Редина Елена Андреевна

«Редокс-синтез биметаллических золотосодержащих катализаторов и их свойства в реакциях селективного окисления этанола, 1,2-пропандиола, глицерина и гидродегидроксилирования глицерина»

Шифр специальности 02.00.15

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002.222.02

Федеральное государственное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института http://zioc.ru/ 4 марта 2015 года

Дата приема к защите 10 марта 2015 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК vak2.ed.gov.ru 17 марта 2015 года

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
(ИОХ РАН)

На правах рукописи

Редина Елена Андреевна

Редокс-синтез биметаллических золотосодержащих катализаторов и их свойства в реакциях селективного окисления этанола, 1,2-пропандиола, глицерина и гидродегидроксилирования глицерина

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Научный руководитель:	**Кустов Леонид Модестович** доктор химических наук, профессор, зав. Лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов №14 ИОХ РАН
Официальные оппоненты:	**Вишнецкая Марина Викторовна** доктор химических наук, профессор, профессор кафедры промышленной экологии Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина
	Беренблюм Анатолий Семенович доктор химических наук, профессор кафедры физической химии им. Я. К. Сыркина Московского государственного университета тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «19» мая 2014 г. в 11^{00} часов на заседании Диссертационного совета Д 002.222.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте ИОХ РАН http://zioc.ru/

Автореферат разослан «26» марта 2015 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.222.02
Кандидат химических наук О. Л. Елисеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Одним из перспективных направлений в развитии химических технологий становится использование в качестве исходных соединений продуктов переработки возобновляемого биосырья. К числу таких соединений относятся этанол и глицерин. Сегодня этанол получают в промышленных масштабах из отходов пищевого производства, а глицерин образуется в больших объемах как побочный продукт производства биодизельного топлива. Являясь низкомолекулярными спиртами, этанол и глицерин представляют собой уникальные исходные соединения, которые в условиях гетерогенного катализа способны давать широкий спектр ценных синтетических продуктов. Применение гетерогенных катализаторов для превращений этанола и глицерина играет большую роль в поиске принципиально новых путей синтеза важных химических соединений. К числу таких реакций можно отнести каталитическое окисление этанола и глицерина с получением карбонильных и карбоксильных соединений, в частности, практически неизученное ранее окисление глицерина в молочную кислоту.

Среди наиболее активных каталитических систем селективного окисления спиртов лидирующую позицию занимают золотосодержащие катализаторы. В то же время, область применения гетерогенных золотосодержащих систем за последнее десятилетие заметно расширилась, в том числе, и в превращениях биодоступных соединений. Особый интерес представляют биметаллические системы на основе наночастиц золота, поскольку комбинирование золота со вторым металлом позволяет создавать специфические биметаллические структуры, которые способны проявлять каталитические свойства, нехарактерные для монометаллических катализаторов. Особенности каталитического действия получаемых биметаллических систем зависят от ряда факторов, среди которых наиболее важными являются размер и форма образующихся биметаллических наночастиц, что, в свою очередь, определяется методом синтеза данных катализаторов. Однако, несмотря на возрастающий интерес к биметаллическим золотосодержащим катализаторам, на сегодняшний день практически отсутствуют универсальные методики их получения, которые позволяли бы контролировать селективное образование биметаллических наночастиц заданной структуры.

Таким образом, разработка новых методов синтеза нанесенных биметаллических золотосодержащих катализаторов для превращений биодоступных реагентов, включая этанол и глицерин (а также их производных), является актуальной задачей современного гетерогенного катализа.

Цель работы

Целью настоящего исследования являлось создание биметаллических золотосодержащих каталитических систем для реакций селективного окисления этанола в ацетальдегид, 1,2-пропандиола и глицерина в молочную кислоту, а также гидродегидроксилирования глицерина в 1,2-пропандиол.

Научная новизна и практическая значимость работы

Разработаны новые методики получения нанесенных золотосодержащих биметаллических катализаторов путем редокс-нанесения золота на Cu, Pd, Pt, Ru в исходном монометаллическом катализаторе, позволяющие получать высокодисперсные биметаллические наночастицы Au/Me или Au/MeO_x, тип которых зависит от условий редокс-нанесения золота и последующей обработки катализаторов. С использованием данных методик впервые были синтезированы нанесенные катализаторы с содержанием золота и/или второго металла менее 1% масс., а также системы с ультранизким содержанием золота < 0.2% масс. и размером биметаллических частиц ~ 1 нм.

Синтезированы новые биметаллические золотосодержащие системы: $Au/CuO_x/SiO_2$, $Au/Pd/TiO_2$, $Au/Pt/TiO_2$, $Au/Pt/CeO_2$, $Au/Pt/CeZrO_x$, $Au/RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$, которые показали высокую активность в таких реакциях, как окисление этанола в ацетальдегид ($Au/CuO_x/SiO_2$, $Au/Pd/TiO_2$), окисление глицерина и 1,2-пропандиола в молочную кислоту ($Au/Pd/TiO_2$, $Au/Pt/TiO_2$, $Au/Pt/CeO_2$, $Au/Pt/CeZrO_x$), а также гидродегидроксилирование глицерина в 1,2-пропандиол ($Au/RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$).

С использованием комплекса физико-химических методов впервые получено доказательство того, что при редокс-нанесении золота на исходный монометаллический катализатор появляются новые активные центры, при этом возникает сильное взаимодействие Au-Me или Au-MeO_x внутри биметаллической частицы, а также усиливается взаимодействие нанесенных частиц с подложкой.

Впервые установлено, что полученные редокс-методом низкопроцентные биметаллические золотосодержащие катализаторы с концентрацией золота 0.025-0.2% масс. являются наиболее активными и селективными в окислении спиртов в альдегиды и карбоновые кислоты, и по своим каталитическим свойствам значительно превосходят монометаллические катализаторы с тем же содержанием золота или второго металла.

Обнаружена корреляция активности и селективности полученных Au/Pd и Au/Pt катализаторов, нанесенных на TiO_2, CeO_2, $CeZrO_x$, в реакции окисления спиртов со степенью взаимодействия Au-Pd или Au-Pt и наночастиц Au-Pd или Au/Pt с восстанавливаемым носителем, что доказывает возникновение специфических активных центров на границе контакта Au/Me, а также биметаллических частиц и носителя при редокс-нанесении золота. Установлено, что взаимодействие биметаллических частиц Au/Pd с TiO_2 способствует увеличению селективности образования этилацетата и ацетальдегида в газофазном окислении этанола. В реакции окисления глицерина в молочную кислоту активность Au/Pt катализаторов изменяется в ряду: $Au/Pt/TiO_2$> $Au/Pt/CeZrO_x$ > $Au/Pt/CeO_2$.

Получена новая каталитическая система с низким содержанием нанесенных металлов $0.2\%Au/0.2\%CuO_x/SiO_2$ для селективного окисления этанола в ацетальдегид. Окисление этанола протекает в температурном интервале 225-250°C со 100% селективностью по ацетальдегиду при полной конверсии этанола.

Предложен новый одностадийный метод получения молочной кислоты из глицерина с использованием низкопроцентного катализатора $0.025\%Au/1\%Pt/TiO_2$ на воздухе при 60°C с конверсией глицерина 80% и селективностью по молочной кислоте 50%.

На основании результатов анализа продуктов реакций окисления 1,2-пропандиола и глицерина в молочную кислоту предложены вероятные пути этих превращений. Обнаружено, что роль золота в полученных биметаллических системах для селективного окисления спиртов заключается в активации молекулярного кислорода.

Получена новая каталитическая система $1\%Au/1\%RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$ для реакции гидродегидроксилирования глицерина в 1,2-пропандиол в присутствии водорода. Впервые для этой реакции обнаружен синергетический эффект взаимодействия золота со вторым металлом. Показано, что биметаллические частицы Au/RuO_2, нанесенные на $\theta\text{-}Al_2O_3$, обладают более высокой активностью и селективностью по 1,2-пропандиолу, по сравнению с монометаллическими катализаторами $Au/\theta\text{-}Al_2O_3$ и $RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$.

Апробация работы

Отдельные части работы были представлены в виде докладов на конференциях: International symposium "Nanomaterials and environment" (Moscow, Russia, June 13-14, 2013); International conference "Catalysis for fine chemicals: CAFC 10" (Finland, Turku, June 16-19, 2013); Eleventh biennial european congress on catalysis: EuropaCat-XI (France, Lyon, September 1-6, 2013); VI Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 16-17 апреля 2014); 11th International Symposium: "Scientific bases for the preparation of heterogeneous Catalysts" (Belgium, Louvain-la-Neuve, 6-10 July, 2014).

Публикации

Основное содержание работы отражено в 4 статьях в ведущих научных журналах и 5 тезисах докладов на научных конференциях.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 261 странице, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, приложения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Библиография насчитывает 342 литературных источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В работе были синтезированы и исследованы семь серий биметаллических золотосодержащих катализаторов, нанесенных на различные подложки: SiO_2, TiO_2, CeO_2, $CeZrO_x$, Al_2O_3. В качестве второго металла были использованы Cu, Pd, Pt, Ru. Для синтеза биметаллических золотосодержащих катализаторов был применен редокс-метод. Синтез биметаллических наночастиц редокс-методом подразумевает селективное осаждение металла-модификатора на поверхности наночастиц металла с более низким значением стандартного электродного потенциала в исходном монометаллическом образце в результате *прямой* электрохимической реакции между окисленной фазой модификатора и восстановленной металлической фазой исходного катализатора. В основе метода лежит закон Нернста. Высокий стандартный электродный потенциал золота ($E^0_{Au^{3+}/Au^0} = 1$ В) позволяет селективно осаждать его из растворов соединений-прекурсоров (например, $HAuCl_4$) на поверхности большинства других металлов по *прямой редокс-реакции*. Кроме того, возможно также осаждение Au из раствора его прекурсора путем восстановления Au^{3+} *преадсорбированным на исходном монометаллическом катализаторе восстановителем*, например, водородом. Таким образом, редокс-метод позволил получить различные комбинации Au/Me или Au/MeO_x, в том числе и низкопроцентные биметаллические катализаторы (Табл. 1).

Характеризация полученных катализаторов была проведена с использованием комплекса физико-химических методов анализа: порошковый рентгенофазовый анализ (РФА), адсорбция CO, термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ-H_2), рентгено-фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия поглощения рентгеновского излучения (XAS), инфракрасная спектроскопия диффузного отражения адсорбированного CO (DRIFTS-CO) и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (STEM).

Катализаторы, синтезированные редокс-методом, были впервые исследованы в реакциях окисления этанола, 1,2-пропандиола и глицерина с получением карбонильных и карбоксильных соединений, в частности α-гидроксикарбоновых кислот. Кроме того, впервые исследована реакция гидродегидроксилирования глицерина на биметаллических золотосодержащих Au/RuO_2 катализаторах (Табл. 1).

Таблица 1. Состав синтезированных биметаллических золотосодержащих катализаторов, методы их получения и исследуемые реакции

Катализатор Au/Me/носитель	**Метод нанесения золота [a]**	**Реакция**
$Au/CuO_x/SiO_2$ **Au:** 0.2-5% масс. **Cu:** 0.2-5% масс.	Прямой редокс-метод: $[AuCl_4]^- + 3e^- = Au^0 + 4Cl^-$ $Cu^0 + H_2O - 2e^- = CuO + 2H^+$ Совместное восстановление прекурсоров $NaBH_4$	Окисление этанола в ацетальдегид
$Au/Pd/TiO_2$ **Au:** 0.017-0.5% масс. **Pd:** 0.5% масс.	Редокс реакция с преадсорбированным водородом: $[AuCl_4]^- + 3e = Au^0 + 4Cl^-$ $H_2 – 2e = 2H^+_{ads}$	Окисление этанола в ацетальдегид и этилацетат Окисление 1,2-пропандиола в молочную кислоту
$Au/Pd/SiO_2$ **Au:** 0.5% масс. **Pd:** 0.5% масс.		Окисление этанола в ацетальдегид и этилацетат
$Au/Pt/TiO_2$ **Au:** 0.025-1% масс. **Pt:** 1% масс.		Окисление 1,2-пропандиола в молочную кислоту Окисление глицерина в молочную кислоту
$Au/Pt/CeO_2$ **Au:** 0.025; 1% масс. **Pt:** 1% масс.		Окисление глицерина в молочную кислоту
$Au/Pt/ZrO_2/CeO_2$ **$Au/Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O_2$** **Au:** 0.025-1% масс. **Pt:** 1% масс.		
$Au/Ru/\theta\text{-}Al_2O_3$ **$Au/RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$** **Au:** 1% масс. **Ru:** 1; 5% масс.		Гидродегидрокси-лирование глицерина

[a] Для редокс-метода приведено уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции.
[б] Катализаторы $1\%Au/1\%Pt/TiO_2$ и $Au/RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$ были также получены через нанесение прекурсора золота осаждением мочевиной (DPU).

