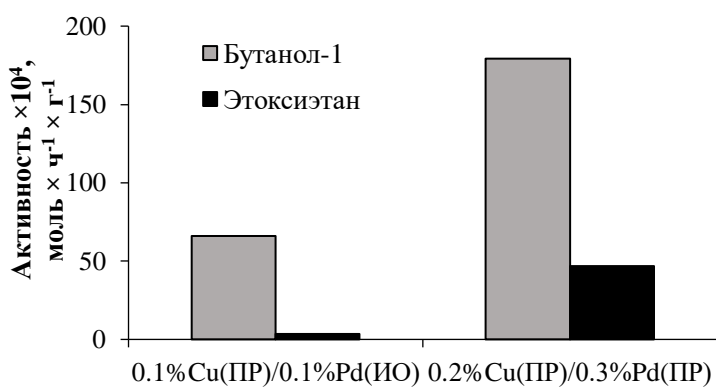


Рисунок 8. Активность по бутанолу-1 и этоксиэтану Pd-Cu катализаторов

моль×ч⁻¹×г⁻¹) (Рис. 8 и Табл. 2).

Различие в активностях по бутанолу-1 для данных систем обусловлено увеличением количества активных центров реакции Pd⁰-Al₂O₃ в 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ образце.

Однако, активность по этоксиэтану на 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ (46.8 × 10⁻⁴ моль × ч⁻¹ × г⁻¹) на порядок выше, чем на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (3.3 × 10⁻⁴ моль × ч⁻¹ × г⁻¹). Наблюдаемое различие, вероятно, обусловлено синтетическими особенностями приготовления катализаторов. В отличие от 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃, в ходе

приготовления 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ используют щелочь, которая за счет снижения общей кислотности катализатора, может замедлять процесс образования этоксиэтана. Так как образования этоксиэтана на 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ протекает с достаточно высокой скоростью, для подавления этого процесса возникла необходимость уменьшить кислотность носителя путем введения оксидов щелочноземельных металлов (MgO, CaO, SrO, BaO).

Модификация кислотных центров 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃

Модификация Al₂O₃ оксидами щелочноземельных металлов приводит к существенным структурным изменениям поверхности носителя (Табл. 5). Так, при нанесении 5 вес.% MgO, CaO, SrO и BaO на подложку, наблюдается уменьшение удельной площади и суммарного объема пор примерно на 20% в сравнении с немодифицированным Al₂O₃ из-за формирования в порах носителя частиц MO.

Введение CaO, SrO и BaO приводит к снижению общей кислотности носителя на 40-80% за счет формирования на поверхности частиц (1-15 мкм) карбонатов соответствующих металлов. В случае 5%MgO(IM)/Al₂O₃ кислотность носителя увеличивается на 50% за счет образования высокодисперсных кислых алюминатов магния различного состава (Табл. 5).

Таблица 5. Структурные и текстурные параметры 5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Mg, Ca, Sr, Ba)

Образец	S, м²/г	D_n, нм	[AS], мкмоль/г	Фазовый состав
5%MgO(IM)/Al ₂ O ₃	120	6.8	337	Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , Mg _{0.36} Al _{2.44} O ₄ , MgO
5%CaO(IM)/Al ₂ O ₃	132	6.8	178	Al ₂ O ₃ , CaCO ₃ , AlO(OH)
5%SrO(IM)/Al ₂ O ₃	137	6.6	167	Al ₂ O ₃ , SrCO ₃
5%BaO(IM)/Al ₂ O ₃	135	6.3	126	Al ₂ O ₃ , BaCO ₃ , Ba _{0.75} Al ₁₁ O _{17.25}

Активности в отношении образования этоксиэтана для 5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) показаны на рис. 9. Видно, что активность 5%MgO(IM)/Al₂O₃ системы в отношении образования эфиров составляет 0.93×10⁻⁴ моль×ч⁻¹×г⁻¹. В случае 5%CaO(IM)/Al₂O₃, 5%SrO(IM)/Al₂O₃ и 5%BaO(IM)/Al₂O₃ систем активности составляют менее 0.05 × 10⁻⁴ моль×ч⁻¹×г⁻¹. Согласно структурным исследованиям, высокая активность 5%MgO(IM)/Al₂O₃ в синтезе из этанола этоксиэтана

обусловлена относительно высокой кислотностью образца, а низкая активность других систем – их меньшей кислотностью.

