

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Кустов Леонид Модестович

Москва – 2015

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение..... | 6 |
| Глава 2. Литературный обзор..... | 10 |
| 2.1. Гетерогенно-каталитические превращения этанола, глицерина и молочной кислоты как важное направление в тонком органическом синтезе | 11 |
| 2.1.1. Этанол | 11 |
| 2.1.2. Глицерин..... | 13 |
| 2.1.3. Молочная кислота..... | 16 |
| 2.2. Биметаллические золотосодержащие катализаторы в селективном окислении спиртов С2-С3 в карбонильные соединения и карбоновые кислоты | 19 |
| 2.2.1. Окисление этанола на моно- и биметаллических золотосодержащих катализаторах..... | 20 |
| 2.2.1.1. Монометаллические катализаторы | 20 |
| 2.2.1.2. Биметаллические золотосодержащие катализаторы газофазного окисления этанола в ацетальдегид | 22 |
| 2.2.2. Селективное каталитическое окисление глицерина в глицериновую кислоту | 29 |
| 2.2.2.1. Окисление глицерина в глицериновую кислоту на монометаллических катализаторах, содержащих платину и золото..... | 30 |
| 2.2.2.2. Окисление глицерина в глицериновую кислоту на биметаллических золотосодержащих катализаторах | 31 |
| 2.2.3. Превращение глицерина в молочную кислоту | 45 |
| 2.2.3.1. Гидротермальный синтез | 45 |
| 2.2.3.2. Каталитическое превращение глицерина в молочную кислоту в инертной или восстановительной среде под давлением..... | 46 |
| 2.2.3.3. Каталитическое превращение глицерина в молочную кислоту с участием окислителя..... | 48 |
| 2.2.4. Получение молочной кислоты селективным окислением 1,2-пропандиола | 55 |
| 2.2.4.1. Монометаллические золотосодержащие катализаторы окисления 1,2-пропандиола в щелочной среде | 56 |
| 2.2.4.2. Биметаллические золотосодержащие катализаторы окисления 1,2-пропандиола в щелочной среде | 56 |
| 2.2.5. Механизмы окисления спиртов на золотосодержащих катализаторах..... | 65 |

| | |
|---|----|
| 2.2.5.1. Газофазное селективное окисление этанола | 65 |
| 2.2.5.2. Жидкофазное окисление глицерина | 68 |
| 2.3. Гидродегидроксилирование глицерина в 1,2-пропандиол | 70 |
| 2.4. Современные методы синтеза биметаллических золотосодержащих катализаторов | 72 |
| 2.4.1. Совместное восстановление прекурсоров золота и второго металла..... | 73 |
| 2.4.1.1. Метод иммобилизации зольей на поверхности носителя | 73 |
| 2.4.2. Редокс-метод | 76 |
| 2.4.2.1. Прямой редокс-метод..... | 76 |
| 2.4.2.2. Редокс-метод с предварительно адсорбированным восстановителем | 77 |
| 2.5. Заключение..... | 80 |
| Глава.3. Экспериментальная часть | 83 |
| 3.1. Синтез катализаторов..... | 83 |
| 3.1.1. Синтез носителей..... | 84 |
| 3.1.1.1. Получение Ce-ZrO _x носителей | 84 |
| 3.1.2. Синтез монометаллических золотых катализаторов..... | 85 |
| 3.1.2.1. Нанесение золота осаждением мочевиной (DPU)..... | 85 |
| 3.1.2.2. Нанесение золота методом пропитки с последующим восстановлением металлов боргидридом натрия..... | 86 |
| 3.1.3. Синтез биметаллических золотосодержащих катализаторов..... | 87 |
| 3.1.3.1. Синтез биметаллических золотосодержащих катализаторов | 87 |
| редокс-методом..... | 87 |
| 3.1.3.1.1. Синтез катализаторов Au/Cu/SiO ₂ | 87 |
| 3.1.3.1.2. Синтез катализаторов Au/Pd/TiO ₂ | 88 |
| 3.1.3.1.2. Синтез катализаторов Au/Pd/SiO ₂ | 90 |
| 3.1.3.1.3. Синтез катализаторов Au/Pt/TiO ₂ | 91 |
| 3.1.3.1.4. Синтез катализаторов Au/Pt/Pt-O _x /TiO ₂ | 92 |
| 3.1.3.1.5. Синтез катализаторов Au/Pt/CeO ₂ | 93 |
| 3.1.3.1.6. Синтез катализаторов Au/Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ | 94 |
| 3.1.3.1.7. Синтез катализаторов Au/Ru/Al ₂ O ₃ | 95 |
| 3.1.3.2. Синтез биметаллических золотосодержащих катализаторов методом нанесения золота осаждением мочевиной (DPU)..... | 97 |

| | |
|---|-----|
| 3.1.3.2.1. Синтез Au/Pt/TiO ₂ и Au/RuO ₂ /Al ₂ O ₃ катализаторов..... | 97 |
| 3.2. Физико-химические методы исследования катализаторов | 98 |
| 3.2.1. Определение удельной поверхности (БЭТ) | 98 |
| 3.2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)..... | 98 |
| 3.2.3. Термогравиметрический анализ..... | 98 |
| 3.2.4. Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ-H ₂)..... | 99 |
| 3.2.5. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)..... | 100 |
| 3.2.6. Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с полевой эмиссией (FE-STEM)..... | 101 |
| 3.2.7. Спектроскопия абсорбции рентгеновских лучей (XAS)..... | 101 |
| 3.2.8. Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения..... | 102 |
| 3.2.9. Определение дисперсности платины и палладия по адсорбции СО | 102 |
| 3.3. Проведение каталитических испытаний | 103 |
| 3.3.1. Газофазное окисление этанола в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора..... | 103 |
| 3.3.1.1. Схема установки и описание эксперимента..... | 103 |
| 3.3.2. Окисление 1,2-пропандиола и глицерина, гидрирование глицерина | 105 |
| 3.3.2.1. Схема установки и описание эксперимента..... | 105 |
| 3.3.2.1.1. Селективное окисление 1,2 –пропандиола..... | 105 |
| 3.3.2.1.2. Селективное окисление глицерина | 106 |
| 3.3.2.1.3. Гидродегидроксилирование глицерина..... | 107 |
| 3.4. Анализ продуктов реакции | 107 |
| 3.4.1. Газофазное окисление этанола | 107 |
| 3.4.2. Окисление 1,2-пропандиола и глицерина..... | 108 |
| 3.4.2.1. Анализ жидкой фазы продуктов окисления 1,2 – пропандиола и глицерина. 108 | |
| 3.4.2.2 Анализ газовой фазы продуктов окисления 1,2 – пропандиола и глицерина.. 109 | |
| 3.4.3. Гидродегидроксилирование глицерина..... | 110 |
| 3.4.3.1. Анализ жидкой фазы продуктов дегидроксилирования глицерина | 110 |
| 3.4.3.2. Анализ газовой фазы продуктов дегидроксилирования глицерина | 110 |
| Глава 4. Результаты и обсуждение | 111 |

| | |
|--|-----|
| 4.1. Получение и физико-химические свойства биметаллических золотосодержащих катализаторов..... | 113 |
| 4.1.1. Биметаллические катализаторы Au/CuO _x /SiO ₂ | 114 |
| 4.1.2. Биметаллические золото-палладиевые и золото-платиновые катализаторы..... | 131 |
| 4.1.2.1. Катализаторы Au/Pd/TiO ₂ | 131 |
| 4.1.2.2. Катализаторы Au/Pt/TiO ₂ | 139 |
| 4.1.2.3. Катализаторы Au/Pt/CeZrO _x и Au/Pt/CeO ₂ | 156 |
| 4.1.2.3.1. Синтез и характеристика смешанных Ce-Zr оксидных систем..... | 156 |
| 4.1.2.3.2. Синтез и характеристика катализаторов Au/Pt/CeZrO _x и Au/Pt/CeO ₂ | |
| | 162 |
| 4.1.3. Биметаллические катализаторы Au/RuO ₂ /Al ₂ O ₃ | 173 |
| 4.2. Каталитические свойства биметаллических золотосодержащих катализаторов, полученных редокс-методом..... | 179 |
| 4.2.1. Газофазное селективное окисление этанола | 179 |
| 4.2.1.1. Окисление этанола в ацетальдегид на катализаторах Au/CuO _x /SiO ₂ | 179 |
| 4.2.1.2. Газофазное селективное окисление этанола на катализаторах Au/Pd/TiO ₂ и Au/Pd/SiO ₂ | 186 |
| 4.2.2. Селективное жидкофазное окисление 1,2-пропандиола и глицерина..... | 192 |
| 4.2.2.1. Селективное жидкофазное окисление 1,2-пропандиола в молочную кислоту на катализаторах Au/Pd/TiO ₂ и Au/Pt/TiO ₂ | 193 |
| 4.2.2.2. Жидкофазное окисление глицерина в молочную кислоту на золото-платиновых катализаторах..... | 205 |
| 4.2.2.2.1. Катализаторы Au/Pt/TiO ₂ | 205 |
| 4.2.2.2.1. Катализаторы Au/Pt/CeO ₂ и Au/Pt/CeZrO _x | 213 |
| 4.2.3. Гидродегидроксилирование глицерина в 1,2-пропандиол | 217 |
| 4.2.3.1. Катализаторы Au/RuO ₂ /θ-Al ₂ O ₃ | 217 |
| 4.3. Заключение..... | 223 |
| Выводы..... | 226 |
| Приложение | 228 |
| Список сокращений и условных обозначений | 232 |
| Список литературы | 233 |

Введение

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. В этом плане особый интерес представляют биметаллические системы на основе наночастиц золота. Комбинирование золота со вторым металлом позволяет создавать специфические биметаллические структуры, которые проявляют уникальные физико-химические свойства, нехарактерные для отдельных монометаллических систем. С другой стороны, как известно, свойства гетерогенных золотосодержащих катализаторов зависят от ряда факторов, среди которых наиболее важными являются размер и форма нанесенных наночастиц, а также метод синтеза катализаторов. Способ синтеза приобретает определяющее значение при получении биметаллических золотосодержащих катализаторов, когда необходимо селективно создавать контактное взаимодействие между двумя металлами (Au-Me), обуславливающее структуру и каталитические свойства образующихся биметаллических частиц. Однако, несмотря на возрастающий интерес к биметаллическим золотосодержащим катализаторам, на сегодняшний день практически отсутствуют доступные и универсальные методики их получения, позволяющие контролировать селективное образование биметаллических частиц заданной структуры.

Таким образом, разработка новых методик синтеза нанесенных биметаллических золотосодержащих катализаторов для процессов превращения биодоступных соединений, таких

как этанол и глицерин (и его 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/SiO₂, Au/Pd/TiO₂, Au/Pt/TiO₂, Au/RuO₂/θ-Al₂O₃, которые показали высокую эффективность в таких реакциях, как окисление этанола в ацетальдегид (Au/CuO_x/SiO₂, Au/Pd/TiO₂), окисление глицерина и 1,2-пропандиола в молочную кислоту (Au/Pd/TiO₂, Au/Pt/TiO₂), а также гидродегидроксилирование глицерина в 1,2-пропандиол (Au/RuO₂/θ-Al₂O₃).

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. Обнаружено, что синтезированные биметаллические золотосодержащие катализаторы характеризуются повышенной термической стабильностью по сравнению с монометаллическими образцами.

Впервые установлено, что низкопроцентные биметаллические золотосодержащие катализаторы, полученные редокс-методом, с концентрацией золота 0.025-0.2% масс. являются наиболее активными и селективными в реакции окисления спиртов в альдегиды и карбоновые кислоты, и по своим каталитическим свойствам они 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 TiO₂, CeO₂, 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 TiO₂ 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/TiO₂ > Au/Pt/CeZrO_x > Au/Pt/CeO₂.

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 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂ для селективного окисления этанола в ацетальдегид с низким содержанием нанесенных металлов. Окисление этанола в ацетальдегид в температурном интервале 225-250°C на низкопроцентном катализаторе 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂ протекает со 100%-ой селективностью по ацетальдегиду при практически полной конверсии этанола.

Предложен новый синтетический подход одностадийного получения молочной кислоты из глицерина с использованием низкопроцентного катализатора 0.025Au/1Pt/TiO₂ на воздухе при 60°C с конверсией глицерина 80% и селективностью по молочной кислоте 50%.