1. Окисление этанола в ацетальдегид

1.1. Биметаллические катализаторы $Au/CuO_x/SiO_2$

В настоящей работе рассмотрены каталитические свойства приготовленных прямым редокс-методом биметаллических катализаторов $Au/CuO_x/SiO_2$ с атомным соотношением Au:Cu=1:3, 1:8 и массовым содержанием металлов 0.2-5 % масс в газофазном окислении этанола. Реакцию окисления этанола проводили в присутствии кислорода воздуха в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора при температурах 50-440°C.

Использованная в работе методика прямой редокс-реакции для синтеза катализаторов $Au/CuO_x/SiO_2$ позволила осуществить селективное нанесение золота на поверхность предварительно восстановленных наночастиц меди (медь-содержащих фаз) в исходном монометаллическом катализаторе Cu/SiO_2 через восстановление Au^{3+} металлической медью Cu^0 и катионами Cu^+ за счет разности стандартных электродных потенциалов (E^o) пар E^0 $[AuCl_4]^-/Au^0$ и E^0 Cu^{n+}/Cu^0 (где n=1; 2), согласно полуреакциям 1-5:

$$[AuCl_4]^- + 3e^- = Au^0 + 4Cl^- \qquad E^o = +0.99\ В \qquad (1)$$
$$Cu^0 - 2e^- = Cu^{2+} \qquad E^o = +0.34\ В \qquad (2)$$
$$Cu^+ - e^- = Cu^{2+} \qquad E^o = +0.15\ В \qquad (3)$$
$$[AuCl_4]^- + 2e^- = [AuCl_2]^- + 2Cl^- \qquad E^o = +0.93\ В \qquad (4)$$
$$Cu^0 - e^- = Cu^+ \qquad E^o = +0.52\ В \qquad (5)$$

Физико-химическими методами (ТПВ-H_2, EXAFS, РФА) было доказано образование биметаллических частиц Au/CuO_x. Обнаружено, что снижение содержания меди в катализаторе (< 0.8% масс.) приводит к увеличению доли изолированных ионов Cu^{2+} и усилению их взаимодействия с носителем, что подтверждается данными ТПВ-H_2 низкопроцентных образцов, а также методом EXAFS. При этом, нанесение золота на исходный монометаллический медный катализатор способствует появлению эффекта сильного взаимодействия Au/CuO_x или Au/Cu^{2+} в биметаллических частицах и биметаллических частиц с носителем, что в большей степени проявляется также для низкопроцентных катализаторов.

Методом РФА показано, что с увеличением общего содержания металлов в биметаллическом катализаторе при сохранении атомного соотношения Au:Cu=1:3 увеличивается размер частиц нанесенного золота. Низкопроцентный катализатор $0.2\%Au/0.2\%CuO_x/SiO_2$ является рентгеноаморфным, а в катализаторе $0.8\%Au/0.8\%CuO_x/SiO_2$ средний размер частиц Au составляет 8 нм, что также подтверждается результатами STEM. Высокопроцентный катализатор $5\%Au/5\%CuO_x/SiO_2$ характеризуется средним размером частиц Au 10-12 нм. Образование более крупных наночастиц Au в катализаторе $5\%Au/5\%CuO_x/SiO_2$ обусловлено наличием крупных наночастиц CuO в исходном катализаторе $5\%CuO/SiO_2$ размером 15 нм.

Синтезированные биметаллические катализаторы $Au/CuO_x/SiO_2$ показали высокую активность в окислении этанола в ацетальдегид в достаточно мягких условиях проведения реакции, при этом основной побочный продукт – CO_2. Максимальный выход ацетальдегида достигается при температурах 225-250°C, а селективность по АА изменяется от 70 до 100% в зависимости от состава катализатора.

Необходимо отметить, что проведение реакции при температуре 250°C в отсутствие кислорода не приводит к образованию каких-либо продуктов. Это дает основание предполагать, что превращение этанола в ацетальдегид протекает по механизму окислительного дегидрирования. Следовательно, лимитирующей стадией является отрыв β-H атома CH_2-группы адсорбированной этоксидной частицы, причем реакция является структурно-чувствительной.

Согласно полученным данным по определению удельной активности (УКА) катализаторов (рассчитанной как количество АА, полученного с 1 г золота в час), увеличение содержания золота в монометаллическом катализаторе Au/SiO_2 приводит к снижению его удельной каталитической активности в образовании АА из этанола (Рис. 1-2). Вместе с тем, было установлено, что увеличение содержания оксида меди (II) в монометаллическом катализаторе CuO/SiO_2 способствует повышению конверсии этанола, но снижается селективность образования АА за счет интенсификации реакции глубокого окисления этанола до CO_2 (Рис. 3).

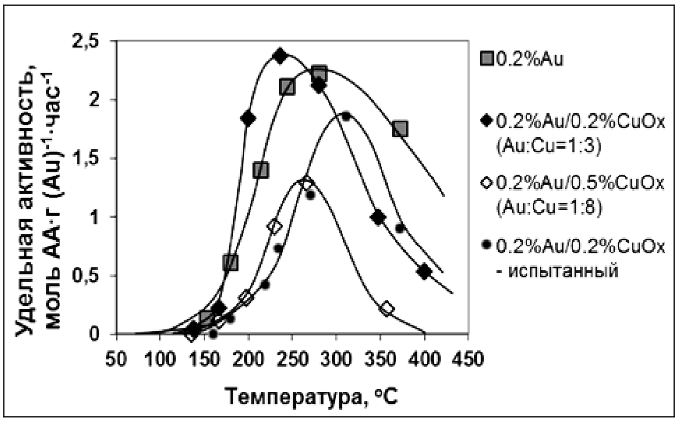


Рисунок 1. Зависимость удельной активности катализаторов с содержанием золота 0.2% масс. от температуры.
Условия реакции: 1%C_2H_5OH/10% воздух/He, 4800 ч$^{-1}$.

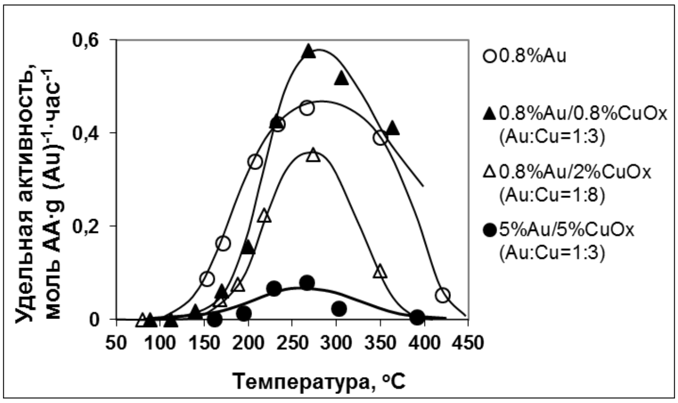


Рисунок 2. Зависимость удельной активности катализаторов с содержанием золота 0.8 и 5 % масс. от температуры.
Условия реакции: 1% C_2H_5OH/10% воздух/He, 4800 ч$^{-1}$.

В случае биметаллических катализаторов, увеличение содержания нанесенных металлов (Au+Cu) при сохранении атомного соотношения Au:Cu приводит к снижению УКА образцов (Рис. 1-2). В то же время, при повышении содержания меди в биметаллическом катализаторах (атомное соотношение Au:Cu=1:8) наблюдается падение конверсии этанола, удельной активности катализаторов и селективности образования АА (Рис. 1-3). Это коррелирует как с увеличением размеров биметаллических частиц, что подтверждается данными РФА, так и с изменением состояния меди в образце. В высокопроцентных биметаллических катализаторах с содержанием меди более 0.8% масс. медь находится преимущественно в виде наночастиц фазы CuO. В низкопроцентных образцах (<0.8% масс.) более вероятно, что медь представляет собой кластеры и изолированные ионы Cu^{2+}. Повышение атомного содержания меди в образцах биметаллических Au-Cu катализаторов приводит к увеличению содержания оксидной фазы CuO, и это, в свою очередь, ведет к интенсификации полного окисления этанола и падению селективности образования АА. Полученные данные указывают на очевидную связь между составом катализаторов и их активностью, а также селективностью в образовании АА. Корреляция фазового состава биметаллических катализаторов и их активности в окислении этанола в АА представлена в Таблице 2.

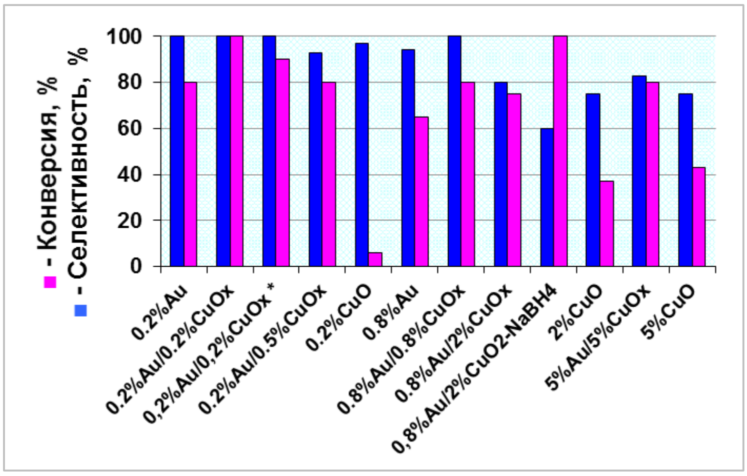


Рисунок 3. Конверсия этанола и селективность образования ацетальдегида при температуре 250°C (или 225°C) для полученных биметаллических и монометаллических катализаторов.
Условия: 1% C_2H_5OH/10% воздух/He, 4800 ч$^{-1}$.

Сравнение активности и селективности по АА катализаторов 0.8%Au/2%CuO_x/SiO_2, и 0.8%Au/2%CuO/SiO_2-$NaBH_4$, приготовленных редокс-методом и по стандартной методике, показало, что при одинаковом фазовом составе катализаторов редокс-метод позволяет получать биметаллическую систему, которая по своим каталитическим свойствам заметно превосходит аналог, полученный по традиционной методике совместного восстановления Au и Cu.

Таблица 2. Удельная активность в образовании АА и предполагаемый фазовый состав биметаллических катализаторов $Au/CuO_x/SiO_2$

Катализатор	**t = 250ºC Удельная активность, моль (АА)·г$^{-1}$ Au (Cu)·ч$^{-1}$**	**Фазовый состав (по данным РФА и ТПВ-H_2)**	**d (Au/Cu), нм по данным РФА**
0.2%Au	2.20	н.д.	р.а.
0.2%Au/0.2%CuO_x	2.40	н.д./Cu^{2+}	р.а.
0.2%Au/0.5%CuO_x	1.25	н.д. / CuO, Cu $^{2+}$	р.а.
0.8%Au	0.43	Au^0	8 (15) [а]
0.8%Au/0.8%CuO_x	0.55	Au^0/CuO, Au^0/Cu^{2+} [б]	8 (3-5) [б] / н.д.
0.8%Au/2%CuO_x	0.37	Au^0/CuO	8 / р.а.
0.8%Au/2%CuO_x - $NaBH_4$	0.30	Au^0/CuO	10 / р.а.
5%Au/5%CuO_x	0.08	Au^0/CuO	10 / р.а.
0.2%CuO_x	0.30	Cu^{2+}	р.а.
2%CuO_x	0.06	CuO, Cu^{2+}	11
5%CuO_x	0.03	CuO	14 (18) [а]
0.2%Au/0.2% CuO_x-ТПВ	0.80	н.д.	р.а.
0.2%Au/0.2% CuO_x-исп	1.00	Au^0/Cu^{2+}	р.а.
0.8%Au/0.8% CuO_x-ТПВ	0.32	$AuCu_3$	8
0.8%Au/0.8% CuO_x-исп	0.42	Au^0/CuO, Au^0/Cu^{2+}	8 / р.а.