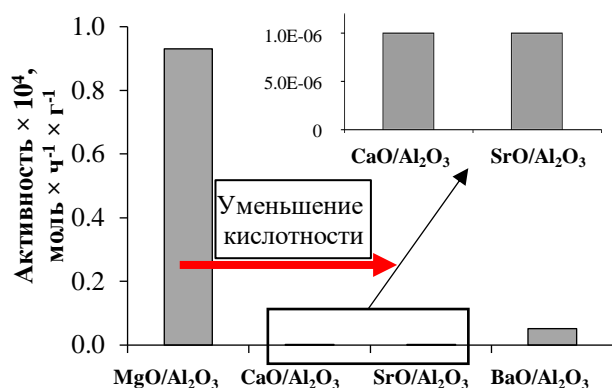


Рисунок 9. Активность по этоксиэтану

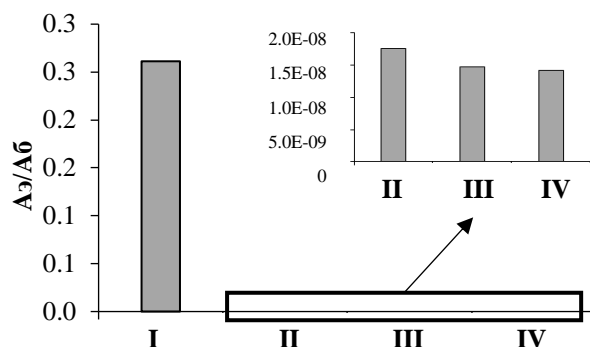


Рисунок 10. Отношение активности по этоксиэтану к активности по бутанолу-1 (Aэ/Аб) для 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ (I), 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%MO(IM)/Al₂O₃ (M= Ca, Sr, Ba) (II, III, IV)

Так как 5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba) системы показывают меньшую активность в образовании этоксиэтана в сравнении с 5%MgO(IM)/Al₂O₃, то перспективными модификаторами Al₂O₃ являются CaO, SrO и BaO. Именно они были отобраны для синтеза наиболее перспективных систем 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%MO(IM)/Al₂O₃.

Для оценки эффективности PdCu катализаторов на модифицированных щелочноземельными оксидами Al₂O₃ использовали отношение активности по побочному продукту к активности по бутанолу-1 (Aэ/Аб) (Рис.10). В качестве реперного образца был взят наиболее активный из протестированных ранее PdCu катализаторов. Из рис. 10 видно, что параметр Aэ/Аб для 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba) на 7 порядков меньше, чем для 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ системы, что свидетельствует о высокоселективном протекании целевой реакции образования бутанола-1. Среди всех образцов 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%MO(IM)/Al₂O₃ наименьшим значением параметра Aэ/Аб характеризуется 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%BaO(IM)/Al₂O₃.

Активность и стабильность работы 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%BaO(IM)/Al₂O₃

Данные по начальной активности 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%BaO(IM)/Al₂O₃ и ряда известных катализаторов конверсии этанола в бутанол-1 приведены на рис. 11.