Получена новая каталитическая система 1%Au/1%RuO₂/θ-Al₂O₃ для проведения 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/RuO₂, нанесенные на θ-Al₂O₃, обладают более высокой активностью и селективностью по 1,2-пропандиолу, по сравнению с монометаллическими катализаторами Au/θ-Al₂O₃ и RuO₂/θ-Al₂O₃.

Степень достоверности и апробация работы

Состав и характеристики синтезированных катализаторов подтверждены комплексом физико-химических методов исследования (РФА, РФЭС, DRIFTS-CO, адсорбция CO, XAS, STEM, ТПВ-H₂, ВЕТ). Состав продуктов жидкофазного окисления 1,2-пропандиола и глицерина установлен на основании анализа методами ¹H и ¹³C ЯМР с использованием двумерных корреляционных методик HSQC, HMBC, COSY, DOSY.

По результатам работы опубликовано 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК (1 статья в журнале Applied Catalysis B: Environmental, 1 статья в журнале Applied Catalysis A: General и 2 статьи в журнале Catalysis Today). 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).

Объем и структура работы

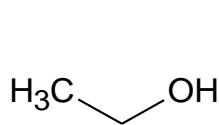
Диссертация изложена на 261 странице, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, приложения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Библиография насчитывает 342 литературных источника.

Глава 2. Литературный обзор

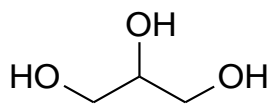
Устойчивое развитие промышленности и экономики во многом зависит от разработки и внедрения новых технологий, снижающих негативное воздействие промышленных предприятий на окружающую среду, и использования возобновляемого сырья как для получения экологичного топлива, так и в различных химических производствах. В этом аспекте «зеленая» химия и катализ являются базовыми движущими силами, которые определяют главные направления развития современной химии и химических производств, а выработанные 12 принципов «зеленой» химии задают ключевые цели разработки новых экологически безопасных процессов и синтетических методов, среди которых можно выделить следующие ^[1]:

- предотвращение образования отходов, в том числе и за счет использования селективных катализаторов;
- разработка безопасных химических синтезов;
- использование возобновляемого сырья;
- увеличение атомной эффективности процессов;
- использование экологичных растворителей;
- увеличение энергетической эффективности процессов.

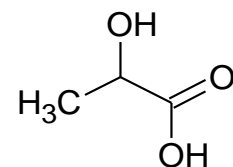
В этой связи использование углеводной растительной биомассы в качестве сырья для получения функционализированных стартовых соединений органического синтеза привлекает все большее внимание исследователей ^[2]. В 2009 г. был создан перечень 15-ти наиболее востребованных соединений, получаемых из растительной биомассы, т.н. «платформных молекул», куда вошли, в частности, этанол, глицерин (и его производные) и молочная кислота ^[3].



Этанол



Глицерин



Молочная кислота

С химической точки зрения, ценность этих веществ заключается в том, что они представляют собой функционализированные активные низкомолекулярные соединения, содержащие гидроксильные группы, каталитическое превращение которых может давать целый спектр важных продуктов органического синтеза. Так, в частности, селективное окисление этанола и глицерина является одним из новых способов получения карбонильных и

карбокислых соединений, где в качестве окислителя выступает молекулярный кислород, а дегидроксилирование глицерина позволяет получать 1,2- и 1,3-пропандиолы, причем более экономичным путем, чем при использовании существующих методов, основанных на использовании нефтяного сырья. При этом высокая конверсия реагентов и высокая селективность по целевым соединениям в данных процессах достигаются за счет использования специфических катализаторов. Так, работы последних 10-ти лет показывают, что наиболее активными и селективными катализаторами превращений соединений, содержащих ОН-группы, являются моно- и биметаллические системы на основе наночастиц золота [4-7]. Подобные каталитические системы вызывают все возрастающий научный интерес; этим объясняется тот факт, что в последние годы лавинообразно растет количество публикаций, посвященных методам синтеза, изучению структуры таких катализаторов и их применению в превращениях органических соединений.

Настоящий обзор посвящен применению биметаллических золотосодержащих катализаторов в реакциях селективного окисления этанола, глицерина и его производного 1,2-пропандиола в соответствующие карбонильные и карбокислые соединения, в частности, в обзоре рассматривается новый малоизученный процесс превращения глицерина в молочную кислоту. При этом основной акцент делается на ключевой роли использования в данных процессах катализа на золоте. Отдельная глава посвящена каталитическому дегидроксилированию глицерина. Последняя часть обзора охватывает основные современные методы синтеза биметаллических золотосодержащих катализаторов. Следует отметить, что особое внимание в обзоре уделяется исследованиям, проведенным за последние 10 лет.

2.1. Гетерогенно-каталитические превращения этанола, глицерина и молочной кислоты как важное направление в тонком органическом синтезе

2.1.1. Этанол

Ферментативное превращение биомассы в этанол является старейшим примером получения промышленно важного продукта из биосырья. На сегодняшний день существует около 700 обзоров, среди которых следует выделить работы за последние 2 года, посвященных превращению в биоэтанол сахаров [8], лигноцеллюлозы [9, 10] и различных отходов пищевых производств [11, 12].

Мировое производство биоэтанола на сегодняшний день составляет более 140 млрд. л/год [13]. Несмотря на то, что основное коммерческое использование этанола направлено на получение

биотоплива, современные технологии используют биоэтанол в качестве сырья для химического производства. Так, компании Dow и Solvay в 2009-2010 гг. запустили производство этилена с мощностями 55-320 тыс. т/год из биоэтанола, полученного ферментативным путем из сахарного тростника [3]. Отработанная схема производства биоэтанола из углеводного сырья делает его легкодоступным и дешевым сырьем для получения различных функциональных производных этанола (Схема 1), широко использующихся в органическом синтезе и в химической промышленности [14, 15].

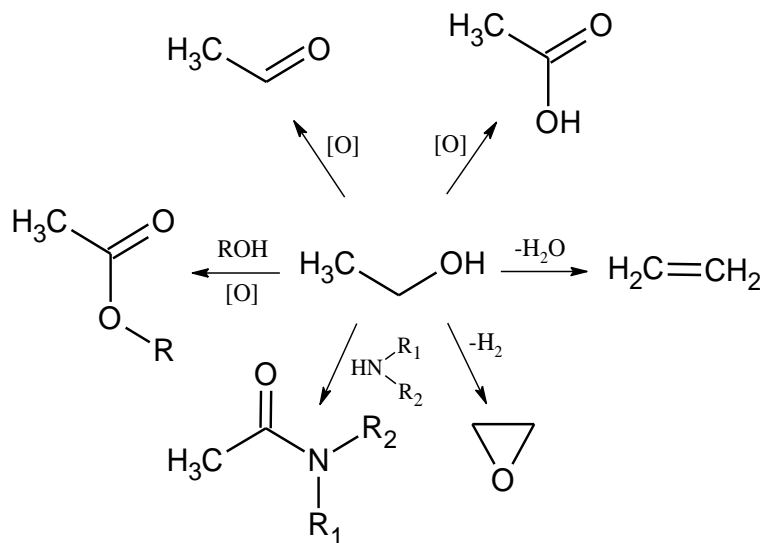


Схема 1. Пути превращения этанола.

Как видно из приведенной Схемы 1, три реакции из шести протекают под действием окислителя с образованием ацетальдегида, уксусной кислоты и ее сложных эфиров. Однако образование этиленоксида и амидов также может протекать в присутствии окислителей на золотосодержащих катализаторах [16-20]. Очевидно, что реакции, связанные с окислением этанола, представляют особый практический интерес.

Следует отметить, что в существующих на сегодняшний день процессах окисления этанола до ацетальдегида или уксусной кислоты в качестве окислителей используют дихромат или перманганат калия [21]. Замена стехиометрических окислителей более экологичным и доступным кислородом (что подразумевает использование гетерогенных катализаторов), а также возможность достижения полной конверсии этанола при 100% селективности по целевому продукту остаются, несмотря на большое число работ, опубликованных в высокорейтинговых журналах, нерешенными задачами современной химии и катализа [22-24]. Поэтому разработка новых эффективных катализаторов процессов селективных превращений этанола в присутствии кислорода в качестве окислителя представляет актуальную задачу для исследователей.

2.1.2. Глицерин

Глицерин является представителем простейших сахаров – триоз. Наличие трех гидроксильных групп в молекуле глицерина обуславливает его химические свойства, благодаря которым глицерин является уникальным стартовым соединением для получения большого числа различных ценных продуктов органического синтеза.

Важной особенностью глицерина является то, что он представляет собой побочный продукт производства биодизельного топлива. Как известно, производство биодизеля – это коммерческий процесс, позволяющий получать чистое топливо, сжигание которого не приводит к приросту CO₂ в атмосфере [25-29]. Данный процесс основан на переэтерификации триглицеридов жирных кислот, получаемых из растительных масел при переработке биомассы в соответствующие метиловые или этиловые эфиры жирных кислот, которые и являются биодизельным топливом, а в качестве побочного продукта образуется глицерин в количестве 10% масс. (Схема 2) [25, 30, 31].

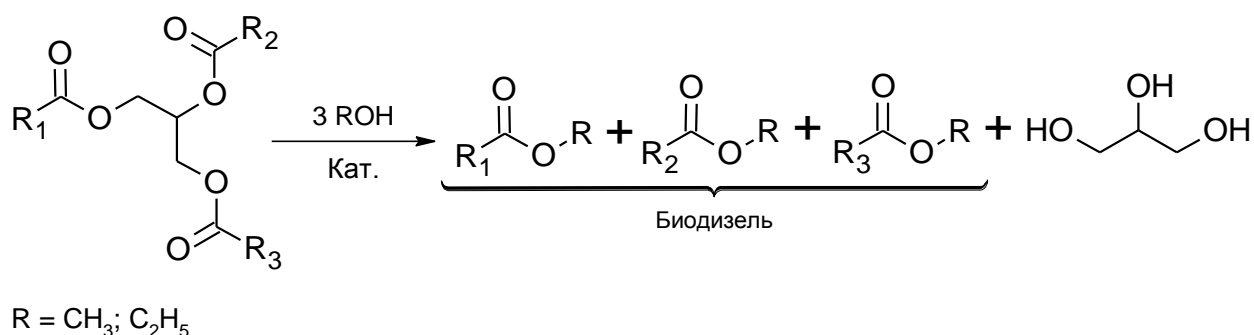


Схема 2. Получение биодизельного топлива из триглицеридов жирных кислот.

Увеличивающийся объем мирового производства биодизельного топлива (только в странах ЕС в 2012 г. объемы его производства превысили 25 млн. т/год [32]) приводит к проблеме утилизации глицерина. Традиционные области применения глицерина весьма разнообразны – это производство пищевых добавок (эмульгаторов), косметических средств, средств личной гигиены, детергентов, моющих средств, фармацевтических препаратов. Глицерин широко применяется в кожевенной, текстильной, бумажной, лакокрасочной промышленности, в производстве пластмасс, а кроме того, в производстве динамита [33-36]. Однако, несмотря на достаточно широкий рынок сбыта глицерина, в связи с увеличением объемов производства биодизельного топлива, спрос на глицерин в традиционных областях его применения неуклонно падает, что, с одной стороны, приводит к увеличению затрат на его хранение, а с другой стороны, снижает его стоимость [37]. Оценочная стоимость глицерина, получаемого при производстве биодизеля, на 2010 г. составляла 200\$/т.

В то же время, как было отмечено выше, глицерин представляет собой высокофункционализированное соединение, которое способно вступать в различные химические реакции, характерные для класса спиртов. На Схеме 3 представлены основные пути переработки глицерина в продукты органического синтеза, рассмотренные в обзорах [37-43]. Как видно из Схемы 3, все процессы превращения глицерина протекают в присутствии гетерогенных катализаторов. Поэтому в настоящее время особое внимание уделяется поиску и разработке гетерогенно-каталитических систем для этих реакций [38, 41, 44-47].

Следует отметить, что некоторые из представленных процессов уже реализуются в промышленности. Так, компании Dow и Solvay в 2007 г. запустили производство эпихлоргидрина (14), который используется в производстве полиамидных и эпоксидных смол, эластомеров [48]. Налажено производство синтез-газа риформингом глицерина для получения метанола (BioMethanol Netherland Chemie, Дания [49]). Кроме того, предполагается коммерциализация производства 1,3-пропандиола (7) из глицерина ферментативным путем, заменив, таким образом, глюкозу, которая в настоящее время используется в качестве сырья этого процесса на заводах фирмы DuPont [50, 51]. Тем не менее, ведутся активные поиски гетерогенно каталитических систем для получения из глицерина 1,2- и 1,3-пропандиолов (7-8), этиленгликоля (10), а также моноспиртов, в частности, пропанола (9) [52-54].