[а] После испытания катализатора в реакции.
[б] Согласно данным EXAFS.
р.а. – рентгеноаморфная фаза, н.д. – не детектировано.

Наиболее заметный синергетический эффект взаимодействия золота и медьсодержащих фаз наблюдается для низкопроцентных образцов с атомным соотношением Au:Cu=1:3. По значениям удельных активностей (при 250ºC) биметаллические золото-медные катализаторы (Рис. 1-2, Табл. 2) можно расположить в следующий ряд: 0.2%Au/0.2%CuO_x/SiO_2>0.2%Au/0.5%CuO_x/SiO_2>0.8%Au/0.8%CuO_x/SiO_2>0.8%Au/2%CuO/SiO_2>>5%Au/5%CuO/SiO_2

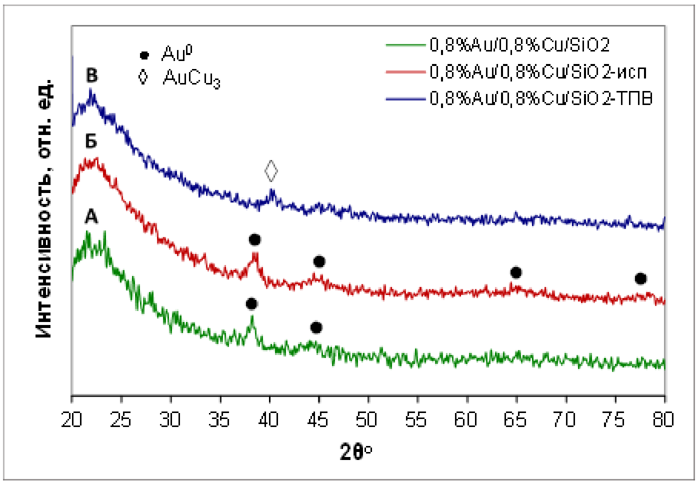


Рисунок 4. Дифрактограммы образца катализатора 0.8%Au/0.8%CuO_x/SiO_2: А - исходный, Б - после испытания в реакции окисления этанола, В - после восстановления в токе водорода при термопрограммируемом нагреве от 25 до 850ºC.

Наиболее активным и селективным в превращении этанола в АА является низкопроцентный катализатор 0.2%Au/0.2%CuO_x/SiO_2, который обеспечивает практически полную конверсию этанола и 100% селективность по АА уже при температурах 225-250ºC. При этом катализаторы $Au/CuO_x/SiO_2$ обладают более высокой термической стабильностью по сравнению с монометаллическими катализаторами.

Восстановление низкопроцентных катализаторов в режиме термопрограммируемого нагрева в токе H_2 до 850ºC приводит к снижению как их активности в окислении этанола, так и селективности образования АА. Это связано с изменением фазового состояния катализаторов, а именно образованием сплава $AuCu_3$, без изменения размеров биметаллических частиц, что было показано для образца $0.8Au/0.8CuO_x/SiO_2$ (Рис. 4, Табл. 2). Отсюда можно сделать вывод, что наночастицы сплава $AuCu_3$ не проявляют высокой каталитической активности в окислении этанола, а активными являются биметаллические структуры Au/Cu^{2+}, характеризующиеся сильным взаимодействием $Au\text{-}Cu^{2+}$ [1].

1.2. Биметаллические катализаторы $Au/Pd/TiO_2$

В реакции селективного окисления этанола также исследованы золото-палладиевые катализаторы с различным атомным соотношением Au:Pd (0.054:1; 0.54:1; 0.18:1; 1.08:1) [2]. При выполнении исследования в качестве носителей катализаторов Au/Pd были выбраны активный TiO_2 и инертный SiO_2 для оценки вклада взаимодействия биметаллических частиц с активным носителем TiO_2 на границе их контакта при протекании реакции окисления этанола.

Биметаллические Au/Pd катализаторы были синтезированы по методике осаждения золота из раствора $HAuCl_4$ на поверхность наночастиц Pd через восстановление ионов $[AuCl_4]^-$ водородом, предварительно адсорбированным на поверхности наночастиц Pd в исходном катализаторе, согласно реакциям **6-7**. Наночастицы Pd получены осаждением полигидроксокомплексов Pd (ПГК-Pd) с последующим их восстановлением в токе H_2 при комнатной температуре.

$$[AuCl_4]^- + 3e = Au^0 + 4Cl^- \quad E^o = +\,0.99\ В \tag{6}$$

$$H_2 - 2e = 2H^+_{ads} \quad E^o = +\,0.00\ В \tag{7}$$

Селективное осаждение золота на поверхности металлических наночастиц Pd в исходном катализаторе Pd/TiO_2 было доказано методом адсорбции CO. Редокс-нанесение золота на поверхность наночастиц палладия в образце Pd/TiO_2 приводит к снижению адсорбции CO на Pd в биметаллических катализаторах при увеличении атомного соотношения Au:Pd. Наиболее вероятно, что наблюдаемое снижение адсорбции CO связано с покрытием поверхности наночастиц Pd золотом в результате его селективного осаждения, поскольку в выбранных условиях эксперимента адсорбция CO на Au/TiO_2 катализаторе не наблюдается. Размер нанесенных частиц в Au/Pd катализаторах составляет 2-3 нм (Табл. 3).

Таблица 3. Влияние состава катализаторов $Au/Pd/TiO_2$ и условий их приготовления на дисперсность наночастиц Pd

Образец	Au:Pd ат. отн.	$[HAuCl_4]^а$, ммоль/л	pH суспензии	Адсорбция CO, ммоль/г кат.	Дисперсность Pd, %	d (Pd), нм
0.5%Pd	0	-	-	0.026	56	1.7 (2) [б]
0.05%Au/0.5%Pd	0.054	0.31	5	0.025	52	1.8 (2) [б]
0.5%Au/0.5%Pd	0.54	2.72	4	0.017	38	2.6
1%Au/0.5%Pd	1.08	5.01	5	0.015	32	2.9
1%Au	-	-	-	нет	-	- (5)[б]

[а] Концентрация $HAuCl_4$ в суспензии при редокс-нанесении золота
[б] В скобках указан размер частиц Au и Au/Pd, рассчитанный на основании STEM исследований

Кроме того, методом DRIFTS-CO показано, что в результате редокс-нанесения золота на наночастицы Pd в исходном монометаллическом катализаторе $0.5\%Pd/TiO_2$ происходит образование новых центров адсорбции CO (Рис. 5-6). Так, полосы, наблюдаемые для обоих образцов при 1955-1957 и 2089 $см^{-1}$, были отнесены к линейной и мостиковой формам адсорбции

CO на наночастицах Pd (Рис. 5-6). Для биметаллического низкопроцентного образца характерно появление новых полос при 1936 и 2131 см$^{-1}$, которые были отнесены к мостиковой форме адсорбции CO на центрах биметаллических частиц Au/Pd и линейной форме адсорбции CO на центрах $Au^{\delta+}$, соответственно (Рис. 6).

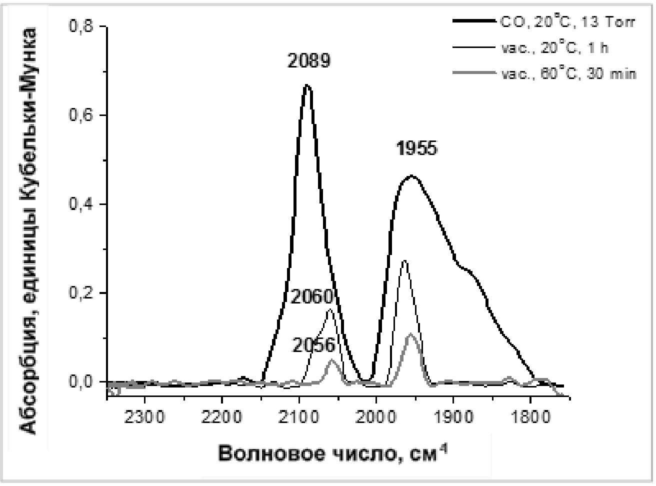


Рисунок 5. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе 0.5%Pd/TiO_2 и после вакуумирования образца при 20°C (1 ч) и 60°C (30 мин).

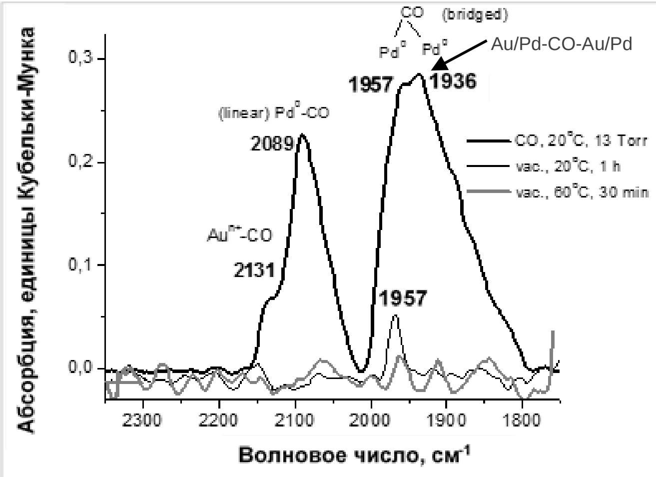


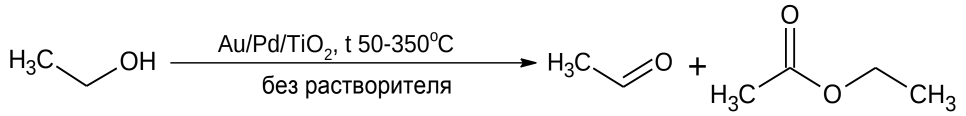
Рисунок 6. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе 0.05%Au/0.5%Pd/TiO_2 и после вакуумирования образца при 20°C (1 ч) и 60°C (30 мин).

Центры $Au^{\delta+}$, вероятно, находятся на границе контактной области биметаллических частиц Au/Pd и носителя TiO_2. Этот факт косвенно подтверждается и тем, что в катализаторе 0.05%Au/0.5%Pd/TiO_2, в отличие от монометаллического образца 0.5%Pd/TiO_2, интенсивность полос, соответствующих мостиковой форме адсорбции CO на атомах Pd^0, превышает интенсивность полос линейного карбонила Pd^0-CO.

Исследования полученных биметаллических Au/Pd катализаторов в реакции окисления этанола показали, что, в отличие от катализаторов $Au/CuO_x/SiO_2$, в тех же условиях проведения реакции в качестве продуктов реакции образуются как ацетальдегид (АА), так и этилацетат (ЭА) (Табл. 4). При этом ЭА не обнаружен в продуктах реакции при использовании монометаллических катализаторов Au/TiO_2 и Pd/TiO_2.

На монометаллическом катализаторе 0.5%Pd/TiO_2 практически полная конверсия этанола достигается уже при 200°C, однако основным продуктом является CO_2, который образуется с селективностью более 98%. Редокс-нанесение всего 0.05 % масс. золота на исходный монометаллический катализатор Pd/TiO_2 значительно снижает конверсию этанола с 99% до 50%, и при этом с достаточно высокой селективностью образуются АА (70%) и ЭА (20%) (Табл. 4). Очевидно, это является результатом прямого контактного взаимодействия Au-Pd, которое достигается применением редокс-метода при синтезе биметаллических катализаторов. Увеличение содержания золота в биметаллическом катализаторе до 0.5% масс. приводит к увеличению селективности образования ЭА до 30%, а селективность по АА снижается до 60%, тогда как конверсия и выход CO_2 не изменяются. Дальнейшее увеличение содержания золота до 1% масс. в биметаллических катализаторах приводит к интенсификации полного окисления этанола, и катализатор теряет селективность по АА и ЭА, что также проявляется и в условиях изо-конверсии при 50% превращении этанола (Табл. 4).