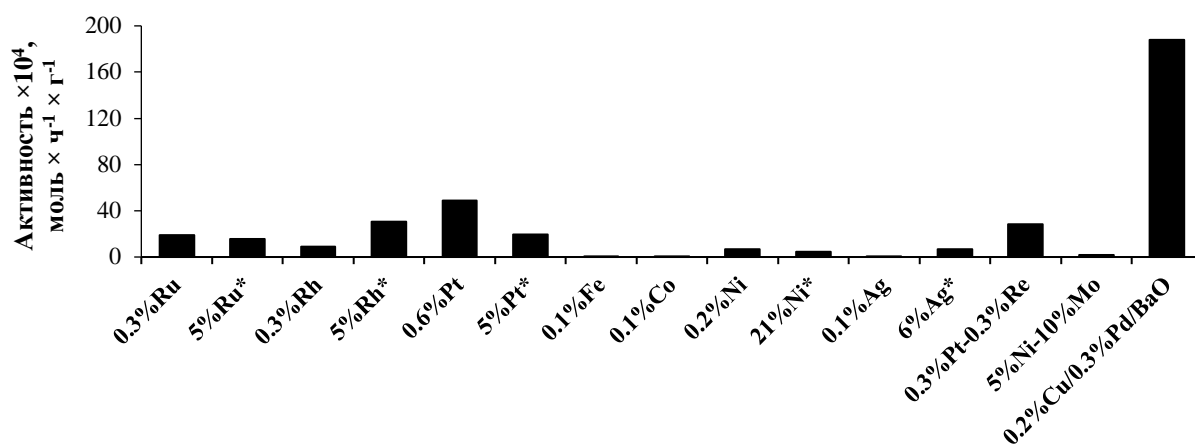


Рисунок 11. Начальная активность по бутанолу-1 образцов M/Al₂O₃ (M = Ru, Ru*, Rh, Rh*, Pt, Pt*, Co, Fe, Ni, Ni*, Ag, Ag*, Pt-Re, Ni-Mo, Cu/Pd/BaO). T = 250 – 275 °C. *Активность катализаторов рассчитана из литературных данных (*Catalysts*. 2012. V. 2. P. 68–84)

Из рис. 11 видно, что начальная активность по бутанолу-1 для образца 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%BaO(IM)/Al₂O₃ равна 188.2×10^{-4} моль × ч⁻¹ × г⁻¹. Активность в образовании бутанола-1 катализаторов, содержащих металлы VIII(b) группы (Ru, Rh, Pt, Ni), приготовленных и испытанных в одинаковых условиях в диссертационной работе, а также рассчитанная из литературных данных, составляет $(9.2 - 49.1) \times 10^{-4}$ моль × ч⁻¹ × г⁻¹, что в 3 – 60 раз меньше, чем у 0.2%Cu/0.3%Pd/BaO/Al₂O₃. Катализаторы, содержащие металлы железной триады (Fe, Co, Ni), показывают активность по бутанолу-1 $(0.06 - 6.6) \times 10^{-4}$ моль × ч⁻¹ × г⁻¹ на 1–3 порядка меньше, чем у 0.2%Cu/0.3%Pd/BaO/Al₂O₃. Нанесенные на носитель металлы I(b) группы (Ag) также демонстрируют довольно низкую активность в образовании бутанола-1 $(0.3 - 6.9) \times 10^{-4}$ моль × ч⁻¹ × г⁻¹. Промышленные катализаторы 0.3%Pt-0.3%Re/Al₂O₃ (РБ-35ЮКА), 5%Ni-10%Mo/Al₂O₃ (СГК-5), 21%Ni/Al₂O₃ (Crosfield НТС-500), не проявляют высокой активности в целевой реакции. Активность наиболее эффективного из них 0.3%Pt-0.3%Re/Al₂O₃ составляет 28.2×10^{-4} моль × ч⁻¹ × г⁻¹, что примерно в 5 раз меньше в сравнении с разработанной нами композицией. Таким образом, среди всех протестированных катализаторов конверсии этанола наибольшая активность зарегистрирована у 0.2%Cu/0.3%Pd/BaO/Al₂O₃.