Можно заметить, что все реализованные в промышленности процессы относятся к крупнотоннажной химии. Однако особое внимание привлекает использование глицерина для получения продуктов тонкого органического синтеза. Это, прежде всего, карбонильные и карбоксильные соединения: глицериновая кислота (1), тартроновая кислота (2), мезоксалева кислота (3), молочная кислота и ее эфиры (4, 4a), дигидроксиацетон (5) и гидроксиацетон (6). Все эти соединения широко используются в косметологии, медицине, фармацевтике, пищевой промышленности и в органическом синтезе [41, 55], и их можно получать селективным окислением глицерина в присутствии кислорода [41, 56-57]. В то же время наличие трех гидроксильных групп в молекуле глицерина может приводить к одновременному протеканию нежелательных побочных реакций. Очевидно, что решение данной проблемы сводится к разработке эффективных катализаторов селективного окисления глицерина.

Далее в обзоре более подробно будут рассмотрены наиболее эффективные катализаторы для процессов получения из глицерина глицериновой и молочной кислот.

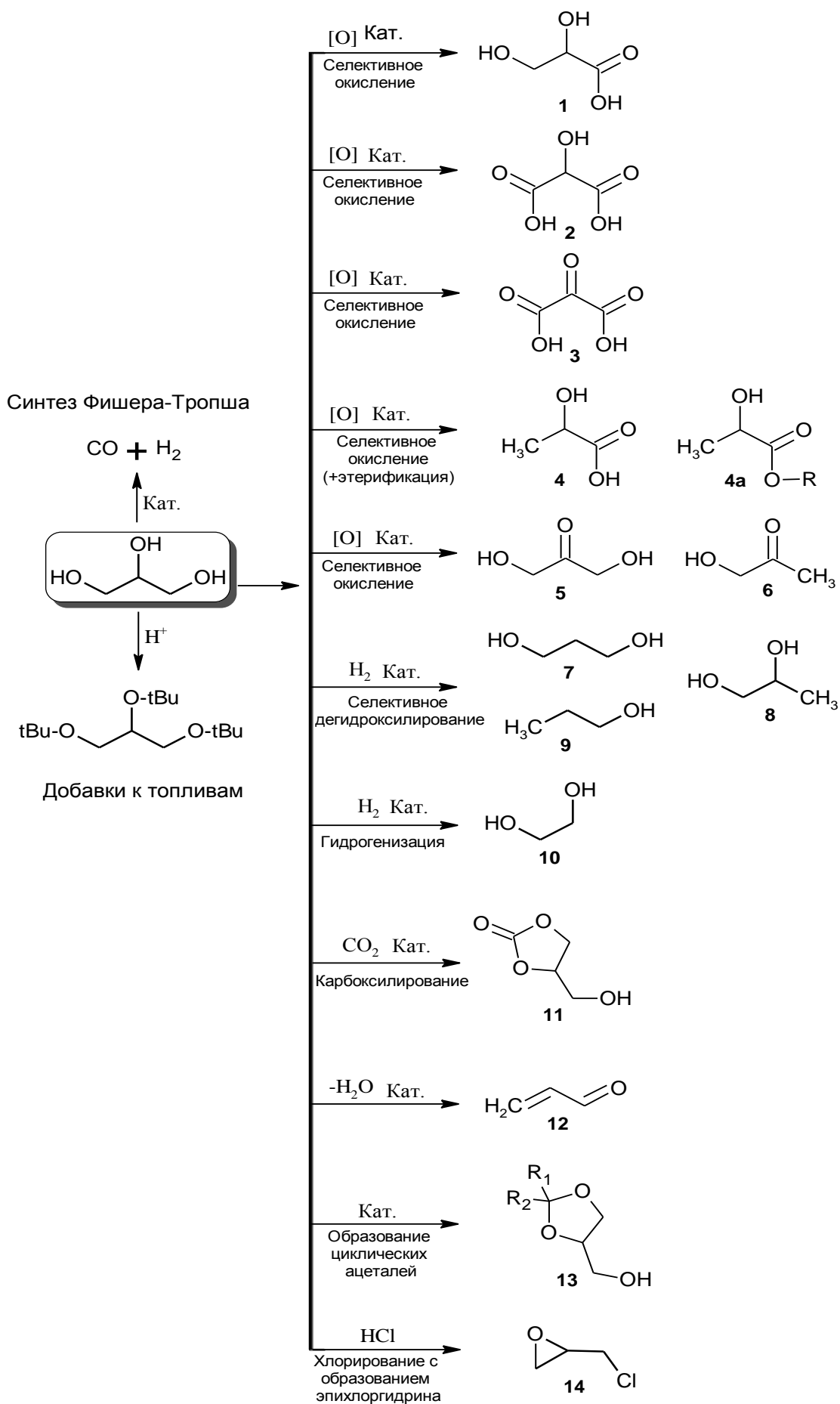


Схема 3. Пути превращения глицерина.

2.1.3. Молочная кислота

Молочная кислота – это α -гидроксикарбоновая кислота (α -гидроксипропановая кислота) с хиральным центром у второго атома углерода, и имеет, соответственно, два оптических изомера, однако чаще всего она используется в виде рацемата.

Молочная кислота и ее соли (лактаты) имеют достаточно широкий спектр применения. Саму молочную кислоту используют в пищевой промышленности, медицине, ветеринарии, а также для разнообразных технических целей ^[58-61].

Для использования в пищевых продуктах разрешены лактаты натрия (E325), калия (E326), кальция (E327), аммония (E328) и магния (E329). Они применяются в производстве безалкогольных напитков, карамельных масс, кисломолочных продуктов. Как известно, молочная кислота сдерживает развитие гнилостных бактерий, поэтому она используется в качестве антисептика, в том числе и при хранении пищевых продуктов. Лактаты жирных кислот применяются в качестве эмульгаторов. Лактат кальция является важным терапевтическим препаратом, который используется в медицине и ветеринарии - при лечении кальциевой недостаточности в организме человека и животных. Он также применяется как кровеостанавливающее средство при легочных, желудочно-кишечных, носовых и других кровотечениях, для снятия зуда при аллергических заболеваниях. А в хирургической практике – для повышения свертываемости крови. Молочную кислоту используют также как лекарственное средство для подавления развития вредных кишечных микробов, при воспалении желудка, кишечника, при гинекологических заболеваниях, язвенных поражениях кожи ^[59].

Химические свойства молочной кислоты весьма разнообразны. Благодаря наличию гидроксильной и карбоксильной групп в молекуле молочной кислоты, она может вступать в реакции, характерные как для спиртов, так и для кислот, что во многом объясняет ее высокую реакционную способность. Поэтому молочная кислота представляет большой интерес с точки зрения использования ее в качестве стартового соединения в органическом синтезе. Основные пути превращения молочной кислоты представлены на Схеме 4.

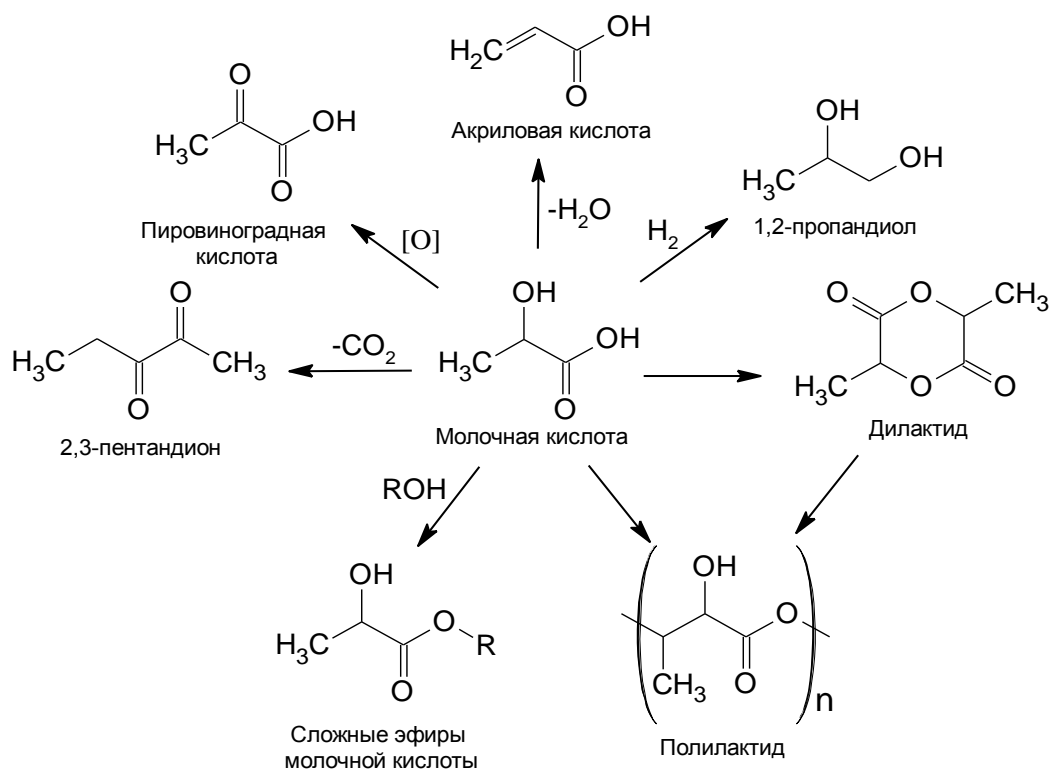


Схема 4. Пути превращения молочной кислоты.

С точки зрения промышленного применения продуктов, получаемых из молочной кислоты, на сегодняшний день наиболее востребована акриловая кислота, которая применяется в производстве полиакрилонитрильных волокон, а также эфиры молочной кислоты, используемые в качестве растворителей [55].

Однако наибольший интерес молочная кислота представляет как мономер для получения полилактида (PLA) (полимолочной кислоты) – биоразлагаемого пластика [62]. Молочная кислота склонна к образованию эфиров дилактидов, дальнейшая полимеризация которых приводит к образованию полилактидов (Схема 4). В результате образуется термопластичный полимер. Процесс полимеризации молочной кислоты реализован в промышленном масштабе компанией NatureWorks LLC с объемом производства PLA 16 тыс. т/год [63].

Полилактид используется в основном для получения биоразлагаемых упаковочных материалов, а также, благодаря высокой биосовместимости, широко применяется в медицинской практике: PLA является материалом, из которого изготавливаются одноразовые медицинские инструменты, биоразлагаемые хирургические нити, оболочки для лекарственных препаратов [55, 64].

В связи с возрастающим спросом на биоразлагаемый пластик возрастает и спрос на производство молочной кислоты.

Получение молочной кислоты

В промышленности молочную кислоту получают химическим (50 %) и ферментативным (50 %) способами в виде рацемата D и L-изомеров.

Химический способ получения молочной кислоты основан на стандартном циангидринном способе синтеза α -гидроксикислот, по реакции ацетальдегида с цианистым водородом, приводящей к образованию лактонитрила, кислотный гидролиз которого дает молочную кислоту (Схема 5):

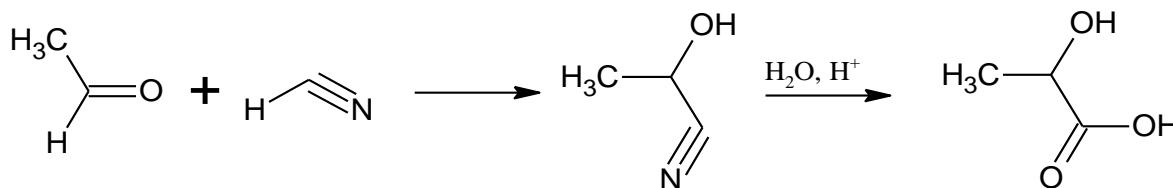


Схема 5. Циангидринный метод получения молочной кислоты ^[59]

Основными недостатками данного способа получения молочной кислоты являются использование крайне токсичной синильной кислоты, двухстадийность процесса, а также необходимость тщательной очистки готового продукта.

При получении молочной кислоты ферментативным путем в качестве исходного сырья используют сахара. В частности, в отечественном производстве сырьем служит смесь тростникового сахара-сырца, рафинадной патоки и свекловичной мелассы. Ферментация происходит анаэробным путем. Возбудителем молочнокислого брожения является в основном бактерия *Lactobacillus Delbrueckii*, приводящая к образованию оптически недеятельной молочной кислоты. Однако необходимо отметить, что, проводя подбор соответствующих сбраживающих микроорганизмов, можно получать оптически активную L или D форму молочной кислоты ^[60, 65-67].