Таблица 4. Состав и свойства катализаторов Au/Pd/TiO_2 и их активность в газофазном окислении этанола при 200°С



Катализатор	*Au:Pd ат. отн.*	*X (EtOH), % (200°С)*	*Селективность при 200°С, %*			
			АА	*ЭА*	*CO_2*	*C_2H_4*
0.5%Pd/TiO_2	0:1	100	2	0	98	0
0.5%Pd/TiO_2	0:1	50 (130°С)	60	0	40	0
0.05%Au/0.5%Pd/TiO_2	0.054:1	50	70	20	10	0
0.5%Au/0.5%Pd/TiO_2	0.54:1	50	60	30	10	0
1%Au/0.5%Pd/TiO_2 [а]	1.08:1	95	12	16	72	0
1%Au/0.5%Pd/TiO_2	1.08:1	50 (170°С)	20	10	70	0
0.5%Au/0.5%Pd/SiO_2	0.54:1	68	35	21	44	0
1Au/TiO_2 [б]	1:0	30	100	0	0	следы
TiO_2	—	7	100	0	0	следы

[а] Были обнаружены следовые количества CO; [б] Согласно данным STEM, d (Au) = 5 нм.

На основании рассчитанных максимальных значений TOF (Рис. 7) можно сделать вывод, что наиболее активным из синтезированных биметаллических катализаторов является образец с наименьшим содержанием золота – 0.05%Au/0.5%Pd/TiO_2. Следует также отметить, что этот катализатор обладает высокой термической стабильностью в реакции окисления этанола в отличие от исходного монометаллического катализатора 0.5%Pd/TiO_2, что подтверждено в настоящей работе методами STEM, спектроскопии DRIFT-CO. После испытания биметаллического катализатора в реакции средний размер частиц Au/Pd и их электронное состояние не изменяются, тогда как в образце 0.5%Pd/TiO_2 размер частиц Pd увеличивается практически вдвое.

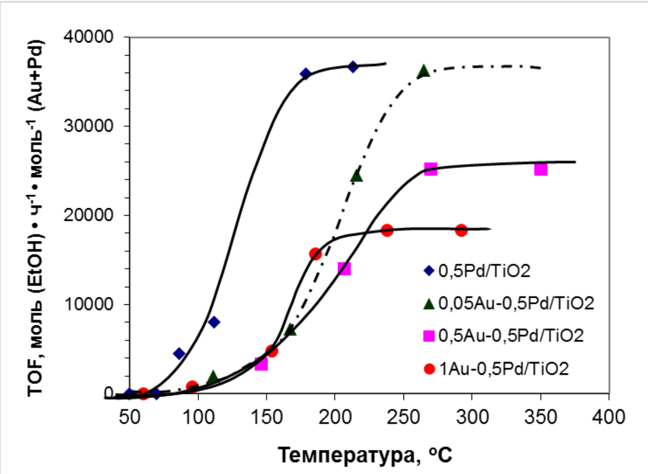


Рисунок 7. Зависимость TOF от температуры для катализаторов 0.5Pd/TiO_2 и Au/Pd/TiO_2.

Очевидно, что нанесение Au на наночастицы Pd изменяет направление реакции, и наряду с окислительным дегидрированием реализуется окислительная этерификация этанола с образованием продукта гомосочетания – этилацетата. При этом использование активного носителя TiO_2 позволяет увеличить селективность образования ЭА и АА по сравнению с образцом, нанесенным на SiO_2 (Табл. 4). По-видимому, на границе контакта наночастиц Au/Pd и TiO_2 существуют специфические активные центры, которые обеспечивают более сильную хемосорбцию этокси-частиц и ацетальдегида, так что, они успевают прореагировать между собой до стадии десорбции ацетальдегида с образованием этилацетата. При этом, редокс-нанесение золота, очевидно, способствует формированию специфических активных центров на биметаллических частицах Au/Pd и образованию большего количества активных центров, обеспечивающих протекание окислительной этерификации этанола, на границе контактного взаимодействия Au/Pd и TiO_2, например, $Au^{\delta+}$, которые были обнаружены методом DRIFTS-CO.

2. Селективное жидкофазное окисление 1,2-пропандиола и глицерина в молочную кислоту

Серии золото-платиновых катализаторов, нанесенных на различные оксидные носители, были исследованы в реакции селективного жидкофазного окисления 1,2-пропандиола (1,2-ПД) и глицерина (ГЛ) в молочную кислоту. Катализаторы Au/Pt/MeO_2 (MeO_2 = TiO_2, CeO_2, ZrO_2/CeO_2, $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$) с различным атомным соотношением Au:Pt = 0.025:1; 0.05:1; 0.5:1; 1:1 были синтезированы аналогично катализаторам Au/Pd/TiO_2 осаждением золота из раствора $HAuCl_4$ на поверхность наночастиц Pt через восстановление ионов $[AuCl_4]^-$ водородом, предварительно адсорбированным на поверхности наночастиц Pt в исходном катализаторе. Характеристики носителей приведены в Таблице 5.

Разработанные методики синтеза катализаторов позволили получить высокодисперсные наночастицы Au/Pt, стабилизированные на поверхности оксидных носителей TiO_2, CeO_2, $CeZrO_x$. Результаты определения размеров наночастиц Pt по адсорбции CO для катализаторов Au/Pt/TiO_2 приведены Таблице 6. Размеры нанесенных биметаллических частиц Au/Pt определены на основании результатов STEM исследований биметаллических катализаторов (Табл. 6).

На примере катализаторов 1%Au/1%Pt/TiO_2 показано, что концентрация раствора прекурсора золота $HAuCl_4$ и pH суспензии при редокс-нанесении Au позволяют контролировать размер и морфологию образующихся биметаллических частиц.

Таблица 5. Характеристики используемых носителей

Носитель	S БЭТ, м²/г	d, нм	Примечание
TiO_2	61	20	Acros Organics, P-25
CeO_2	37	50	Sigma Aldrich, кубическая модификация a=5.41 Å
ZrO_2/CeO_2 (Ce-Zr-I)	73	6	Синтезирован, кубическая модификация CeO_2 a=5.41 Å, ZrO_2-р.а.
$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ (Ce-Zr-II)	65	7	Синтезирован, твердый раствор кубической структуры a=5.36 Å

а-параметр кристаллической решетки,
р.а.-рентгеноаморфная фаза

При использовании разбавленного раствора $HAuCl_4$ с концентрацией менее 4 мМ и pH суспензии, равным 2-3, образуются высокодисперсные биметаллические частицы Au/Pt размером около 2 нм. Увеличение концентрации раствора $HAuCl_4$ в 2 раза при снижении pH суспензии до 1 приводит к уширению распределения биметаллических частиц по размерам согласно данным STEM. Это объясняется тем, что при синтезе катализаторов с высоким атомным соотношением Au:Pt, в зависимости от концентрации раствора $HAuCl_4$, редокс-нанесение золота может протекать как через восстановление золота преадсорбированным водородом, так и через прямую поверхностную редокс-реакцию, согласно уравнениям **8-10**.

$$2[AuCl_4]^- + 3H_{2\,(ads)} = 2Au^0 + 6H^+ + 8Cl^- \quad (8)$$

$$[AuCl_4]^- + 3e = Au^0 + 4Cl^- \qquad E^o = + 0.99\ В \quad (8\ а)$$

$$H_{2\,(ads)} - 2e = 2H^+_{(ads)} \qquad E^o = + 0.00\ В \quad (8\ б)$$

$$2[AuCl_4]^- + 3Pt^0 + 4Cl^- = 2Au^0 + 3[PtCl_4]^{2-} \quad (9)$$

$$[AuCl_4]^- + 3e = Au^0 + 4Cl^- \qquad E^o = + 0.99\ В \quad (9\ а)$$

$$Pt^0 + 4Cl^- + 2e = [PtCl_4]^{2-} \qquad E^o = + 0.73\ В \qquad (9\ б)$$

$$[PtCl_4]^{2-} + H_{2\ (ads)} = Pt^0 + 2H^+ + 4Cl^- \qquad (10)$$

Таблица 6. Влияние состава катализаторов $Au/Pt/MeO_2$ и условий их приготовления на дисперсность наночастиц Pt.

Образец	Au:Pt ат. отн.	$[HAuCl_4]^a$, ммоль/л	pH суспензии	Адсорбция CO, ммоль/г(кат)	Дисп-ть Pt, %	d (Pt), нм
1%Pt/TiO₂	0	-	-	0.025	49	2.3 (2)^б
0.025%Au/1%Pt/TiO₂	0.025	0.31	3	0.025	49	2.3 (2)^б
0.5%Au/1%Pt/TiO₂	0.50	2.45	2	0.033	64	1.8
1%Au/1%Pt/TiO₂-р	1.01	3.37	2	0.047	92	1.2 (2)^б
1%Au/1%Pt/TiO₂-к	1.01	8.16	1	0.017	33	3.4 (3 и 7)^б
1%Au/TiO₂	-	-	-	нет	-	- (5)^б
1%Au/1%Pt/CeO₂	1.01	3.05	2	-	-	4^б
1%Au/1%Pt/Ce-Zr-I	1.01	20.4	1	-	-	2-3^б
1%Au/1%Pt/Ce-Zr-II	1.01	10.2	1	-	-	3 и 6^б

Индекс «р» означает, что золото наносили редокс-методом из разбавленных растворов $HAuCl_4$ (C[$HAuCl_4$] = 3.05-3.37 мМ), индекс «к» - из концентрированных растворов $HAuCl_4$ (C[$HAuCl_4$] = 8.16 мМ)

а Начальная концентрация $HAuCl_4$ в суспензии при редокс-нанесении золота

б Указан размер частиц Au, Pt и Au/Pt, определенный на основании STEM исследований

Следует отметить, что при синтезе катализатора 1%Au/1%Pt/TiO_2-к в пробе маточного раствора действительно присутствовали ионы Pt^{2+}, что в этом случае доказывает возможность массопереноса платины через раствор.

Редокс-нанесение золота на наночастицы Pt способствует возникновению сильного взаимодействия Au-Pt внутри биметаллической частицы, а также между биметаллическими частицами Au/Pt и носителем. Методом РФЭС обнаружено, что атомное соотношение Au:Pt в биметаллических катализаторах, их размеры и условия редокс-нанесения золота влияют на поверхностный заряд нанесенных наночастиц (Табл. 6-7). Так, в полученных биметаллических катализаторах $Au/Pt/MeO_2$ золото характеризуется наличием эффективного отрицательного заряда $Au^{\delta-}$, за исключением образца 1%Au/1%Pt/CeO_2-р, в котором золото находится в состоянии Au^0 (Табл. 7). При этом, практически во всех биметаллических катализаторах $Au/Pt/MeO_2$ платина имеет частично положительный заряд $Pt^{\delta+}$ (Табл. 7).

Эти эффекты, вероятно, связаны с переносом заряда от Pt к Au в биметаллических частицах. При этом в катализаторе 1%Au/1%Pt/TiO_2-р поверхностный заряд как на Au, так и на Pt частично отрицательный, что может быть обусловлено наличием сильного взаимодействия как внутри биметаллических частиц Au/Pt, так и между дисперсными биметаллическими частицами Au/Pt и носителем. Повышение электронной плотности на ZrO_2 в катализаторе 1%Au/1%Pt/ZrO_2/CeO_2 также свидетельствует о наличии сильного взаимодействия биметаллических частиц Au/Pt с носителем ZrO_2/CeO_2 на границе контакта.

Следует также отметить, что для дисперсных биметаллических частиц в низкопроцентных катализаторах (Au:Pt=0.025:1; 0.05:1) и в образцах с атомным соотношением Au:Pt=1, полученных редокс-нанесением золота из разбавленного раствора $HAuCl_4$, характерно обогащение поверхности биметаллических частиц золотом. При этом в низкопроцентном образце 0.025%Au/1%Pt/TiO_2 поверхностное атомное соотношение Au/Pt почти в 4 раза превышает объемное атомное соотношение Au/Pt, как и в случае катализаторов 1%Au/1%Pt/TiO_2-р и 1%Au/1%Pt/CeO_2-р. В то же время, в образце 1Au/1Pt/TiO_2-к, по всей видимости, наночастицы Au/Pt частично покрыты Pt, вследствие массопереноса Pt через раствор и ее осаждения на сформированных биметаллических частицах.