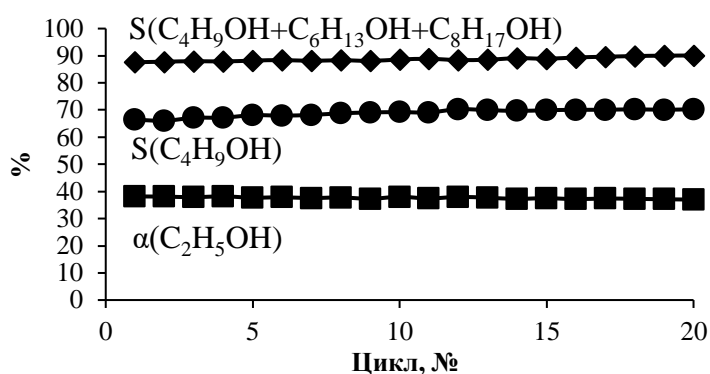


Рисунок 12. Конверсия этанола и селективность по бутанолу-1 и α-спиртам в повторных циклах тестирования навески катализатора 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%BaO(II)/Al₂O₃

Стабильность его работы показана на рис. 12. Видно, что каталитическая система не подвергается дезактивации и работает стабильно в течение 100 ч непрерывной работы. Селективность образования бутанола-1 составляет 70% и изменяется в ходе тестирования незначительно. Стоит отметить,

что суммарная селективность по полезным продуктам (бутанол-1, гексанол-1, октанол-1) на такой системе составляет ~ 90%, что является очень хорошим показателем.

Заключение

Основные результаты работы и выводы:

1. Установлено, что при 275 °С на катализаторах Pd/Al₂O₃ и Pd-M/Al₂O₃ (M = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) образование бутанола-1 из этанола протекает по механизму (I) на активных центрах Pd⁰-Al₂O₃. Построены основные маршруты целевой и побочных реакций;
2. Установлено, что дезактивация Pd-содержащих катализаторов происходит за счет сорбции на центрах Pd⁰ монооксида углерода, который выделяется в ходе побочной реакции декарбонилирования этаноля;
3. Разработан подход к синтезу катализаторов, устойчивых к химическому отравлению за счет лиганд-эффекта в системах Pd-M (M = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn). Установлено, что оптимальным промотором палладиевой компоненты катализатора является медь в составе биметаллических частиц со структурой ГЦК и мольным отношением Pd к Cu = 40:60;
4. Определены оптимальные условия синтеза Pd-Cu катализаторов: носитель – Al₂O₃, метод нанесения Pd и Cu – пропитка, прекурсоры – M(NO₃)₂ (M= Pd, Cu), отношение Pd:Cu=1:1, содержание металлов – 0.5 %, последовательный порядок нанесения металлов и T_{восст} = 200 °С;

5. Выявлен основной побочный продукт реакции – этоксиэтан, образующийся на кислых центрах носителя Al_2O_3 . Модификация носителя оксидами щелочноземельных металлов (MgO , CaO , SrO и BaO) позволяет уменьшить скорость образования этоксиэтана в случае MgO в 6 раз, в случае CaO , SrO и BaO более чем в 100 раз;

6. При 40% конверсии этанола, селективность по бутанолу-1 для наиболее эффективного $\text{Pd-Cu/BaO/Al}_2\text{O}_3$ катализатора равна 70%, а суммарная селективность по α -спиртам равна 90%. Активность по бутанолу-1 для разработанного в настоящей работе Pd-Cu катализатора равна 1.8×10^{-2} моль \times ч⁻¹ \times г⁻¹, что в 3 – 1000 раз выше по сравнению с известными катализаторами конверсии этанола в бутанол-1. При этом Pd-Cu катализатор работает стабильно в течение не менее 100 ч непрерывной эксплуатации.