Технология производства молочной кислоты ферментативным путем хорошо представлена в обзорах ^[58, 59, 67]. Следует отметить, что, несмотря на достаточно высокий выход молочной кислоты ~90%, ферментативный способ имеет ряд существенных недостатков, в частности, низкую производительность процесса и большое количество стадий очистки, что, в свою очередь, увеличивает себестоимость продукта.

Из сказанного следует, что существующие сегодня способы получения молочной кислоты недостаточно эффективны, они малопродуктивны и ориентированы на использование токсичных реагентов. Замена существующих способов получения молочной кислоты более доступными методами представляет большой практический интерес. С этой точки зрения, отмеченное выше получение молочной кислоты путем селективного окисления глицерина на

гетерогенном катализаторе можно считать перспективной альтернативой существующим процессам, что более подробно рассматривается в Главе 2.2.3 настоящего литературного обзора.

2.2. Биметаллические золотосодержащие катализаторы в селективном окислении спиртов C2-C3 в карбонильные соединения и карбоновые кислоты

Катализ на золоте является относительно новой, но быстроразвивающейся областью как гомогенного, так и гетерогенного катализа. Со времени открытия М. Харутой уникальных свойств нанесенных наночастиц золота в низкотемпературном окислении CO (1987 г.) [68], появилось более 500 тыс. публикаций, посвященных катализу на золоте. Как показано в обзорах [69-74], количество реакций, где используются золотые катализаторы, постоянно расширяется. За последнее десятилетие нанесенные наночастицы золота хорошо зарекомендовали себя как активные и селективные катализаторы окисления различных органических веществ, в частности, углеводов разного строения [75-78] и кислородсодержащих органических соединений, включая классы спиртов и углеводов [45, 77, 79-81].

Особый интерес представляют биметаллические системы на основе наночастиц золота. Комбинирование золота со вторым металлом (Au-Me) позволяет создавать каталитические системы, для которых наблюдаются уникальные физические и химические свойства, нехарактерные для отдельных монометаллических систем, в результате проявления, так называемого, синергетического эффекта взаимодействия металлов [82-84]. В частности, при исследовании реакции окисления одноатомных и многоатомных спиртов на нанесенных биметаллических катализаторах Au-Me замечено, что природа второго металла и соотношение Au:Me оказывает большое влияние на активность, селективность и стабильность катализатора [7, 56, 85-86]. Кроме того, как было показано в работах [79, 84, 87], активность и селективность биметаллических золотосодержащих катализаторов в реакциях окисления спиртов также зависит от структуры нанесенных биметаллических частиц, их размера, а, следовательно, и формы, что, в свою очередь, определяется методикой синтеза биметаллических катализаторов.

Ниже рассмотрены реакции окисления этанола, 1,2-пропандиола и глицерина в карбонильные и карбоксильные соединения на биметаллических золотосодержащих катализаторах, синтезированных различными методами.

2.2.1. Окисление этанола на моно- и биметаллических золотосодержащих катализаторах

2.2.1.1. Монометаллические катализаторы

Нанесенные наночастицы золота являются активными катализаторами селективного окисления этанола (EtOH) в ацетальдегид и уксусную кислоту или превращения этанола в этилацетат. В Таблице 1 представлены литературные данные по окислению этанола на монометаллических золотосодержащих катализаторах в присутствии кислорода. Как видно, в зависимости от используемых условий реакции изменяется состав продуктов окисления этанола. Так, окисление EtOH в газовой фазе приводит преимущественно к образованию в качестве основного продукта ацетальдегида [88-94], тогда как при окислении EtOH в жидкой фазе основным продуктом является уксусная кислота [95-99] (Схема 6).

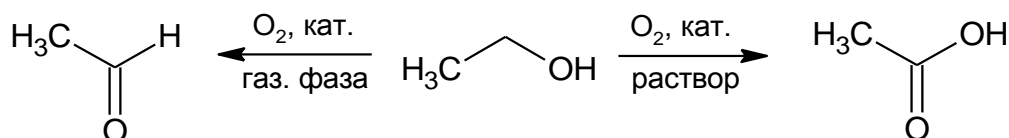


Схема 6. Окисление этанола на золотых катализаторах.

Низкотемпературное окисление этанола реализуется только при проведении реакции в жидкой фазе. Но, как было показано для систем Au/TiO_2 [95, 96] и наночастиц золота, нанесенных на полимерную подложку, $\text{Au}/\text{ПФА}$ [99], в этом случае требуется либо повышенное давление кислорода, либо использование щелочной среды. При этом увеличение концентрации EtOH в водных растворах приводит к образованию этилацетата как основного продукта [95, 96].

Для исключения использования щелочи в жидкофазном окислении этанола авторами работ [97, 98] была предложена каталитическая система на основе наночастиц золота, нанесенных на подложки, представляющие собой шпинельные структуры на основе Al_2O_3 , содержащие ионы Mg^{2+} . По сравнению с Au/TiO_2 [95], при проведении реакции на катализаторах $\text{Au}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в схожих условиях наблюдалось увеличение активности окисления этанола при сохранении высокой селективности по уксусной кислоте (86-90%).

С точки зрения промышленного применения, газофазное селективное окисление этанола в ацетальдегид представляет существенно больший интерес, чем получение уксусной кислоты. Ведь в настоящее время для производства ацетальдегида в промышленности используется Вакер-процесс, в основе которого лежит окисление этилена кислородом в присутствии гомогенного катализатора $\text{PdCl}_2-\text{CuCl}_2$. Недостатками Вакер-процесса являются необходимость очистки

продукта от гомогенного катализатора, а также использование коррозионно-активной каталитической системы, а вследствие этого, применение дорогостоящих титановых реакторов.

Как видно из данных, приведенных в Таблице 1, активность и селективность золотых катализаторов в окислении или окислительном дегидрировании этанола до ацетальдегида зависит как от используемого носителя и размеров нанесенных частиц золота, так и от методики приготовления катализаторов. В работах ^[88-90] показано, что использование оксидных носителей, таких как TiO_2 ^[88-90] и MoO_3 ^[89], позволяет заметно повысить активность нанесенных на них золотых катализаторов в окислении этанола до ацетальдегида, по сравнению с катализаторами, нанесенными на инертные подложки (Таблица 1). Согласно приведенным данным, более высокая активность золотых катализаторов, нанесенных на активные оксидные подложки, может объясняться взаимодействием носителя и наночастиц золота с образованием новых активных центров на границе контакта Au-носитель. По мнению авторов ^[92], именно взаимодействие Au с ионами Cu^+ , стабилизированными на поверхности шпинельной структуры MgCr_2O_4 , обуславливает высокую активность и селективность катализаторов $\text{Au/MgCuCr}_2\text{O}_4$, для которых при температуре 200°C наблюдалась конверсия этанола $\sim 70\%$ и селективность по ацетальдегиду на уровне 99% .

Влияние способа приготовления катализатора на его активность в селективном окислении этанола можно проследить на примере стандартной системы Au/TiO_2 (Таблица 1). Для TiO_2 -нанесенных золотых катализаторов, полученных методом ионного обмена, проявляется низкотемпературная активность, и уже при 120°C авторы достигают 65% -ю конверсию этанола при селективности по ацетальдегиду $\sim 80\%$ ^[88, 89]. Напротив, для катализаторов Au/TiO_2 с тем же содержанием золота, но полученного путем осаждения золота из раствора HAuCl_4 с помощью NaOH , а также для промышленного образца Au/TiO_2 подобной низкотемпературной активности катализатора не наблюдается ^[90, 91] (Таблица 1).

В работе ^[93] было исследовано влияние размеров нанесенных наночастиц золота на активность катализатора (TOF) Au/SiO_2 в реакции дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола в ацетальдегид. Как видно из Рисунка 1, обнаруженные зависимости TOF от размера нанесенных частиц золота имеют различный характер при проведении реакции в присутствии или отсутствие O_2 . Оптимальный размер частиц Au для дегидрирования этанола на катализаторе Au/SiO_2 составляет 5 нм, тогда как для окислительного дегидрирования этанола наиболее активными являются частицы размером 10 нм, причем дальнейшее увеличение размеров частиц, по мнению авторов, не влияет на активность катализатора ^[93]. Эти результаты согласуются с результатами, полученными группой М. Росси (M. Rossi) при окислении бензилового спирта в бензальдегид на катализаторе $1\%\text{Au/SiO}_2$ ^[100].

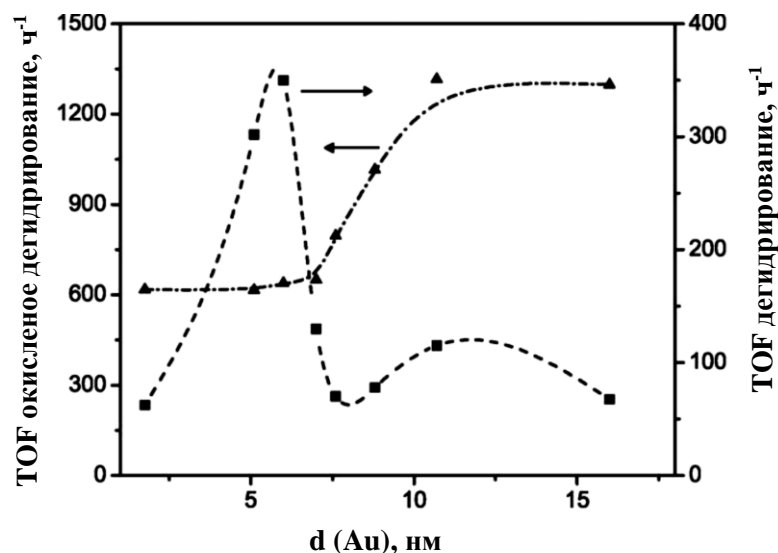


Рисунок 1. Зависимость активности катализатора Au/SiO₂ в реакциях дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола до ацетальдегида от размеров нанесенных наночастиц золота ^[93].

Вполне очевидно, что обнаруженные в работе ^[93] закономерности характерны для золотых катализаторов, нанесенных на инертные подложки. Действительно, как видно из Таблицы 1, высокие конверсия этанола и селективность как по ацетальдегиду, так и по уксусной кислоте для Au катализаторов, нанесенных на активные оксидные носители или модифицированные шпинельные структуры, наблюдаются при размере частиц золота ~ 2-3 нм. Причиной повышенной активности катализаторов может являться увеличение границы контакта Au-носитель при уменьшении размеров наночастиц золота.

2.2.1.2. Биметаллические золотосодержащие катализаторы газофазного окисления этанола в ацетальдегид

Несмотря на возрастающий интерес исследователей к применению золотых катализаторов в селективном окислении кислородсодержащих органических соединений и созданию биметаллических золотосодержащих катализаторов, подобные системы практически не применялись в газофазном окислении этанола до ацетальдегида. За период с 2005 по 2015 гг. было опубликовано всего 2 работы, посвященные использованию биметаллических золотосодержащих катализаторов в окислении (окислительном дегидрировании) этанола до ацетальдегида ^[101, 102] (Таблица 2).

В работе ^[101] были исследованы биметаллические катализаторы на основе нанесенных на SiO₂ наночастиц Au-Cu в виде гетероструктуры Au-CuO_x типа «корка (Au)-ядро (CuO_x)» с различным атомным соотношением Au:Cu. Данные структуры были получены прокаливанием катализаторов с нанесенными наночастицами Au-Cu в виде соответствующих сплавов. Авторами

было показано, что биметаллические системы обладают более высокой активностью и селективностью по сравнению с монометаллическими катализаторами Au/SiO₂ и CuO_x/SiO₂. При этом с увеличением содержания золота в биметаллических катализаторах увеличивалась их активность и селективность, что, по мнению авторов, объясняется снижением толщины «корки» CuO_x, препятствующей доступу реагентов к поверхности активных центров золота. Увеличение температуры прокаливания катализаторов приводило также к повышению их активности в окислении этанола, что авторы связывают с образованием биметаллических частиц Au-CuO_x, характеризующихся сильным контактным взаимодействием между фазами Au и CuO_x [101]. Так, для катализатора Au-CuO_x/SiO₂ (с атомным соотношением Au:Cu=3:1), прокаленного при 500°C, при проведении реакции при 200°C наблюдалась 80% конверсия этанола с селективностью по ацетальдегиду 85%, тогда как для образца того же состава, но прокаленного при 300°C, конверсия этанола составила 60%, а селективность по ацетальдегиду изменилась незначительно (~ 80%). Следует также отметить, что биметаллические катализаторы обладали более высокой термостабильностью, по сравнению с катализатором Au/SiO₂, который со временем терял активность за счет спекания наночастиц золота.