Таблица 7. Результаты РФЭС исследований катализаторов Au/Pt/MeO_2

Катализатор	**Энергия связи, эВ**			**Эффектив-ный заряд**		**Поверхностное атомное отношение**	**Атомное отношение**
	Au $4f_{7/2}$	Pt $4f_{7/2}$	Zr^{4+} $3d_{5/2}$	Au	Pt	Au/Pt	Au/Pt
0.025%Au/1%Pt/TiO_2	-	71.4	-	-	δ+	0.091	0.025 (3.64) [в]
0.05%Au/1%Pt/TiO_2	-	71.4	-	-	δ+	0.114	0.05 (2.28) [в]
1%Au/1%Pt/TiO_2-к [а]	83.4	72.3	-	δ-	δ+	0.583	1 (0.58) [в]
1%Au/1%Pt/TiO_2-р [а]	83.6	70.7	-	δ-	δ-	3.762	1 (3.76) [в]
1%Au/1%Pt/TiO_2-DPU [б]	83.6	71.4	-	δ-	δ+	0.316	1 (0.32) [в]
1%Au/1%Pt/CeO_2-р	83.9	71.4	-	0	δ+	3.611 [б]	1 (3.61) [в]
1%Au/1%Pt/ZrO_2/CeO_2	83.6	71.1; 72.5	181.9 (δ-)	δ-	δ+	-	1

[б] Нанесение золота на исходный катализатор Pt/TiO_2 осуществляли по методике осаждения золота мочевиной.
[в] В скобках указано отношение: Au/Pt (на поверхности)/Au/Pt (в образце).
Табличные значения энергий связи: BE Au $4f_{7/2}$=84.0 эВ; BE Pt $4f_{7/2}$=71.1 эВ; BE Zr^{4+} $3d_{5/2}$=181.5 эВ.

В отличие от Au/Pt катализаторов, нанесенных на TiO_2 и ZrO_2/CeO_2, для катализатора 1%Au/1%Pt/CeO_2 не наблюдается перенос электронной плотности на наночастицы золота, и, по всей вероятности, в этом образце взаимодействие между Au и Pt в биметаллических частицах проявляется в меньшей степени. При этом для всех синтезированных катализаторов Au/Pt/MeO_2 методами DRIFTS-CO (при восстановлении *in situ* катализаторов 1%Pt/TiO_2 и 1%Au/1%Pt/TiO_2), а также ТПВ-H_2 было доказано наличие сильного взаимодействия биметаллических частиц Au/Pt с носителем [3].

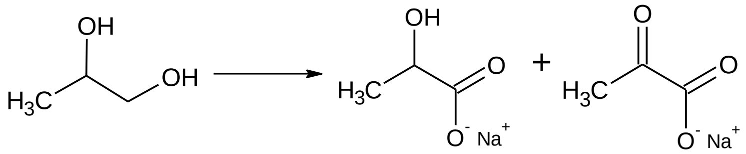
На основании результатов исследования катализаторов методами РФЭС и ТПВ-H_2 установлено, что сила взаимодействия Au-Pt и частиц Au/Pt с носителем уменьшается в ряду: Au/Pt/TiO_2 > Au/Pt/ZrO_2/CeO_2 > Au/Pt/CeO_2.

2.1. Селективное окисление 1,2-пропандиола в молочную кислоту на катализаторах Au/Pt/TiO_2

Жидкофазное окисление 1,2-ПД проводили в автоклаве под давлением смеси кислород-азот (78%O_2/N_2) в присутствии щелочи (NaOH). Основными продуктами окисления 1,2-пропандиола являются натриевые соли молочной (LA), пировиноградной (PvA) и уксусной кислот (AcA), кроме того, обнаружены также гидроксиацетон (HA) и ацетон.

Исследование катализаторов Au/Pt/TiO_2 в реакции окисления 1,2-ПД показало, что для всех образцов проявляется синергетический эффект взаимодействия Au-Pt, причем соотношение продуктов реакции зависит от атомного соотношения Au:Pt в биметаллических катализаторах (Табл. 8) [3]. Биметаллические катализаторы более активны, чем монометаллические катализаторы. При этом исходный платиновый катализатор характеризуется более высокой селективностью в окислении первичной гидроксильной группы 1,2-ПД по сравнению с монометаллическим золотым катализатором. Катализатор 1%Au/TiO_2 обладает более высокой активностью в окислительной деструкции С-С связи с образованием продуктов глубокого окисления.

Таблица 8. Окисление 1,2-пропандиола на катализаторах $Au/Pt/TiO_2$



Образец	*Атом. соотн. Au:Pt*	*X 1,2-ПД, %*	*S LA, %*	*TON, $ч^{-1}$*	*Выход, %*						*C бал., %* [а]
					LA	*PvA*	*AcA*	*HA*	*Ацетон*	*Прод. конд.*	
1%Pt/TiO_2	0:1	83	77	82	64	6	6	1	1	7	94
0.025%Au/1%Pt/TiO_2	0.025:1	95	91	181	86	2	3	1	0	Сл.	97
0.05%Au/1%Pt/TiO_2	0.05:1	100	70	87	70	9	6	2	3	3	93
1%Au/1%Pt/TiO_2-к	1:1	100	58	113	58	13	6	1	Сл.	4	82
1%Au/TiO_2	1:0	47	36	17	17	1	14	0	0	1	86
0.025%Au/1%Pt/TiO_2 [б]	0.025:1	94	92	181	86	2	4	Сл.	0	Сл.	98
0.025%Au/1%Pt/TiO_2 [в]	0.025:1	0	—	—	100	0	0	0	0	0	100
TiO_2	—	1	—	—	Сл.	0	0	0	0	0	100

Условия реакции: 0.5 М 1,2-ПД в воде, 1 мл; n(1,2-ПД):n(NaOH)=1; m кат. 50 мг; 90°С; 2 ч; p (78% O_2/N_2) = 5 бар; [а] баланс по углероду; [б] результаты получены после трехкратного испытания катализатора 0.025%Au/1Pt/TiO_2 в реакции без промежуточных стадий промывки; [в] в качестве субстрата была использована молочная кислота (0.5M, 1 мл), время реакции 1 ч

Сокращения: LA – лактат натрия; PvA – пируват натрия; AcA – ацетат натрия; HA – гидроксиацетон; н. д. – не детектировано; X – конверсия, S – селективность;

TON (число оборотов реакции) рассчитано по формуле: $n (LA) \bullet n (Au+Pt)^{-1} \bullet t^{-1}$ в условиях конверсии 1,2-ПД менее 40%.

Редокс-нанесение 0.025% масс. Au на исходный катализатор 1Pt/TiO_2 приводит к увеличению как конверсии 1,2-ПД, так и селективности образования LA. Катализатор 0.025%Au/1%Pt/TiO_2 является наиболее активным и селективным в синтезированной серии. Для него наблюдается 95% конверсия 1,2-ПД с выходом LA 86% (Табл. 8). Увеличение содержания Au в катализаторе Au/Pt/TiO_2 более 0.025% масс. приводит к потере селективности образования LA, а также снижение баланса по углероду и увеличение выхода продуктов неселективного окисления 1,2-ПД: пировиноградной и уксусной кислот. Так, в случае окислении 1,2-ПД на катализаторе 1%Au/1%Pt/TiO_2 при практически полной конверсии 1,2-ПД выход LA составляет 58%, выход PvA увеличивается до 14%, а баланс по углероду снижается до 82%. Последнее говорит о протекании глубокого окислении 1,2-ПД до CO_2.

На основании рассчитанных значений TON можно сделать вывод, что для синтезированных катализаторов Au/Pt/TiO_2 существует оптимальное атомное соотношение Au:Pt=0.025:1, позволяющее получать наиболее активный и селективный катализатор окисления

1,2-ПД в молочную кислоту. Данный факт можно объяснить тем, что, как следует из данных РФЭС, увеличение содержания золота в катализаторе с 0.025 до 0.05% масс. ведет к снижению поверхностной дисперсности Au в биметаллической частице Au/Pt. Вероятно, с увеличением концентрации золота, наносимого редокс-методом, в качестве центров осаждения Au все больше задействуются не только наиболее активные центры Pt, но и все доступные центры Pt, покрытые адсорбированным водородом. По всей видимости, в таком случае теряется специфическая активность и селективность биметаллического катализатора в окислении первичной гидроксильной группы 1,2-ПД, характерная для образца 0.025%Au/1%Pt/TiO_2. При этом, принимая во внимание результаты, полученные при окислении 1,2-ПД на катализаторе 1%Au/TiO_2, можно предположить, что высокая концентрация золота в образце 1%Au/1%Pt/TiO_2-к способствует образованию большего количества активных O-частиц, которые действуют как неселективный окислитель и приводят к продуктам более глубокого окисления 1,2-ПД, вплоть до образования CO_2.

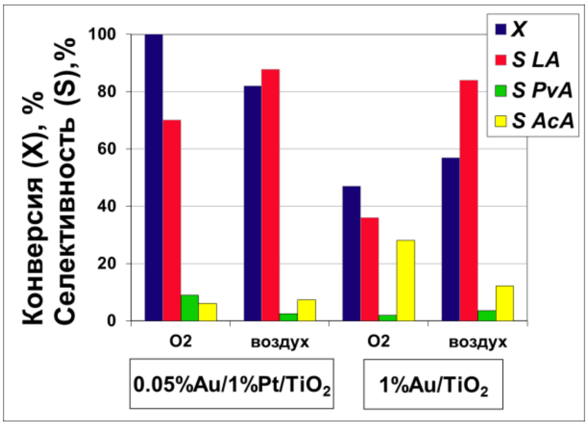


Рисунок 8. Конверсия 1,2-ПД и селективность образования карбоновых кислот в зависимости от использования смеси кислород-азот или воздуха в качестве окислителя.
Условия реакции: 0.5 М 1,2-ПД, 1 мл; m кат. 50 mg; n(1,2-PD):n(NaOH)=1; 90°C; 2 ч; p (78%O_2/N_2)=5 бар или p (воздух)=5 бар; LA – лактат натрия; PvA – пируват натрия; AcA – ацетат натрия.

В работе было показано, что замена кислорода на воздух, используемого в качестве окислителя, позволяет повысить селективность как монометаллического золотого, так и биметаллического катализатора в реакции окисления 1,2-ПД в молочную кислоту, а также предотвратить дезактивацию катализатора за счет снижения образования CO_2, а, следовательно, и поверхностных карбонатов на активных центрах катализатора (Рис. 8).

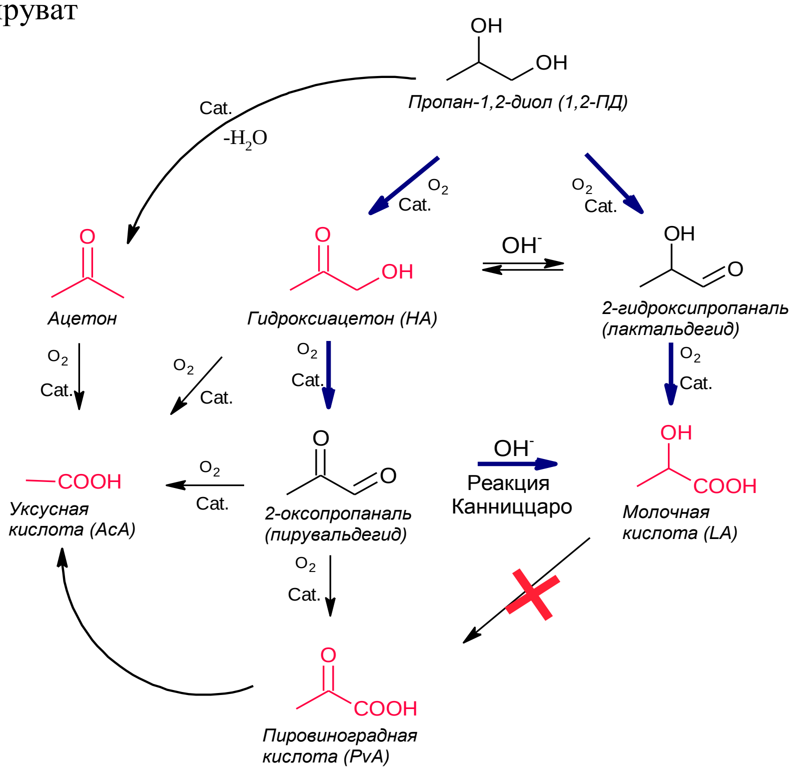


Схема 1. Схема реакции окисления 1,2-ПД на катализаторах Au/Pt/TiO_2, полученных редокс-методом (помечены цветом структуры, обнаруженные в спектрах ^{1}H-ЯМР смеси продуктов реакции).