Рекомендации

Полученные в настоящей работе высокоактивные и стабильные каталитические системы могут быть использованы в различных реакциях кросс-конденсации биоксигенатов. Например, в синтезе высокомолекулярных кетонов путем конденсации ацетона и линейных α -спиртов; для получения углеводородов бензиновой фракции путем конденсации α -спиртов; в конверсии смеси продуктов ферментации биомасс ацетон-этанол-бутанол (АЭБ) в ценные углеводороды и компоненты моторных топлив.

Разработанные подходы к синтезу бифункциональных каталитических систем уже прошли успешную апробацию: были получены новые высокоселективные катализаторы конверсии диметилового эфира в жидкие углеводороды C_{5+} (Matieva Z. M., Nikolaev S. A., **Ezzhelenko D.I.** et al. Conversion of dimethyl ether to liquid hydrocarbons over the nano-Pd-ZnHZSM-5 catalyst obtained by laser electrodispersion of the metal // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* – 2022. – V. 97. – № 7. – P. 1792-1802. (IF WoS: 2,75)), а также высокоактивные катализаторы низкотемпературного окисления CO (Lieberman E.Yu, Nikolaev S.A., **Ezhelenko D.I.** et al. Effect of the chemical atmosphere of the thermolysis of the complex $\text{PdAg}_2(\text{OAc})_4(\text{HOAc})_4$ on the formation of active centers in Pd-Ag/CeO_2 catalysts for the low-temperature oxidation of carbon monoxide // *Kinetics and Catalysis* – 2018. – V. 59. – № 6. – P. 766-775. (IF WoS: 0,93)). Из вышеприведенных данных есть основания

полагать, что разработанные методики синтеза могут быть в дальнейшем использованы для получения новых высокоэффективных гетерогенных катализаторов.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В настоящее время можно выделить 2 направления разработки темы диссертации:

- 1) для синтеза еще более активных катализаторов представляет интерес детальное изучение процесса их химического отравления, включая исследование влияния на структуру и свойства катализаторов адсорбции продуктов и интермедиатов реакции таких как: водород, этаналь, сложные и простые эфиры, тяжелые олигомеры и вода;
- 2) увеличение селективности процесса (с 90 до 99.4%) путем модификации кислотных центров катализатора, например щелочными металлами (K, Na, Li), SnO₂, ZnO и др.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., **Ezzgelenko D.I.** The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // Journal of Catalysis – 2019. – V. 369. – P. 501-517. (**IF WoS: 7,89**).
2. Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., **Ezzhelenko D.I.**, Liberman E.Yu, Konkova T.V., Tsodikov M.V. Effects of Support on the Formation and Activity of Gold Catalysts for Ethanol Conversion to Butanol // Petroleum Chemistry – 2021. – V. 61. – P. 748-761. (**IF WoS: 1,04**).
3. **Ezzhelenko D.I.**, Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Tsodikov M.V. Deactivation Mechanism of Palladium Catalysts for Ethanol Conversion to Butanol // Petroleum Chemistry – 2021. – V. 61. – P. 504-515. (**IF WoS: 1,04**).
4. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Krotova I.N. Effect of promoter M (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) on the

activity of Pd–M/Al₂O₃ catalysts of ethanol conversion into α -alcohols // *Kinetics and Catalysis* – 2020. – V. 61. – № 6. – P. 955-963. (IF WoS: 0,93).

5. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., **Ezzhelenko D.I.**, Shilina M.I. PdCu nanoalloy supported on alumina: A stable and selective catalyst for the conversion of bioethanol to linear α -alcohols // *Catalysis Today* – 2020. – V. 379. – P. 50-61. (IF WoS: 5,83).

Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций:

6. **Ezzhelenko D.I.**, Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Tsodikov M.V. An Insight into Deactivation of Pd/Al₂O₃ Catalyst for Bioethanol Conversion // *Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, Abstracts*. – Novosibirsk, Russia. 2021. – P. 300-301.