На основании проведенных исследований, авторами [101] сделано предположение об усилении каталитической активности биметаллических систем Au-CuO_x/SiO₂ в селективном окислении этанола до ацетальдегида, по сравнению с монометаллическими катализаторами, вследствие возникающего сильного контактного взаимодействия фаз Au⁰-CuO_x. При этом авторы считают, что адсорбция этанола и активация O-H связи происходит на наночастицах золота, а активация кислорода происходит на границе контакта Au-CuO_x. Катализаторы на основе нанесенных наночастиц Au-Cu, имеющих структуру сплава, были исследованы в окислении более реакционноспособного бензилового спирта в бензальдегид [100, 103].

Увеличение окислительной активности биметаллических золотосодержащих катализаторов в реакции окисления этанола до ацетальдегида, по сравнению с монометаллическими системами, также наблюдалось для частиц Au-Ir, характеризующихся структурой сплава, нанесенных на SiO₂ [102]. При этом изменение атомного соотношения Au:Ir практически не влияло на активность и селективность катализаторов. Проведение окисления этанола на образце 0.26% Au/0.74% Ir/SiO₂ при 200°C позволило получить 82%-ю конверсию этанола с селективностью по ацетальдегиду – 92%. Методами EXAFS и ТПВ-Н₂ было обнаружено, что поверхность Ir покрыта мономолекулярным слоем O₂, что, по мнению авторов, способствует активации C-H связи в молекуле этанола, тогда как на наночастицах золота происходит активация O-H связи.

Как и в предыдущей работе, также были получены биметаллические частицы Au-IrO_x окислением соответствующих сплавов Au-Ir при температуре 500°C (Таблица 2), причем в

условиях окисления образовывалась «корка» IrO_2 вокруг «ядра» Au . Однако, в отличие от работы [101], активность таких катализаторов была существенно ниже, по сравнению с катализаторами Au-Ir/SiO_2 , и в тех же условиях эксперимента для образца $0.26\% \text{Au}/0.74\% \text{IrO}_2/\text{SiO}_2$ наблюдалась всего лишь 20% конверсия этанола (Таблица 2). Как считают авторы, образование «корки» IrO_2 вокруг частиц Au приводило к экранированию активных центров золота, и вследствие этого катализатор терял активность.

На основании приведенных данных, можно сделать вывод, что активность и селективность биметаллических золотосодержащих катализаторов в реакции окисления этанола зависит от большого числа факторов, в частности, от природы второго металла и структуры биметаллических частиц, а, следовательно, от использованной методики синтеза катализаторов. Однако определяющим условием получения активных биметаллических золотосодержащих катализаторов является наличие сильного контактного взаимодействия между золотом и вторым металлом.

Таблица 1. Окисление этанола на монометаллических золотых катализаторах.

| Катализатор | Состав, % масс | Метод приготовления | Характеристика наночастиц | Условия реакции | Конверсия этанола (X), % | Селективность по целевому продукту (S), % | Побочные продукты (S), % | Источник |
|---|----------------|--|---------------------------|--|--|---|---|----------|
| Au/TiO ₂ Au/Al ₂ O ₃ Au/SiO ₂ | 2 2 1 | Нанесение золота методом ионного обмена | ТЕМ: d (Au) = 2 нм | Газовая фаза, проточный реактор. 2 % EtOH, 18 % O ₂ , He баланс; GHSV=3600 ч ⁻¹ ; 120°C. | 60 (Au/TiO ₂) 20 (Au/Al ₂ O ₃ , Au/SiO ₂) | Ацетальдегид – 80 - | Укс. к-та – 5 Этилацетат-10 этилен - | 88, 89 |
| Au/TiO ₂ | 1 | Нанесение Au из раствора HAuCl ₄ осаджением DP NaOH | н. у. | Газовая фаза, проточный реактор. EtOH/O ₂ /N ₂ =1/3/63; 50 мл/мин; 150 мг кат.; 100-280°C | 87 (260°C) 20 (200°C) | Ацетальдегид - 71 Ацетальдегид - 100 | CO ₂ – 25 этилен | 90 |
| Au/TiO ₂ | 1 | Промышленный образец | н. у. | Газовая фаза, проточный реактор. 1.575% EtOH/He EtOH:O ₂ =1:1 100 мг кат. 60-280°C | 65 (277°C) | Ацетальдегид - 99 | CO ₂ , этилен | 91 |
| Au/MgCuCr ₂ O ₄ | 0.9 | Нанесение Au осаднением с мочевиной из раствора HAuCl ₄ (DPU) | ТЕМ: d (Au) = 3 нм | Газовая фаза, проточный реактор. EtOH/O ₂ /He = 1/3/63; 167 мл/мин 100 мг кат.; 200°C | 68 | Ацетальдегид - 99 | Этилацетат, уксусная кислота, CO ₂ | 92 |

| Катализатор | Состав, % масс | Метод приготовления | Характеристика наночастиц | Условия реакции | Конверсия этанол (X), % | Селективность по целевому продукту (S), % | Побочные продукты, (S), % | Источник |
|---|-------------------|---|------------------------------|--|-------------------------------|---|-----------------------------------|----------|
| Au/MoO ₃ | 1 | Механическое смешение твердого комплекса (CH ₃) ₂ Au(C ₅ H ₇ O ₂) и носителя с последующим прокаливанием | н. у. | Газовая фаза, проточный реактор. EtOH/O ₂ /N ₂ =1/3/63; 50 мл/мин; 150 мг кат.; 100-280°C | 99 (240°C) 30 (200°C) | Ацетальдегид - 94 Ацетальдегид - 100 | Этилен - 5 | 90 |
| Au/SiO ₂ | 2 | Нанесение Au осаждением (DP NaOH) или пропитка из раствора Au(en) ₂ Cl ₃ | ТЕМ: d (Au) = 2-15 нм | Газовая фаза, проточный реактор. 1% EtOH/O ₂ /He 100 мл/мин 50 мг кат. 200-400°C | 65 (250°C; d Au >7 нм) | Ацетальдегид - 90 | CO ₂ - 10 | 93 |
| Au/S-1 (рекристаллизованный силикат) | 1 | Пропитка по влагоемкости из раствора HAuCl ₄ | ТЕМ: d (Au) = 2-3 нм | Газовая фаза, проточный реактор. EtOH/O ₂ /He = 0.1/6/75; 50 мл/мин; 100 мг кат.; 200°C | 50 | Ацетальдегид - 98 | Уксусная кислота, CO ₂ | 94 |
| Au/TiO ₂ | 1 | Промышленный образец | ТЕМ: d (Au) = 2 нм | Жидкая фаза. 5-40% масс. EtOH; 10 мл 150 мг кат.; p(возд)=4.8 МПа; 150°C; 24 ч | 95 | Уксусная к-та – 95 (5% масс. EtOH); Уксусная к-та – 45 Этилацетат – 50 (40% масс. EtOH) | Ацетальдегид – 2-10 | 95 |

| Катализатор | Состав, % масс | Метод приготовления | Характеристика наночастиц | Условия реакции | Конверсия этанола (X), % | Селективность по целевому продукту (S), % | Побочные продукты, (S), % | Источник |
|-------------------------------------|-------------------|--|------------------------------|--|--------------------------------|---|---------------------------------|----------|
| Au/TiO ₂ | 2.5 | Осаждение стабилизированных зольей Au на поверхности носителя | ТЕМ: d (Au) = 6 нм | Жидкая фаза 10 мл EtOH P O ₂ = 0.2 МПа; 80°C K ₂ CO ₃ :EtOH=0.1 | 38 | Этилацетат – 99.9 | - | 96 |
| Au/MgAl ₂ O ₄ | 1 | Нанесение Au осаждением из раствора HAuCl ₄ (DP NaOH) | ТЕМ: d (Au) = 3-6 нм | Жидкая фаза. 5 % масс. EtOH, 10 мл; 150 мг кат.; p (возд) = 3 МПа; 180°C; 4-24 ч | 97 (4 ч) | Уксусная к-та - 86 | н. у. | 97, 98 |
| Au/ПФА (поли-о-фенилдиамин) | н. у. | Осаждение Au зольей, стабилизированных ПВП | ТЕМ: d (Au) = 3-8 нм | Жидкая фаза. EtOH/H ₂ O 0.1 ммоль; K ₂ CO ₃ 0.3 ммоль; 27°C на воздухе; 24 ч | Полная конверсия | Уксусная к-та - 95 | н. у. | 99 |

н.у. – не указано.

Таблица 2. Биметаллические золотосодержащие катализаторы окисления этанола.

| Катализатор | Состав, % масс | Метод приготовления | Характеристика наночастиц | Условия реакции | Конверсия этанола (X), % | Селективность по целевому продукту (S), % | Побочные продукты (S), % | Источник |
|---|-------------------------------|--|---|---|--------------------------------|---|---|----------|
| Au-CuO _x /SiO ₂ | CuO _x : 3 Au: 3 | Последовательное нанесение Au из раствора Au(en) ₂ Cl ₃ , затем – Cu из раствора Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ в среде <i>n</i> -1-октадецена, олеиновой кислоты и 1-амино-9-октадецена (получение сплава) с последующим прокаливанием при 500°C (получение структуры «корка-ядро») | ТЕМ: d = 3-4 нм РФЭС: Au ⁰ , Cu ²⁺ | Газовая фаза, проточный реактор. EtOH/O ₂ /He = 6.1/10/74 74 мл/мин; 50 мг кат.; 50-400°C | 80 (200°C) | Ацетальдегид - 85 | CO, CO ₂ | 101 |
| 1) Au-Ir/SiO ₂ 2) Au-IrO _x /SiO ₂ | Au: 0.26 Ir: 0.74 | Последовательное нанесение металлов пропиткой из растворов HAuCl ₄ и IrCl ₄ с последующим восстановлением в токе H ₂ (получение сплава Au-Ir) и прокаливанием при 500°C (получение фазы IrO ₂) | ТЕМ: d = 2-3 нм | Газовая фаза, проточный реактор. EtOH/O ₂ = 1/1 100 мл/мин; 50 мг кат.; 120-240°C | 1) 82 (200°C) 2) 20 (200°C) | Ацетальдегид – 92 Ацетальдегид - 94 | Уксусная кислота, этилацетат, CO, CO ₂ | 102 |

н.у. - не установлены

2.2.2. Селективное каталитическое окисление глицерина в глицериновую кислоту

Глицериновая кислота, являясь α -гидроксикислотой, используется в косметологии как кератолизик, но в основном находит широкое применение в качестве активного субстрата в тонком органическом синтезе, в частности, для получения тартроновой и кетомалоновой кислот, обладающих высокой биологической активностью в лечении нарушения обмена веществ, болезней печени, остеопороза [56]. Однако на сегодняшний день не разработаны даже полупромышленные методы получения глицериновой кислоты, но применимы общие подходы ферментативного синтеза [104-106] и традиционного способа получения α -гидроксикислот кислотным гидролизом циангидринов.

Селективное каталитическое окисление глицерина открывает новый экономичный путь к получению глицериновой кислоты (Схема 7) и ее дорогостоящих на сегодняшний день производных. Каталитический путь реакции позволяет избежать использования стехиометрических окислителей [107-110] и заменить их на самый доступный и экологичный окислитель – молекулярный кислород. Однако наличие трех гидроксильных групп в молекуле глицерина существенно усложняет задачу селективного окисления глицерина в глицериновую кислоту.

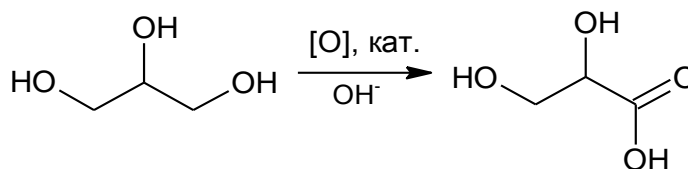


Схема 7. Окисление глицерина в глицериновую кислоту.

В данном случае решение проблемы сводится к разработке активного и селективного катализатора. Кроме того, ключевыми факторами при окислении глицерина являются температура, pH среды, давление кислорода (или воздуха), тип реактора, нагрузка на катализатор.