Исследование влияния продолжительности реакции и температуры на состав продуктов жидкой фазы позволило предположить, что образование молочной кислоты протекает по двум маршрутам – как через окисление только первичной гидроксильной группы 1,2-ПД с образованием промежуточного лактальдегида, так и через образование пирувальдегида с дальнейшим его превращением в молочную кислоту по внутримолекулярной реакции Канниццаро в щелочной среде (Схема 1). Обнаружение в продуктах реакции гидроксиацетона и пировиноградной кислоты может являться тому подтверждением. В условиях недостатка щелочи (при продолжительности реакции более 2 ч) гидроксиацетон окисляется до пировиноградной кислоты, тогда как в щелочной среде гидроксиацетон преимущественно превращается в молочную кислоту. Как видно из полученных данных, использование щелочной среды является одним из основных условий селективного превращения 1,2-ПД в молочную кислоту.

2.2. Окислительное превращение глицерина в молочную кислоту на катализаторах Au/Pt/MeO$_2$

Высокая активность полученных редокс-методом катализаторов Au/Pt/TiO$_2$ в селективном окислении 1,2-пропандиола в молочную кислоту показала перспективность использования катализаторов на основе биметаллических наночастиц Au/Pt и в селективном окислении глицерина (ГЛ) [2]. Данная часть работы посвящена реакции окисления глицерина кислородом или воздухом на полученных редокс-методом биметаллических Au/Pt катализаторах, нанесенных на активные оксидные носители: TiO$_2$, CeO$_2$, CeZrO$_x$.

<u>Катализаторы Au/Pt/TiO$_2$</u>**.** Испытание катализаторов Au/Pt/TiO$_2$ в окислении ГЛ при избыточном давлении смеси O$_2$/N$_2$ 5 бар и температуре 40°C в щелочной среде показало, что уже через 15 мин наблюдается почти полная конверсия ГЛ, при этом баланс по углероду не превышает 74%, что говорит о протекании глубокого окисления глицерина до CO$_2$ (Табл. 9). При этом, для всех биметаллических катализаторов наблюдается синергетический эффект взаимодействия Au и Pt.

В жидкой фазе обнаружены основные продукты окисления ГЛ – молочная (LA) и глицериновая (GlyA) кислоты, а также побочные продукты – тартроновая кислота (TartrA) и кислоты, образовавшиеся в результате разрыва C-C связей, а именно, гликолевая (GlycA),

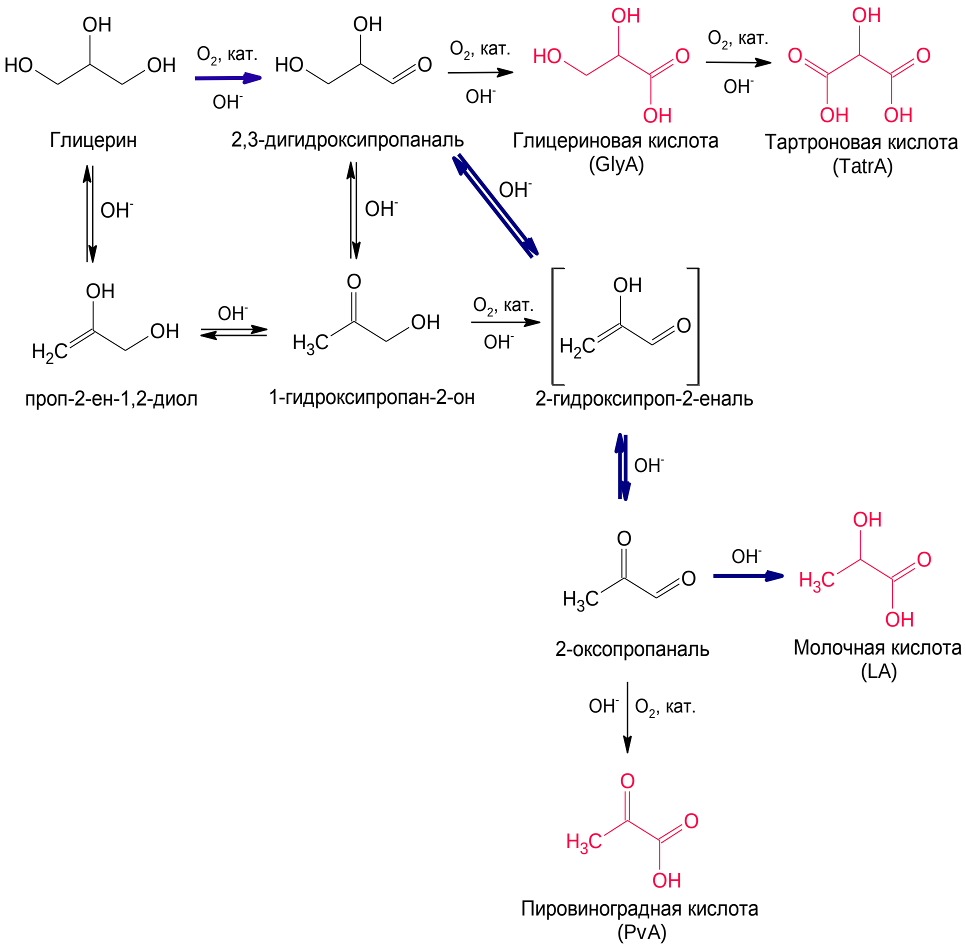
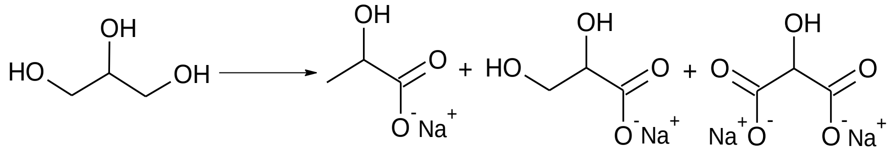


Схема 2. Вероятная схема окисления глицерина на синтезированных биметаллических нанесенных катализаторах Au/Pt (помечены цветом структуры, обнаруженные в спектрах ^{1}H-ЯМР смеси продуктов реакции)

уксусная (AcA) и муравьиная (FA) кислоты.

При продолжительности реакции более 2 ч, а также пониженной нагрузке на катализатор, помимо указанных кислот, в продуктах обнаруживаются малоновая (MalA) и пировиноградная кислоты (PvA), и ацетон. Исходя из факта образования пировиноградной кислоты, можно заключить, что одним из возможных промежуточных продуктов окисления глицерина является пирувальдегид (2-оксопропаналь), поэтому образование молочной кислоты из глицерина, как и в случае окисления 1,2-пропандиола, может проходить через внутримолекулярную реакцию Канниццаро (Схема 2).

Таблица 9. Окисление глицерина на катализаторах $Au/Pt/TiO_2$ при повышенном давлении в смеси O_2/N_2



№	Катализатор	d нч, нм [в]	$X_{ГЛ}$, %	C бал., %	LA	GlyA	TartrA	GlycA	AcA	FA
					Селективность, %					
1	**1%Pt/TiO$_2$**	2	76	74	12	34	3	5	3	7
2	**0.025%Au/1%Pt/TiO$_2$**	2	78	66	7	32	3	6	1	7
3	**1%Au/1%Pt/TiO$_2$-р**	1-2	100	38	1	19	13	4	1	1
4	**1%Au/1%Pt/TiO$_2$-к**	3; 10	98	63	2	38	10	5	2	6
5	**1%Au/1%Pt/TiO$_2$-к** [а]	3; 10	100	51	7	23	13	5	1	1
6	**1%Au/1%Pt/TiO$_2$-к** [б]	3; 10	86	60	21	21	2	2	1	5
7	**1%Au/1%Pt/TiO$_2$-DPU**	2	96	35	1	18	4	4	1	4
8	**1%Au/TiO$_2$**	5	85	31	0	8	6	6	1	3
9	**TiO$_2$**	20	2	100	следы	0	0	0	0	0

Условия реакции: 0.3 М ГЛ в воде; 1 мл; n (NaOH):n (ГЛ)=2; m кат. = 50 мг; 40°C; p=5 бар (78%O_2/N_2); 15 мин

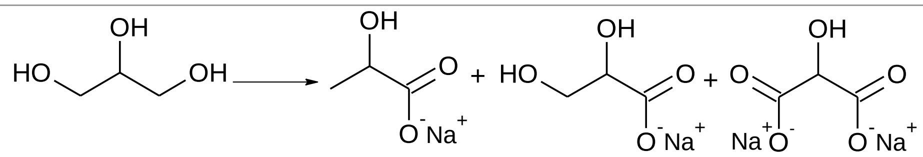
[а] 90°C; [б] p=2 бар (78%O_2/N_2); [в] Средний размер частиц, рассчитанный на основании STEM.

Установлено, что селективность образования C_3-кислот на синтезированных катализаторах зависит от атомного соотношения Au:Pt в биметаллических катализаторах, размера нанесенных частиц, а также условий синтеза катализаторов. Редокс-нанесение 0.025% Au на наночастицы Pt в исходном катализаторе приводит к уменьшению селективности образования LA и GlyA при той же конверсии глицерина, что и для 1%Pt/TiO$_2$, однако при этом наблюдается снижение баланса по углероду (Табл. 9, № 1-2), свидетельствующее о повышении окислительной активности катализатора 0.025%Au/1%Pt/TiO$_2$. Увеличение содержания золота в биметаллической частице Au/Pt, вероятно, приводит к увеличению количества активированных O-частиц, обуславливающих неселективное окисление спирта с разрывом C-C связей. Так, на катализаторе 1%Au/1%Pt/TiO$_2$ достигается практически полная конверсия глицерина, однако резко падает баланс по углероду в результате образования большого количества CO_2 (Табл. 9, № 3-4). При этом следует отметить, что монометаллический катализатор 1%Au/TiO$_2$ является наиболее активным в разрыве C-C связей молекулы глицерина и его преимущественного окисления до CO_2. Кроме того, установлено, что уменьшение размеров биметаллических частиц

Au/Pt в образцах состава 1%Au/1%Pt/TiO_2 приводит к снижению селективности по молочной и глицериновой кислотам и увеличению выходов продуктов, образующихся за счет разрыва C-C связей (Табл. 9, № 3-4). Вероятно, сильное взаимодействие носителя TiO_2 с частицами Au/Pt, имеющими эффективный отрицательный заряд, как на золоте, так и на платине, может объяснять высокую окислительную активность катализатора 1%Au/1%Pt/TiO_2-р по сравнению с катализатором 1%Au/1%Pt/TiO_2-к. В то же время, катализатор 1%Au/1%Pt/TiO_2-DPU, который характеризуется наличием сегрегированных монометаллических частиц Au и Pt того же размера, что и частицы в катализаторе 1%Au/1%Pt/TiO_2-р, неселективен в получении карбоновых кислот и ведет глубокое окисление глицерина до CO_2.

Согласно полученным результатам, низкопроцентный катализатор 0.025%Au/1%Pt/TiO_2 проявляет значительно более высокую активность в окислении как глицерина, так и 1,2-пропандиола по сравнению с исходным катализатором 1%Pt/TiO_2, и, ввиду пониженного содержания нанесенного Au, представляется наиболее перспективным катализатором из полученных в настоящей работе биметаллических систем для исследования окислительного превращении глицерина в молочную кислоту. В таблице 10 (№ 2-5, 8-10) приведены результаты оптимизации условий реакции на катализаторе 0.025%Au/1%Pt/TiO_2.

Таблица 10. Окисление глицерина в молочную кислоту на низкопроцентных катализаторах Au/Pt/TiO_2



№	Катализатор	T, °C	p, бар	NaOH: ГЛ	$X_{ГЛ}$, %	C бал., %	LA	GlyA	TartrA	GlycA	AcA	FA
							Селективность, %					
1	**1%Pt** [а]	60	0	4	53	86	39	27	0	4	1	6
2	**0.025%Au/1%Pt** [а]	60	0	4	82	81	37	28	2	4	1	5
3	**0.025%Au/1%Pt** [а]	60	1	4	100	63	26	20	5	5	1	3
4	**0.025%Au/1%Pt** [а]	100	1	4	100	47	27	0	14	1	2	0
5	**0.025%Au/1%Pt** [а]	60	5	4	100	34	13	4	10	3	1	1
6	**0.5%Au/1%Pt** [б]	60	0	4	53	81	29	29	1	1	1	3
7	**0.05%Au/1%Pt** [б]	60	0	4	43	86	40	25	0	1	1	0
8	**0.025%Au/1%Pt** [б]	60	0	4	38	86	39	24	0	2	0	0
9	**0.025%Au/1%Pt** [б]	40	0	4	47	94	45	40	0	2	0	2
10	**0.025%Au/1%Pt** [б]	60	0	2	80	95	50	30	3	4	1	5
11	**0.025%Au/1%Pt** [в]	60	0	2	81	95	50	29	4	4	1	5

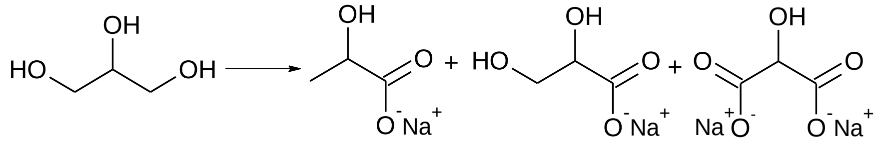
Условия реакции: [а] 0.3 М ГЛ в воде; 1 мл; m кат. 50 мг; 2 ч; p=1-5 бар (78%O_2/N_2) или на воздухе при атмосферном давлении**;** [б] 0.3 М ГЛ; 1 мл; m кат. 5 мг; 2 ч; на воздухе при атмосферном давлении**;** [в] после трех последовательных испытаний катализатора.