7. **Эжжеленко Д.И.** Влияние синтетических параметров на эффективность Pd-Cu/Al₂O₃ катализаторов в превращении этанола в бутанол-1 // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»*. – Москва, Россия. 2020.

8. **Эжжеленко Д.И.**, Николаев С.А., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Цодиков М.В. Влияние модификации Al₂O₃ оксидами металлов IIa группы на активность в конверсии этанола в целевой (бутанол-1) и побочный (эфир) продукты // *Тезисы докладов XXXII Симпозиума Современная химическая физика*. – Туапсе, Россия. 2020. – С.182-183.

9. **Эжжеленко Д.И.**, Николаев С.А., Чистяков А.В., Чистякова П.А. Влияние метода синтеза биметаллических палладий-содержащих катализаторов на конверсию этанола в бутанол-1 // *Тезисы докладов X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии*. – Москва, Россия. 2020. – С.168.

10. **Эжжеленко Д.И.** Влияние промотирования носителя металлами IIa группы на активность Pd-Cu/MO_x-Al₂O₃ (M=Mg, Ca, Sr и Ba) катализаторов превращения этанола в бутанол-1 // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»*. – Москва, Россия. 2021.

11. **Эжжеленко Д.И.** Закономерности каталитического действия Pd-Cu/MO_x-Al₂O₃ (M=Mg, Ca, Sr и Ba) систем в превращении этанола в бутанол-1 // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»*. – Москва, Россия. 2022.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – с.н.с., к.х.н. Сергею Александровичу Николаеву за помощь в выполнении и написании диссертации.

Автор выражает благодарность: проф., д.х.н. М.В. Цодикову (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН) за помощь в проведении каталитических экспериментов; в.н.с., к.х.н. А.В. Чистякову (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН) за всестороннюю поддержку и помощь в обсуждении результатов настоящей диссертации, а также за исследование катализаторов методами ТПД-NH₃ и ТПД-H₂; м.н.с., к.х.н. П.А. Чистяковой (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН) за помощь в проведении каталитических тестов и предоставление катализаторов сравнения 0.4%Pd-0.2%Cu/Al₂O₃-bit, 0.3%Pt-0.3%Re/Al₂O₃, 5%Ni-10%Mo/Al₂O₃; доц., к.х.н. Е.Ю. Либерман (РХТУ им. Д.И. Менделеева) за исследование катализаторов методом низкотемпературной адсорбции N₂ и предоставление катализатора сравнения 0.2%Cu/0.3%Pd/Al₂O₃-ac; с.н.с. к.ф.-м.н. И.С. Лёвину (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН) за помощь в исследовании образцов методом РФА и интерпретации полученных результатов; вед. специалисту С.В. Максимову и к.х.н. А.В. Егорову за исследование образцов методом ПЭМ; вед. специалисту С.В. Дворяку за исследование катализаторов методом РФЭС; с.н.с., к.ф.-м.н. К.И. Маслакову за исследование катализаторов методами РФЭС и низкотемпературной адсорбции N₂; д.ф.-м.н. С.А. Гуревичу (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) за предоставление катализаторов сравнения 0.08%Pd-0.04%Cu/Al₂O₃-LED, 0.05%Pd-0.01%Cu/Al₂O₃-LED, 0.04%Pd-0.001%Cu/Al₂O₃-LED; в.н.с., к.х.н. М.И. Шилиной за исследование катализаторов методом ИКС-ДО; в.н.с., д.х.н. Т.Н. Ростовицковой за ценные советы и рекомендации при подготовке текста диссертации; проф., д.х.н. Е.С. Локтевой за ценные советы и помощь в исследовании катализаторов методом ААС.

Автор выражает огромную благодарность своей семье, родным и друзьям за всестороннюю поддержку и помощь.

Работа выполнена при финансовой поддержке: гранта РФФИ № 20-33-90011 Аспиранты (исполнитель) и гранта РФФИ № 18-73-10216 (исполнитель).