Далее в обзоре будут рассмотрены основные каталитические системы, которые используются в окислении глицерина, их методики синтеза, физико-химические характеристики и каталитическая активность, а также условия проведения процесса.

2.2.2.1. Окисление глицерина в глицериновую кислоту на монометаллических катализаторах, содержащих платину и золото

Нанесенные наночастицы платины, известные как эффективные катализаторы процессов окисления, успешно применяются и в окислении глицерина.

Варьирование методики синтеза монометаллического платинового катализатора и размера нанесенных частиц позволяет получать глицериновую кислоту окислением растворов глицерина без добавления щелочи с выходом ~ 25-28% на катализаторах Pt/C и Pt-Sb/C ^[111, 112] и 40-60% - при замене пористого углеродного носителя на углеродные нанотрубки ^[113] или гидротальцит ^[114]. Следует отметить, что уменьшение размеров частиц Pt < 6 нм способствует увеличению хемоселективности окисления вторичной ОН-группы глицерина ^[115-116].

Несмотря на высокую активность и селективность в окислении глицерина, платиновые катализаторы быстро теряют исходную активность при рециклизации вследствие реокисления, т. е. окисления поверхности наночастиц Pt с образованием оксидной фазы, а также необратимой адсорбции продуктов реакции ^[117, 118].

Золотосодержащие катализаторы являются более стойкими к дезактивации в жидкофазных реакциях окисления ^[119]. Кроме того, золотые катализаторы обладают высокой селективностью в окислении терминальных гидроксильных групп в присутствии других легкоокисляемых заместителей, в том числе, в присутствии вторичных ОН-групп ^[120].

Анализ большого массива литературных данных, посвященных селективному окислению глицерина в глицериновую кислоту, показывает, что нанесенные наночастицы золота являются эффективными каталитическими системами данного процесса ^[121-132]. В отличие от нанесенных платиновых катализаторов, окисление глицерина в глицериновую кислоту на золотосодержащих катализаторах можно проводить только в щелочной среде, но в достаточно мягких условиях и с высокими нагрузками на катализатор (3000-5000 моль ГЛ/моль Au). По данным работы ^[122], при температуре 60°C и давлении кислорода 0.2 МПа достигается полная конверсия глицерина с селективностью образования глицериновой кислоты 50-60%.

Наибольшее число публикаций, связанных с окислением глицерина в глицериновую кислоту, посвящено синтезу наночастиц золота на углеродных носителях ^[121-124, 127-132]. При этом использование оксидных подложек рассматривается только в нескольких работах, в то время как взаимодействие наночастиц золота с активными оксидными носителями позволяет увеличить активность золотых катализаторов в окислении глицерина. В работе ^[132] показана возможность увеличения селективности образования глицериновой кислоты с 25 до 38% на монометаллическом золотом катализаторе за счет замены углеродного носителя на TiO₂, причем при 90% конверсии глицерина. Использование основных оксидных носителей делает возможным

проведение реакции в отсутствие щелочи, но с потерей селективности образования глицериновой кислоты и с увеличением выхода гликолевой кислоты ^[133].

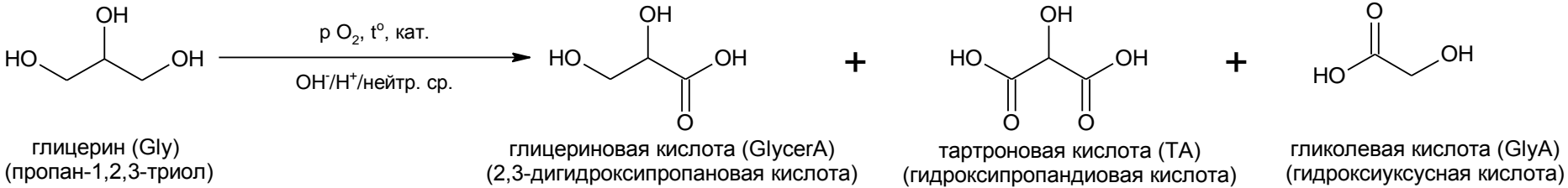
В ряде публикаций показано, что окисление глицерина на золотосодержащих катализаторах является структурно-чувствительной реакцией. В работах ^[124, 127, 128, 134] обнаружено, что с увеличением размеров частиц золота увеличивается селективность образования глицериновой кислоты, но снижается скорость окисления глицерина. Однако иные результаты были получены в работе ^[132]. По данным авторов, в катализаторах 1%Au/Al₂O₃ и 1%Au/Ni₂O₅, синтезированных путем нанесения золота осаждением мочевиной (DPU), размер частиц золота ($d_{Au} = 25$ нм) в 2 раза превышал средний размер частиц Au в катализаторах 1%Au/Al₂O₃ и 1%Au/Ni₂O₅, полученных методом иммобилизации золь (d Au = 10 нм). Однако на катализаторах, полученных методом DPU, селективность по глицериновой кислоте была в 2 раза ниже, чем на последнем образце.

Как видно из представленных данных, варьирование условий проведения реакции окисления глицерина, методики синтеза золотых катализаторов и свойств используемых носителей позволяет изменять направление реакции и распределение продуктов окисления глицерина.

2.2.2.2. Окисление глицерина в глицериновую кислоту на биметаллических золотосодержащих катализаторах

В последнее время все больше появляется работ, которые посвящены синтезу биметаллических наночастиц на основе золота и их применению в реакции селективного окисления глицерина ^[135-149]. При этом особый интерес для исследователей представляет комбинация золота и металлов платиновой группы, которая позволяет использовать сильные стороны каждого из компонентов для увеличения как активности и селективности, так и стабильности получаемых биметаллических катализаторов. Практически во всех работах отмечается, что активность биметаллических частиц Au-Pt или Au-Pd заметно превосходит активность монометаллических золотых, палладиевых и платиновых катализаторов. В Таблице 3 приведены основные результаты по окислению глицерина до глицериновой кислоты на биметаллических золотосодержащих катализаторах, опубликованные за последние 10 лет.

Таблица 3. Окислительные превращения глицерина на биметаллических золотосодержащих катализаторах. Получение глицериновой кислоты.

|  <p>глицерин (Gly) (пропан-1,2,3-триол) → глицериновая кислота (GlycerA) (2,3-дигидроксипропановая кислота) + тартроновая кислота (ТА) (гидроксипропандиовая кислота) + гликолевая кислота (GlyA) (гидроксиуксусная кислота)</p> | | | | | | | | |
|--|--------------------------------------|---|---|--|---|--|--|----------|
| Катализатор Au/Me | Состав, % масс | Метод приготовления | Характеристика биметаллических наночастиц | Условия реакции | Конверсия субстрата (X), % | Селективность по целевому продукту (S), % | Побочные продукты (S), % | Источник |
| Au/Pd/C Au/Pd/TiO ₂ | Au: 0,50; 2,5 Pd: 0,50; 2,5 | 1) Коллоидный метод-иммобилизация золь Прекурсоры: H ₂ AuCl ₄ , PdCl ₂ Стабилизатор: поливиниловый спирт (PVA) Восстановитель: NaBH ₄ 2) Пропитка Прекурсоры: H ₂ AuCl ₄ , PdCl ₂ Прокаливание 400°C 3 ч | ПЭМ 1) d=4-5 нм РФЭС 1) Pd/Au 1 Au ⁰ , Pd ⁰ 2) Pd/Au 4 Pd ⁰ ; Pd ²⁺ | t 60°C p(O ₂) 1,0 МПа 4 ч NaOH:суб 2 Суб:мет. 2000 | Au/Pd/C 99-100 Au/Pd/TiO ₂ 98 (1) 38 (2) | Au/Pd/C Глицериновая к-та 43 (1) 68 (2) Au/Pd/TiO ₂ 64 (1) 71 (2) | Au/Pd/C Тартроновая к-та (20-43) Au/Pd/TiO ₂ Тартроновая к-та (7-18) Гликолевая к-та (12) | 135 |

| | | | | | | | | |
|---------|--------------------------------------|--|--|---|----------------------|---|---|-----|
| Au/Pd/C | Au: 0,2-0,95 Pd: 0,05-0,8 | Коллоидный метод-иммобилизация золей Прекурсоры: HAuCl ₄ PdCl ₂ Стабилизатор: поливиниловый спирт (PVA) Восстановитель: NaBH ₄ , H ₂ | ПЭМ: d=3-4 нм | t 50°C p(O ₂)=0.15 Мпа NaOH:суб 4 Суб:мет. 1000 | 90 | Глицериновая к-та 68-78 | Тартроновая к-та (25) Гликолевая к-та (15) | 136 |
| Au/Pd/C | Au: 0,8-2,9 Pd: 1,1; 2,8-2,9 | 1)Коллоидный метод-иммобилизация золей (золь-метод) Прекурсоры: HAuCl ₄ PdCl ₂ Стабилизатор: поливиниловый спирт (PVA) Восстановитель: NaBH ₄ 2) Редокс-метод нанесения золота в щелочной среде Восстановитель: H ₂ | ПЭМ: d=3,2-3,9 нм XANES: Au ⁰ , Pd ⁰ 1) золь-метод: поверхность биметаллических наночастиц обогащена золотом | t 60°C p(O ₂) 1,0 МПа 1-4 ч NaOH:суб 2 Суб:мет. 3000 | 50 (1 ч) 86 (4 ч) | Глицериновая к-та 83 (1 ч) 80 (4 ч) | Гликолевая к-та (10) Тартроновая к-та (5) | 137 |
| Au/Pd/C | Au: 0,6; 1,0-1,7; 9,7 Pd: 5 | Нанесение золота на поверхность 5%Pd/C электролизом из KAu(CN) ₂ с восстановителем N ₂ H ₄ при pH раствора 12 в течение 4 часов при 30 °C | РФА: d(Au) 5-20 нм РФЭС: BE 4 f _{5/2} Au 87,4 Au ^{δ-} | t 60°C p(O ₂) 1.1 МПа 30 мин NaOH:суб. 9,8 Суб:мет. 740 | 50 | Глицериновая к-та 50-80 | C1-C2 продукты | 138 |

| | | | | | | | | |
|--------------------|---|--|-------------------|---|--|-----------------------------------|--|-----|
| Au/Pd/C Au/Pt/C | Au: 0,60; 0,73 Pd: 0,40 Pt: 0,27 | Коллоидный метод- иммобилизация золей Прекурсоры: Na ₂ AuCl ₄ Na ₂ PdCl ₄ K ₂ PtCl ₆ Стабилизатор: поливиниловый спирт (PVA) Восстановитель: NaBH ₄ , H ₂ | ПЭМ: d 2,5-3,5 нм | t 50°C p(O ₂) 0.3 МПа 15 мин NaOH:суб 4 Суб:мет. 1000 | Au/Pd/C 79 Au/Pt/C 88 | Глицериновая к-та 71 61 | Гликолевая к- та (11) Тартроновая к-та (13) Гликолевая к- та (23) Тартроновая к-та (14) | 139 |
| Au/Pd/C | Au: 0,60 Pd: 0,40 | Коллоидный метод- иммобилизация золей Прекурсоры: NaAuCl ₄ ·2H ₂ O Na ₂ PdCl ₄ Стабилизатор: поливиниловый спирт (PVA) Восстановитель: NaBH ₄ N ₂ H ₄ | ПЭМ: 6-8 нм | t 50; 70°C p(O ₂) 0.3 МПа 1 ч NaOH:суб 4 Суб:мет. 500 | 90 | Глицериновая к-та 63 | Тартроновая к-та (10) Гликолевая к- та (20) | 140 |
| Au/Pd/C | Au: 0,60 Pd: 0,40 | Коллоидный метод- иммобилизация золей Прекурсоры: NaAuCl ₄ ·2H ₂ O Na ₂ PdCl ₄ Стабилизатор: поливиниловый спирт (PVA) Восстановитель: NaBH ₄ (NaBH ₄ :Au=3) | - | t 50°C p(O ₂)=0.3 МПа 1 ч NaOH:суб 4 Суб:мет. 1000 | 90 | Глицериновая к-та 78 | Гликолевая к- та (18) | 141 |