Из данных следует, что увеличение нагрузки на катализатор 0.025%Au/1%Pt/TiO_2 в 10 раз позволяет проводить окисление глицерина с большей селективностью по молочной кислоте, а также с подавлением глубокого окисления глицерина до CO_2 (Табл. 10, № 8). При этом повышение содержания золота в катализаторе до 0.05% масс. практически не сказывается на селективности окисления глицерина, и лишь незначительно повышается его конверсия (Табл. 10, № 7). Дальнейшее увеличение содержания золота до 0.5% масс. ведет к резкому снижению селективности по молочной кислоте и интенсификации глубокого окисления глицерина (Табл. 10, № 6).

С целью подавления глубокого окисления глицерина и предотвращения постепенной дезактивации катализатора вследствие образования поверхностных карбонатов реакцию проводили в более мягких условиях. Снижение мольного соотношения NaOH:ГЛ до 2 при температуре реакции 60°С на катализаторе 0.025%Au/1%Pt/TiO_2 способствует значительному росту конверсии глицерина до 80%, причем селективность образования молочной кислоты увеличивается до 50%, а глицериновой кислоты – практически не меняется (Табл. 10, № 10-11). Следует отметить, что катализатор 0.025%Au/1%Pt/TiO_2 не дезактивируется и остается стабильным в течение последующих трех экспериментов в выбранных оптимальных условиях реакции. Полученный в настоящей работе результат можно рассматривать как новый и удобный способ получения молочной кислоты из глицерина в мягких температурных условиях на воздухе.

Катализаторы Au/Pt/CeO_2 и Au/Pt/$CeZrO_x$. В этой части работы с целью увеличения селективности образования молочной кислоты из глицерина для биметаллических наночастиц Au/Pt были также использованы Ce-содержащие носители (Табл. 11).

Таблица 11. Результаты опытов по окислению глицерина на катализаторах Au/Pt/CeO_2 и Au/Pt/CeZrO*x*



№	Катализатор	NaOH:ГЛ	$X_{ГЛ}$, %	С бал., %	LA	GlyA	TartrA	GlycA	AcA	FA
					Селективность, %					
1	**1%Pt/CeO_2 [a]**	4	34	90	59	10	0	0	0	3
2	**0.025%Au/1%Pt/CeO_2 [a]**	4	43	89	63	1	0	2	2	4
3	**1%Au/1%Pt/CeO_2 [a]**	4	28	93	51	26	0	2	5	4
5	**0.025%Au/1%Pt/ZrO_2-CeO_2-I**	4	31	88	43	11	0	3	0	4
6	**0.05%Au/1%Pt/ZrO_2-CeO_2-I**	4	35	94	57	17	0	4	0	3
7	**0.5%Au/1%Pt/ZrO_2-CeO_2-I**	4	21	100	74	16	0	2	0	5
8	**1%Au/1%Pt/ZrO_2-CeO_2-I**	4	39	85	42	15	0	2	0	3
9	**1%Au/1%Pt/$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$-II**	4	43	90	40	21	0	3	0	4
10	**1%Pt/ZrO_2-CeO_2-I**	4	34	94	60	13	0	3	0	4
11	**1%Au/ZrO_2-CeO_2-I**	4	11	82	57	40	0	0	0	0
12	**0.025%Au/1%Pt/ZrO_2-CeO_2-I**	2	33	100	62	35	0	3	2	6
13	**0.025%Au/1%Pt/$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$-II**	2	42	89	39	28	Сл.	3	1	5

Условия реакции: 0.3 М ГЛ; 1 мл; m кат. 5 мг; 2 ч; 60°С, на воздухе при атмосферном давлении
[a] 0.3 М ГЛ; 1 мл; m кат. 50 мг; 2 ч; на воздухе при атмосферном давлении.

Как показывают данные, активность монометаллических и биметаллических катализаторов Au/Pt/CeZrO*x* превышает активность биметаллических частиц Au/Pt, нанесенных на CeO_2, и близка к активности катализаторов $Au/Pt/TiO_2$ (Табл. 11). Это позволяет проводить реакцию окисления глицерина при десятикратно увеличенной нагрузке на катализатор (0.3 ммоль ГЛ:5 мг кат.), по сравнению с катализаторами, нанесенными на CeO_2 (Табл. 11, № 5-11). При этом селективность образования молочной и глицериновой кислот близка к значениям селективности, полученным на катализаторах $Au/Pt/CeO_2$. Обнаружено, что в окислении глицерина активности низкопроцентных биметаллических катализаторов Au/Pt, нанесенных на Се-содержащие носители, с содержанием Au 0.025% масс. превосходят активности образцов с более высоким содержанием золота.

Полученные результаты по активности низкопроцентных нанесенных Au/Pt катализаторов, синтезированных редокс-методом, позволяют предположить селективное редокс-осаждение золота при его крайне низких концентрациях (0.025% масс) на наиболее активных центрах наночастиц Pt, покрытых адсорбированным водородом. Возникающее в таком случае специфическое взаимодействие между Au и Pt в биметаллической частице, которое также способствует усилению взаимодействия между биметаллическими частицами и носителем, вероятно, и обуславливает наблюдаемую в настоящей работе высокую окислительную активность низкопроцентных биметаллических Au/Pt катализаторов с атомным соотношением Au:Pt=0.025:1, нанесенных на различные активные носители: TiO_2, CeO_2, $CeZrO_x$. Однако синтезированные низкопроцентные катализаторы, нанесенные на Ce-Zr подложки и CeO_2, оказались менее активными, чем низкопроцентный катализатор 0.025%Au/1%Pt/TiO_2, и активность катализаторов убывает в ряду: 0.025%Au/1%Pt/TiO_2 > 0.025%Au/1%Pt/$CeZrO_x$ > 0.025%Au/1%Pt/CeO_2.

3. Гидродегидроксилирование глицерина в 1,2-пропандиол

В настоящей работе в качестве катализаторов гидродегидроксилирования глицерина предложена биметаллическая каталитическая система 1%Au/RuO_2/θ-Al_2O_3 с содержанием рутения 1 и 5% масс., синтезированная редокс-методом с преадсорбированным водородом [2, 4]. Выбор носителя обусловлен тем, что кислотные центры Al_2O_3 активны в реакциях дегидратации – первой стадии образования диолов из глицерина, при этом носитель Al_2O_3 является одним из самых доступных, а выбранная модификация θ-Al_2O_3 характеризуется высокой термической стабильностью, достаточно высокой развитой поверхностью и повышенной льюисовской кислотностью. Для получения оксидной фазы рутения катализаторы прокаливали при температурах 300, 500 и 700°С. Селективное нанесение Au на наночастицы Ru было доказано методом ТПВ-H_2 (Рис. 9). Из полученных данных следует, что нанесение золота методом DPU на образец RuO_2/θ-Al_2O_3 очень слабо влияет на температуру и характер восстановления оксида рутения вследствие образования отдельных частиц Au^0 и RuO_2. А нанесение золота на поверхность наночастиц Ru^0 редокс-методом с последующим окислением Ru до RuO_2 (для получения биметаллического катализатора 1%Au/5%RuO_2/θ-Al_2O_3-PP-500) приводит к изменению формы и смещению кривой восстановления RuO_2 в

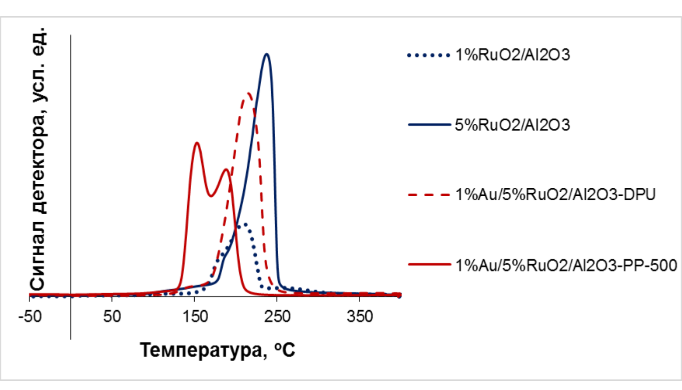
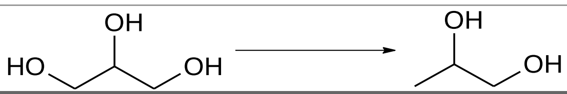


Рисунок 9. Кривые ТПВ для монометаллических катализаторов RuO_2/Al_2O_3 и биметаллических образцов на их основе, полученных методами редокс-нанесения золота и DPU

область более низких температур почти на 80°C. На основании полученных результатов исследования катализаторов методом ТПВ-H_2 можно заключить, что при редокс-синтезе катализаторов $Au/RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$ золото наносится непосредственно на наночастицы рутения.

Активность катализаторов и состав продуктов реакции гидродегидроксилирования глицерина зависят как от фазового состава катализаторов, так и от методики их приготовления. Реакцию превращения глицерина в 1,2-пропандиол осуществляли в жидкой фазе в автоклаве под давлением водорода 5-10 бар при температурах 130-210°C в течение 2-4 часов. По данным ГЖХ, продуктами реакции являются метанол (MeOH), этанол (EtOH), пропанол (PrOH), этиленгликоль (EG), гидроксиацетон (HA), 1,2-пропандиол (1,2-ПД) и 1,3-пропандиол (1,3-ПД). Результаты экспериментов представлены в таблице 12. Монометаллический катализатор 5%$RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$ характеризуется относительно низким выходом 1,2-ПД вследствие протекания реакции гидрогенолиза глицерина с образованием продуктов расщепления С-С связи, в частности, с высоким выходом образуется метан. При этом монометаллический золотой катализатор практически неактивен в данной реакции (Табл. 12, № 12). Однако нанесение редокс-методом (РР) 1% масс. Au позволяет получить биметаллический катализатор 1%Au/5%$RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$-PP-500, который, по сравнению с исходным монометаллическим образцом 5%$Ru/\theta\text{-}Al_2O_3$, способствует достижению более высоких значений конверсии глицерина и выхода 1,2-ПД (Табл. 12, № 1, 4), а выход метана при этом существенно снижается.

Таблица 12. Результаты по гидродегидроксилированию глицерина в 1,2-пропандиол на катализаторах $Au/RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$



№	Катализатор	X (ГЛ), %	Выход, %							
			1,2-ПД	*EG*	*CH_4*	*1,3-ПД*	*MeOH*	*EtOH*	*PrOH*	*HA*
1	**5%RuO_2**	32	4.2	4.6	17.3	0	1.7	3.2	1	0.3
2	**1%Au/5%RuO_2 -DPU**	32	11.5	2.7	10.6	0	0.8	5.5	0.6	Сл.
3	**1%Au/5%RuO_2-PP-300**	29	6.6	11.8	5.3	0.5	0.7	2.0	1.6	Сл.
4	**1%Au/5%RuO_2-PP-500**	40	12.6	14.9	5.1	0.3	1.2	3.8	1.1	Сл.
5	**1%Au/5%RuO_2-PP-500 [а]**	17	6.6	6.7	Сл.	0.3	0.8	2.2	0.4	0
6	**1%Au/1%RuO_2-DPU**	5	3.2	0.9	0.2	0	0.2	0.6	0.2	Сл.
7	**1%Au/1%RuO_2-PP-500**	8	4.0	1.3	0	Сл.	0.4	1.0	0.5	Сл.
8	**1%Au/1%RuO_2-PP-700**	5	2.6	0.7	0	Сл.	0.2	0.5	0.4	Сл.
9	**1%Au/1%Ru-PP**	3	1.1	1.2	0.2	0	0.2	0.2	0.1	Сл.
10	**1%Au/1%RuO_2-PP-500 [б]**	7	2.8	1.2	1.3	0.2	0.2	0.5	0.3	Сл.
11	**1%Au/1%RuO_2-PP-500 [в]**	29	17.2	4.6	2.9	0.2	0.6	2.5	0.4	Сл.
12	**1%Au**	1.2	0.7	Сл.	0	0	Сл.	0.2	0.3	0

Условия реакции: 0.3 М (ГЛ); 1 мл; m кат. 5 мг; p (H_2)=10 бар; t=180°C; 2 часа; [а] p (H_2)=5 бар; [б] 4 часа; [в] p (H_2)=10 бар, t=210°C; PP – катализатор, полученный редокс-методом; индекс 300, 500, 700 – температура прокаливания катализатора для получения фазы RuO_2; DPU – катализатор, полученнй методом осаждения золота мочевиной.