| | | | | | | | | |
|---------|----------------------|---|---|--|-----|-------------------------|----------------------------|-----|
| Au/Pd | (Au+Pd) 0,5 ммоль | Коллоидный метод- синтез зольей Прекурсоры: HAuCl ₄ PdCl ₂ Стабилизатор: поливинилпирролид он (PVP) Восстановитель: NaBH ₄ | Ненанесенные коллоидные биметаллические частицы, стабилизированные поливинилпирролидон (PVP) ПЭМ: d 3-5 нм | t 80°C на воздухе NaOH:суб 6 Суб:мет. 0,2 | 100 | Тартроновая к-та 47 | Щавелевая к- та (10-57) | 142 |
| Au/Pt/C | Au: 0,50 Pt: 0,50 | Коллоидный метод- иммобилизация зольей Варьирование порядка добавления реагентов Прекурсоры: HAuCl ₄ ·3H ₂ O K ₂ PtCl ₆ Стабилизатор: поливиниловый спирт (PVA) Восстановитель: N ₂ H ₄ , NaBH ₄ , H ₂ | РФА: d н. д.-3,0 нм | t 50°C p(O ₂) 0,3 МПа 30 мин NaOH:суб 4 Суб:мет. 500 | 88 | Глицериновая к-та 43 | Гликолевая к- та (42) | 143 |

| | | | | | | | | |
|----------------------------|---|--|--|--|------------|--|---|------------|
| <p>Au/Pd/C Au/Pt/C</p> | <p>Au:0,65 Pd: 0,35 Au:0,5 Pt:0,5</p> | <p>Коллоидный метод-иммобилизация золей Варьирование порядка добавления реагентов Прекурсоры: Na₂AuCl₄ Na₂PdCl₄ K₂PtCl₆ Стабилизатор: поливиниловый спирт (PVA) Восстановитель: NaBH₄</p> | <p>РФА: d 2,5-3,0 нм РФА, РФЭС: образование твердых растворов при изначальном формировании коллоидных частиц золота Au⁰ и одновременном восстановлении прекурсоров металлов</p> | <p>t 30, 50°C p(O₂) 0,3 МПа 1 ч NaOH:суб 4 Суб:мет. 500</p> | <p>100</p> | <p>Глицериновая к-та Au/C 45 Pd/C 21 Pt/C 42 (конверсия 50%) Au/Pd/C 49 Au/Pt/C 31</p> | <p>Au/C Гликолевая к-та (24) Щавелевая к-та (19) Pd/C Гликолевая к-та (27) Щавелевая к-та (12) Тартроновая к-та (39) Pt/C Гликолевая к-та (31) Гидроксипиро виноградная к-та (12) Au/Pd/C Гликолевая к-та (25) Тартроновая к-та (24) Au/Pt/C Гликолевая к-та (35) Тартроновая к-та (28)</p> | <p>144</p> |
|----------------------------|---|--|--|--|------------|--|---|------------|

| | | | | | | | | |
|---------------------------|---|--|---|---|---|--|--|-----|
| Au/Pt/HT | Au+Pt 4 Au: 0,8; 1,6; 2,4; 3,2 Pt: 0,8; 1,6; 2,4; 3,2 | Коллоидный метод- иммобилизация золей Прекурсоры: HAuCl ₄ ·3H ₂ O H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O Стабилизатор, восстановитель: крахмал, NaOH | ПЭМ: 2-5 нм | t 25°C атм. давл O ₂ 10 мл/мин 6 ч NaOH:суб 0 Суб:мет. 287 | 73 | Глицериновая к-та 78 | Тартроновая к-та (12) Гликолевая к- та (8) Щавелевая к- та (8) | 145 |
| Au/Pt/H- Морденит | Au: 0,6 Pt: 0,4 | Коллоидный метод- иммобилизация золей | ПЭМ: 3-4 нм | t 100°C p(O ₂) 0,3 МПа 2 ч NaOH:суб. 0 Суб:мет. 500 | Au/Pt 70 Au 5 Pt 20 | Глицериновая к-та Au/Pt 83 Au 70 Pt 79 | Тартроновая к-та Au/Pt (2) Au (9) Pt (2) Продукты C1 Au/Pt (10) Au (5) Pt (10) | 146 |
| Au/Pd/Pt/TiO ₂ | Au 0,25 Pd 0,17 Pt 0,50 | Коллоидный метод- иммобилизация золей Прекурсоры: PdCl ₂ HAuCl ₄ ·3H ₂ O H ₂ PtCl ₆ Стабилизатор: поливиниловый спирт (PVA) Восстановитель: NaBH ₄ (NaBH ₄ :Au=5) | ПЭМ: 2-10 нм РФЭС: Au ⁰ , Pt ⁰ , Pd ⁰ Структура частиц «корка-ядро» | t 60-100°C p(O ₂) 0.3 МПа 30 мин-24 ч NaOH:суб 0-2 Суб:мет. 2728 | 37 (4 ч, нейтр. среда, 100°C) 100 (4 ч, NaOH:суб 2, 60°C) | Глицериновая к-та 55 (4 ч, нейтр. среда, 100°C) 74 (4 ч, NaOH:суб 2, 60°C) | Тартроновая к-та (2-15), Дигидроксиац етон (0-35, образуется преимуществе нно в нейтральной среде) | 147 |

| | | | | | | | | |
|--|--|--|--|---|--|---|--|-----|
| Au/Pd/C | Au: 3,6 Pd: 2 | Со-осаждение прекурсоров Au и Pd: Pd(NO ₃) ₂ HAuCl ₄ | Адсорбция CO: d Pd 1-2 нм | t 80°C p(O ₂) 0,3 МПа 4 ч NaOH:суб. 0 Суб:мет. 580 | 6 | Дигидроксиацетон 48 | Глицериновы й альдегид 21 | 148 |
| Au/Pd/Mg(OH) ₂ Au/Pt/Mg(OH) ₂ | Au: 0,35; 0,50 Pd, Pt: 0,65; 0,50 | Коллоидный метод- иммобилизация золей | STEM-НАADF: структура частиц- гомогенные твердые растворы | t 40-60°C p(O ₂) 0.3 МПа 4ч; 24 ч <u>NaOH:суб 0</u> Суб:мет. 1000 | Au/Pd 15 (60°C) Au/Pt 43 (60°C) | Глицериновая к-та Au/Pd 74 Au/Pt 72 | Au/Pd Тартроновая к-та (13), Гликолевая к- та (6) Муравьиная к- та (7) Au/Pt Тартроновая к-та (15), Гликолевая к- та (3) Муравьиная к- та (9) | 149 |

Окисление глицерина до глицериновой кислоты в щелочной среде

В работах группы Прати (L. Prati) активно изучаются катализаторы состава Au/Pd/C [136, 139-141, 144] и Au/Pt/C [139, 143-144]. Для приготовления катализаторов используется метод иммобилизации золей. Данный метод позволяет получить биметаллические частицы со средним диаметром от 2-3 нм до 10-16 нм, формально в виде сплавов с гомогенно распределенными фазами металлического золота и палладия или золота и платины.

Проведение реакции на катализаторах Au/Pd/C при температуре 50°C и давлении кислорода 0,3 МПа с нагрузкой на катализатор глицерин:металл 1000 в щелочной среде (NaOH:глицерин=4) позволяет достичь за 1 час практически полной конверсии глицерина при селективности по глицериновой кислоте 60-80%, в зависимости от мольного соотношения Au:Pd и размеров нанесенных биметаллических частиц [136, 139].

В работе [136] показано, что в катализаторе Au/Pd/C с увеличением содержания золота до мольного соотношения Au:Pd=9:1 наблюдается рост значения TOF, но дальнейшее увеличение концентрации золота в катализаторе приводит к резкому падению скорости окисления глицерина и снижению селективности по глицериновой кислоте. Согласно данным [135, 139, 147], при окислении глицерина на катализаторах Au/Pd/C и Au/Pt/Pd/TiO₂ снижение концентрации щелочи в реакционной смеси в 2 раза (до мольного соотношения NaOH:суб=2) также приводит к снижению скорости окисления глицерина и селективности по глицериновой кислоте с 71% [139] до 43% [135], но при этом растет селективность по тартроновой кислоте.

Увеличение размеров биметаллических частиц Au-Pd от 2 до 6 нм приводит к увеличению селективности образования глицериновой кислоты, но при этом падает активность катализаторов: значение TOF снижается в 9 раз [140]. Однако стоит обратить внимание, что, исходя из работ Прати и др. [140, 144], увеличение размеров биметаллических частиц Au-Pd от 2-3 нм до 6-8 нм сказывается только на селективности образования глицериновой кислоты и на распределении побочных продуктов. Так, малые размеры частиц способствуют дальнейшему окислению глицерина до тартроновой и гликолевой кислот, причем с одинаковой селективностью (24-25%), тогда как на крупных частицах образуется в основном гликолевая кислота.

Сравнение результатов работ [135-141, 144] показывает, что увеличение нагрузки на катализатор Au/Pd/C, в котором размер частиц составляет 3-5 нм, позволяет снизить долю реакций окисления глицерина до тартроновой и гликолевой кислот с сохранением конверсии глицерина на уровне 90%.

Для катализаторов Au/Pt/C авторы [143; 144], наблюдали аналогичные закономерности. При этом установлено, что с увеличением конверсии и температуры реакции падает селективность образования глицериновой кислоты, за счет более глубокого окисления глицерина.

Влияние метода синтеза биметаллических катализаторов на их активность и селективность в окислении глицерина в глицериновую кислоту

В работах ^[135, 137] проведено сравнение методик приготовления катализаторов Au/Pd/C на их каталитические свойства в окислении глицерина, в частности, рассмотрены метод иммобилизации золей, метод пропитки носителей прекурсорами металлов, а также редокс-метод. Кроме того, исследовано влияние носителя (C и TiO₂) на активность катализаторов. В отличие от работ Прати и др ^[136, 139-141, 144]. окисление глицерина проводили в более жестких условиях: температура реакции 60°C, давление кислорода 1,0 МПа, мольное соотношение глицерин : металл = 2000-3000, соотношение NaOH:глицерин = 2. Согласно данным работы ^[135], применение метода пропитки для синтеза катализаторов Au/Pd/C с размером биметаллических частиц 4-5 нм позволяет увеличить селективность реакции по глицериновой кислоте с 43 до 68%, по сравнению с образцами, приготовленными методами иммобилизации золей, причем при сохранении полной конверсии глицерина. Для катализаторов, приготовленных методом иммобилизации золей, наряду с глицериновой кислотой образуется тартроновая кислота с той же селективностью.

Для катализаторов Au/Pd/C, приготовленных методом пропитки, замена углеродного носителя на TiO₂ способствует незначительному увеличению селективности по глицериновой кислоте, но конверсия глицерина при этом снижается до 38%. Замена углеродного носителя на TiO₂ для катализаторов, приготовленных методом иммобилизации золей, приводит к увеличению селективности по глицериновой кислоте при 98% конверсии глицерина, однако основным побочным продуктом, помимо тартроновой кислоты, является гликолевая кислота ^[135].

Разное поведение катализаторов, нанесенных на оксидный носитель, при вариации методики синтеза, по мнению авторов, обусловлено электронным состоянием металлов в катализаторе. Полагают, что присутствие окисленного палладия Pd²⁺ в образцах, приготовленных методом пропитки, приводит к снижению активности катализатора.

В коллоидном методе приготовления биметаллических наночастиц следует отметить важную роль носителя. В работе ^[142] золотые и биметаллические Au-Pd наночастицы, стабилизированные ПВП и не закрепленные на носителе, используют в качестве квазигомогенного катализатора окисления глицерина. Для подобной системы авторы наблюдают низкую активность и агломерацию частиц в ходе реакции. Основным продуктом реакции является тартроновая кислота. Заметная конверсия достигается при использовании соотношения глицерин:металл = 0,2, поэтому в данном случае термин «катализатор», используемый авторами, все же не применим.

В работе ^[137] сравнивается активность катализаторов Au/Pd/C, приготовленных методом иммобилизации золей и редокс-методом. Использование метода иммобилизации золей приводит к снижению значения TOF катализатора Au/Pd/C, по сравнению с монометаллическими

золотыми и палладиевыми образцами, при сохранении селективности по глицериновой кислоте на уровне 64%, характерной для катализатора Au/C. Напротив, редокс-метод нанесения золота на образец Pd/C позволяет увеличить селективность образования глицериновой кислоты до 82%.

Согласно работе ^[137], биметаллический образец, приготовленный золь-методом, характеризуется структурой «корка-ядро», в которой имеется обогащение поверхности биметаллических частиц золотом, что, по мнению авторов, приводит к высокой скорости образования пероксида водорода, который действует как неселективный окислитель, что отмечалось для монометаллического катализатора Au/C. Для образца, приготовленного редокс-методом и также характеризующегося поверхностным нанесением золота, скорость образования пероксида водорода заметно ниже, что и объясняет его высокую селективность в реакции окисления глицерина в глицериновую кислоту.