Следует отметить, что активности образцов одинакового состава, но полученных редокс-методом и методом DPU, различаются. Это может объясняться тем, что при получении образца 1%Au/5%$RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$-DPU золото осаждается на поверхности Al_2O_3 отдельно от частиц RuO_2, что к тому же приводит к образованию более крупных частиц золота, размером ~ 40 нм, в отличие от образца 1%Au/5%RuO_2/θ-Al_2O_3-PP-500, для которого наблюдается образование биметаллических частиц Au/RuO_2 с размером Au около 7 нм (Табл. 13). При этом следует отметить, что размер кристаллитов фазы RuO_2 для обоих образцов одинаков и составляет 18-20 нм.

Таблица 13. Влияние методики и условий приготовления катализаторов Au/RuO_2/θ-Al_2O_3 на их фазовый состав, размер нанесенных частиц, а также на конверсию глицерина и селективность образования 1,2-ПД.

№	**Катализатор**	**Фазовый состав**	**d Au, нм [б]**	**d RuO_2 (Ru), нм [б]**	***S (1,2-ПД), %***	***S (EG), %***	***S (моносп), %***	***S(CH_4),%***	***X (ГЛ), %***
1	**5%RuO_2**	RuO_2	-	20	13	14	18	54	32
2	**1%Au/5%RuO_2 - DPU**	Au^0, RuO_2	40	20	36	9	22	33	32
3	**1%Au/5%RuO_2-PP-300**	Au^0, Ru^0, RuO_2	7	н. д.	23	41	16	18	29
4	**1%Au/5%RuO_2-PP-500**	Au^0, RuO_2	7	18	32	38	16	13	40
5	**1%Au/1%RuO_2-DPU**	Au^0, RuO_2	40	14	59	18	19	4	5
6	**1%Au/1%RuO_2-PP-500 [а]**	Au^0, RuO_2	7	н. д.	61	16	12	10	29
7	**1%Au/1%Ru-PP**	Au^0, Ru^0	6	н. д.	37	40	15	7	3

Условия реакции: 0.3 М (ГЛ); 1 мл; m кат. 5 мг; p (H_2)=10 бар; t=180°C; 2 часа; [а] 210°C

[б] Средний размер первичных кристаллитов рассчитывали на основании данных РФА; н. д. – не детектировано

Очевидно, образование биметаллических частиц Au/RuO_2 и возникающее в них взаимодействие между Au^0 и RuO_2, доказанное методом ТПВ-H_2, являются теми факторами, которые могут обуславливать более высокую активность и селективность биметаллических катализаторов, полученных редокс-методом по сравнению с монометаллическими катализаторами 1%Au/θ-Al_2O_3 и 5%RuO_2/θ-Al_2O_3.

Соотнесение результатов определения конверсии глицерина и селективности образования 1,2-ПД для катализаторов 1%Au/5%RuO_2/θ-Al_2O_3-PP-300, 1%Au/5%RuO_2/θ-Al_2O_3-PP-500, 1%Au/1%RuO_2/θ-Al_2O_3-PP-500, а также непрокаленного образца 1%Au/1%Ru/θ-Al_2O_3-PP с их фазовым составом (Табл. 13) показало, что присутствие фазы металлического рутения Ru^0 обуславливает снижение активности биметаллического катализатора и его селективности по 1,2-ПД, но при этом происходит увеличение селективности образования этиленгликоля и метана.

Таким образом, катализаторы на основе биметаллических частиц Au/RuO_2, нанесенных на θ-Al_2O_3, проявляют более высокую активность и селективность в дегидроксилировании глицерина в 1,2-пропандиол по сравнению с монометаллическими катализаторами Au/θ-Al_2O_3 и RuO_2/θ-Al_2O_3 и образцом аналогичного состава, полученным методом DPU.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые методы получения золотосодержащих биметаллических катализаторов путем редокс-нанесения золота на наночастицы Cu, Pd, Pt, Ru, стабилизированные на оксидных носителях. С использованием данных методик были синтезированы новые биметаллические золотосодержащие системы: $Au/CuO_x/SiO_2$, $Au/Pd/TiO_2$, $Au/Pt/MeO_2$ (MeO_2=TiO_2, CeO_2, $CeZrO_x$), $Au/RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$, в том числе катализаторы с ультранизким содержанием золота - 0.025-0.2% масс.

2. С использованием комплекса физико-химических методов впервые получено доказательство того, что при редокс-нанесении золота на исходный монометаллический катализатор возникает сильное взаимодействие Au-Me или Au-MeO_x внутри биметаллической частицы, а также усиливается взаимодействие нанесенных частиц с подложкой, и, как следствие, появляются новые активные центры. Данный эффект возрастает при уменьшении размеров нанесенных частиц и/или снижении содержания нанесенной фазы.

3. Для реакции окисления этанола в ацетальдегид впервые показано, что снижение содержания Au и Cu, а также снижение атомного соотношения Cu:Au приводят к увеличению удельной активности и селективности катализаторов $Au/CuO_x/SiO_2$ в результате уменьшения размеров биметаллических частиц. Окисление этанола в ацетальдегид в температурном интервале 225-250^{o}C на низкопроцентном катализаторе 0.2%Au/0.2%CuO_x/SiO_2 протекает со 100% селективностью по ацетальдегиду при практически полной конверсии этанола. Обнаружено, что редокс-нанесение золота на наночастицы Pd в монометаллическом катализаторе приводит к изменению направления реакции газофазного окисления этанола с образованием в качестве продуктов как ацетальдегида, так и этилацетата.

4. Впервые установлено, что золотосодержащие катализаторы, полученные редокс-методом, с концентрацией золота 0.025-0.2% масс. являются наиболее активными и селективными в окислении спиртов в альдегиды и карбоновые кислоты, и по своим каталитическим свойствам значительно превосходят монометаллические катализаторы с тем же содержанием металла. При исследовании влияния состава Au/Pt катализаторов, полученных редокс-методом, на активность в превращениях 1,2-пропандиола и глицерина в молочную кислоту показано, что наибольшей эффективностью в окислении терминальной OH-группы обладает низкопроцентный биметаллический катализатор 0.025%Au/1%Pt/TiO_2, найденное соотношение Au:Pt=0.025:1 является оптимальным для этих реакций. Предложены вероятные пути реакций окисления 1,2-пропандиола и глицерина в молочную кислоту. Обнаружено, что роль золота в биметаллических системах для селективного окисления спиртов заключается в активации молекулярного кислорода.

5. Обнаружена корреляция активности и селективности полученных Au/Pd и Au/Pt катализаторов, нанесенных на TiO_2, CeO_2, $CeZrO_x$, в реакции окисления спиртов со степенью взаимодействия Au-Pd или Au-Pt и наночастиц Au/Pd или Au/Pt с восстанавливаемым носителем. Эти взаимодействия обуславливают возникновение специфических активных центров на границе контакта Au/Me, а также биметаллических частиц и носителя при редокс-нанесении золота. Установлено, что взаимодействие биметаллических частиц Au/Pd с TiO_2 способствует увеличению селективности образования этилацетата и ацетальдегида в газофазном окислении этанола. В реакции окисления глицерина в молочную кислоту активность Au/Pt катализаторов изменяется в ряду: $Au/Pt/TiO_2$ > $Au/Pt/CeZrO_x$ > $Au/Pt/CeO_2$.

6. Предложен новый метод одностадийного получения молочной кислоты из глицерина с использованием низкопроцентного катализатора $0.025Au/1Pt/TiO_2$ на воздухе при 60°C с конверсией глицерина 80% и селективностью по молочной кислоте 50%.

7. Получена новая каталитическая система $1\%Au/1\%RuO_2/\theta\text{-}Al_2O_3$ для проведения реакции гидродегидроксилирования глицерина в 1,2-пропандиол в присутствии водорода. Впервые для этой реакции обнаружен синергетический эффект взаимодействия золота со вторым металлом.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Elena A. Redina, Alexander A. Greish, Igor V. Mishin, Gennady I. Kapustin,Olga P. Tkachenko, Olga A. Kirichenko, Leonid M. Kustov. Selective oxidation of ethanol to acetaldehyde over Au–Cu catalysts prepared by a redox method // *Catalysis Today.* – **2015.** – Vol. 241. – P. 246-254.
2. E.A. Redina, O.A. Kirichenko, A.A. Greish, A.V. Kucherov, O.P. Tkachenko, G.I. Kapustin,I.V. Mishin, L.M. Kustov. Preparation of bimetallic gold catalysts by redox reaction on oxide-supported metals for green chemistry applications // *Catalysis Today.* – **2015.** – Vol. 246. – P. 216-231.
3. Elena Redina, Alexander Greish, Roman Novikov, Anastasiya Strelkova, Olga Kirichenko, Olga Tkachenko, Gennady Kapustin, Ilya Sinev, Leonid Kustov. $Au/Pt/TiO_2$ catalysts prepared by redox method for the chemoselective 1,2-propanediol oxidation to lactic acid and an NMR spectroscopy approach for analyzing the product mixture // *Applied Catalysis A: General.* – **2015.** – Vol. 491. – P. 170–183.
4. O.A. Kirichenko, E.A. Redina, N.A. Davshan, I.V. Mishin, G.I. Kapustin, T.R. Brueva, L.M. Kustov, Wei Li, Chang Hwan Kim. Preparation of alumina-supported gold-ruthenium bimetallic catalysts by redox reactions and their activity in preferential CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental.* – **2013.** – Vol. 134-135. – P. 123–129.
5. E. A. Redina, A. A. Greish, A. A. Strelkova. Selective alcohol oxidation over Au-Me bimetallic catalysts as a model "green" process. *International symposium "Nanomaterials and environment".* Moscow, Russia, June 13-14, 2013. Book of Abstracts, P. 32.
6. Elena A. Redina, Alexandr A. Greish, Olga A. Kirichenko, Leonid M. Kustov. Ethanol Oxidation to Acetaldehyde over $Au/Cu/SiO_2$ catalysts prepared by redox-reaction. *CAFC 10,* Turku, Finland, June 16-19, 2013. Book of abstracts, P. 97.
7. E.A. Redina, O.A. Kirichenko, N.A. Davshan, A.A. Greish, L.M. Kustov. Preparation of Titania-Supported Gold-Palladium Bimetallic Catalysts by Redox Reactions and Their Activity in Ethanol and Preferential CO Oxidation. *EuropaCat-XI,* Lyon, France, 1-6 September, 2013. Book of abstracts, P. 448-449.
8. Редина Е. А., Стрелкова А. А. $Au/Pt/TiO_2$ катализаторы одностадийного получения карбоновых кислот селективным окислением 1,2-пропандиола и глицерина. *VI Молодежная конференция ИОХ РАН*, Москва, 16-17 апреля 2014. Сборник тезисов докладов, с. 56-57.
9. E.A. Redina, O.A. Kirichenko, A.A. Greish, N.A. Davshan, A.V. Kucherov, A.L.Tarasov, G.I. Kapustin, I.V. Mishin, L.M. Kustov. Preparation of bimetallic catalysts by redox reactions on oxide supported metals. *PREPA 11,* Belgium, Louvain-la-Neuve, 6-10 July, 2014. Book of abstracts, P.260-261.