В работе ^[138] авторы использовали необычный способ приготовления катализатора Au/Pd/C, который заключался в нанесении золота на исходный образец Pd/C электролизом из раствора $\text{KAu}(\text{CN})_2$. Данный способ в определенной степени аналогичен редокс-методу. Однако, как отмечают сами авторы, полученные ими катализаторы характеризуются широким распределением биметаллических частиц по размерам и проявляют заметную активность только при десятикратном избытке щелочи.

Окисление глицерина в глицериновую кислоту без использования щелочи

Если в большей части работ рассматривается окисление глицерина в щелочной среде, то в последнее время делаются попытки проведения реакции без использования щелочи ^[145, 147-149].

Согласно данным работы ^[149], иммобилизация золей Au/Pd или Au/Pt на основной носитель MgO позволяет получить активные катализаторы окисления глицерина в глицериновую кислоту при проведении реакции без использования щелочи. При проведении реакции при 60°C и давлении кислорода 0,3 МПа на катализаторе Au/Pt/MgO (MgO в условиях синтеза катализатора гидратируется до $\text{Mg}(\text{OH})_2$) авторы получили конверсию глицерина на уровне 40%, при этом селективность по глицериновой кислоте составила 72%, однако в ходе реакции наблюдался переход ионов Mg^{2+} в раствор. Вместе с тем было установлено, что золото-палладиевые катализаторы проявляют меньшую активность в данном процессе, тогда как доля реакций, связанных с расщеплением C-C связи и образованием гликолевой кислоты, выше.

Иная ситуация наблюдалась для катализаторов Au/Pt/TiO₂, полученных также методом иммобилизации золей ^[147]. В условиях отсутствия щелочи при температуре 60°C и давлении кислорода 0,3 МПа окисления глицерина в глицериновую кислоту не происходило. В то же время на Au/Pd/TiO₂ системах глицериновая кислота получалась с селективностью 41%, при конверсии глицерина порядка 3%. В схожих условиях проведения реакции на катализаторе Au/Pd/C,

приготовленного методом соосаждения прекурсоров золота и палладия, конверсия глицерина составляла 6%, при этом основными продуктами являлись дигидроксиацетон и глицериновый альдегид ^[148].

По данным авторов ^[147], триметаллические катализаторы Au/Pt/Pd/TiO₂ проявляют наибольшую активность, при 60°C конверсия глицерина достигает 10% при селективности по глицериновой кислоте 64%. В нейтральных условиях проведения реакции основным побочным продуктом является дигидроксиацетон, по всей вероятности, нестабильный в щелочной среде ^[147]. Увеличение температуры реакции позволяет заметно увеличить конверсию глицерина до 37% с селективностями по глицериновой кислоте и дигидроксиацетону 55% и 35%, соответственно. Авторы также отмечают, что щелочная среда способствует росту как конверсии глицерина, так и селективности образования глицериновой кислоты, но при этом материальный баланс по углероду снижается с 95 до 64%. С увеличением числа повторных экспериментов наблюдается падение активности катализатора, которое может быть связано со значительным ростом нанесенных биметаллических частиц от 2 до 4-10 нм, личингом наночастиц в раствор и ингибированием активных центров адсорбированной глицериновой кислотой, что согласуется с результатами другой работы ^[129].

В работе ^[145] методом иммобилизации золей были синтезированы Au-Pt катализаторы, нанесенные на гидротальцит (НТ), (Mg₆Al₂(OH)₁₈CO₃·4H₂O). При использовании этих систем уже при комнатной температуре и атмосферном давлении удавалось получить конверсию глицерина на уровне 70%. В качестве окислителя использовали кислород, который пропускали через реакционную смесь. Селективность по глицериновой кислоте составила 78%, но следует сказать, что в данной работе были использованы относительно небольшие нагрузки на катализатор, мольное соотношение глицерин:металл = 700. Авторами установлено, что монометаллический золотой катализатор неактивен в данных условиях проведения реакции, и увеличение содержания золота в биметаллических образцах приводит к снижению конверсии глицерина и к увеличению селективности процесса. Для катализаторов Au/Pt/НТ основными побочными продуктами являлись тартроновая и гликолевая кислоты. Аналогичные результаты получены в ^[146] для Au/Pt катализаторов, нанесенных на Н-морденит, обладающий Льюисовской кислотностью. Однако в работе использовали более жесткие условия: температура 100°C и давление кислорода 0,3 МПа. Интересно, что в этом случае платиновый катализатор проявлял высокую активность в полном окислении глицерина до CO₂.

В работе ^[150] была предпринята попытка заменить Au более дешевым металлом – Cu. Проведенные авторами исследования показали, что замена Au на Cu в катализаторах Pt-Cu/C заметно снижает как конверсию глицерина, так и селективность образования глицериновой кислоты, и приемлемые результаты (конверсия глицерина 61% с селективностью по

глицериновой кислоте 71%) наблюдались только в случае использования высокопроцентного катализатора 5%Pt-Cu/C.

Влияние условий окисления глицерина на механизм реакции

Анализ литературных данных, рассмотренных выше, приводит к выводу, что механизм окисления глицерина на золотосодержащих катализаторах и катализаторах платиновой группы во многом зависит от условий проведения реакции, размеров и природы нанесенных металлических частиц, а также от типа используемого носителя. Детальный механизм окисления спиртов на золотосодержащих катализаторах представлен в обзорах [56, 151]. Приведенные в них данные показывают, что лимитирующей стадией процесса является образование либо глицеральдегида **2**, либо дигидроксиацетона **2a**, в зависимости от pH среды, первый образуется в щелочной среде, а второй - в нейтральной среде, соответственно (Схема 8). Щелочная среда способствует образованию глицериновой кислоты **3** как основного продукта, поскольку присутствие щелочи облегчает отрыв α -водородного атома гидроксильной группы. В нейтральной же среде основным продуктом является дигидроксиацетон **2a** или глицериновая кислота **3**, в зависимости от используемого носителя (Таблица 3). Если инертный носитель, такой как углерод, способствует образованию дигидроксиацетона, то нанесение наночастиц металлов на оксидный носитель направляет процесс на образование глицериновой кислоты.

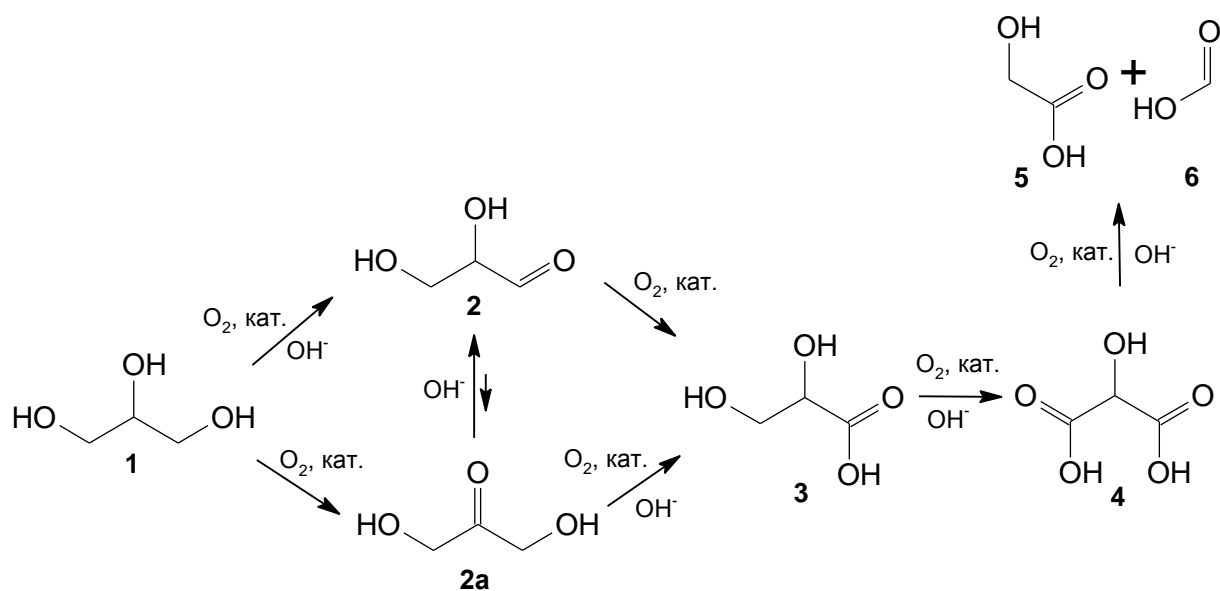


Схема 8. Маршруты окисления глицерина в зависимости от условий реакции.

Очевидно, что оксидные носители принимают непосредственное участие в каталитическом цикле. Так, полагают, что на золотосодержащих катализаторах, нанесенных на TiO₂, активация кислорода может проходить либо на границе контактов наночастиц золота и

носителя ^[152-155], либо на кислородных вакансиях носителя. Кроме того, TiO₂ способен активировать разложение пероксида водорода, который образуется в реакциях жидкофазного окисления, в частности, при окислении глицерина на золотосодержащих катализаторах с образованием гидроксильных, пероксидных и гидропероксидных частиц (в том числе и радикалов), как было отмечено в ряде работ ^[156-158]. Основные носители, например, Mg(OH)₂ и Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, могут участвовать в реакции в качестве гетерогенных оснований ^[159]. В то же время использование носителей, обладающих Льюисовскими кислотными центрами, также позволяет получать глицериновую кислоту в отсутствие щелочи.

Уменьшение размеров нанесенных наночастиц металлов, будь то монометаллические или биметаллические золотосодержащие системы, способствует повышению окислительной активности катализаторов, что обеспечивает более глубокое окисление глицерина с образованием тартроновой кислоты **4** и продуктов, связанных с расщеплением С-С связи глицерина: муравьиной кислоты **5**, гликолевой кислоты **6**, и щавелевой кислоты **7**, которые в больших количествах образуются в щелочной среде вследствие образования H₂O₂ *in situ* на золотосодержащих катализаторах ^[128, 137, 134, 160-161].

Селективное окисление глицерина на гетерогенных золотосодержащих катализаторах является перспективным способом получения карбоновых кислот. В качестве примера этого процесса в литературе часто рассматривают окисление первичной гидроксильной группы глицерина с получением глицериновой кислоты. Ожидаемый синергетический эффект взаимодействия золота и платины или золота и палладия ^[84], позволяет повысить эффективность биметаллической каталитической системы в реакции окисления глицерина до глицериновой кислоты, по сравнению с монометаллическими нанесенными катализаторами. В итоге, удается существенно повысить эффективность каталитической системы в окислении глицерина в глицериновую кислоту и осуществлять синтез в более мягких условиях, достигая при этом более высоких выходов целевого продукта, а в большинстве случаев, с возможностью рециклизации катализатора без заметного падения его активности.

Следует отметить, что каталитическое селективное окисление глицерина пока еще недостаточно изучено. Многие каталитические системы, используемые для этого процесса, имеют практически один и тот же состав и приготовлены, как правило, наиболее популярным на сегодняшний день методом иммобилизации зольей ^[162], который не всегда эффективен для получения стабильных рециклизуемых катализаторов. Более того, в качестве подложки катализаторов используют в основном углеродные носители, тогда как применение оксидных носителей позволяет заметно повысить активность золотосодержащих катализаторов, особенно

в реакциях окисления. Удалось найти всего несколько работ, которые посвящены исследованию биметаллических золотосодержащих катализаторов, нанесенных на оксидные носители, и возможности проведения процесса без использования щелочи.

2.2.3. Превращение глицерина в молочную кислоту

Как было отмечено выше, молочная кислота характеризуется широким спектром применения и является одной из основных платформных молекул для получения ряда важных соединений тонкого органического синтеза. В пищевой промышленности молочная кислота используется как консервант (E325-E329). Вместе с тем молочная кислота легко полимеризуется, и ее можно использовать в качестве мономера для получения наиболее востребованного на сегодняшний день биоразлагаемого пластика – полимолочной кислоты (PLA) (см. Литературный обзор, Глава 2.1.3.).

С формальной точки зрения превращение глицерина (ГЛ) в молочную кислоту (МА) можно представить как параллельное протекание селективного окисления одной и гидродегидроксилирования другой терминальных гидроксильных групп глицерина (Схема 9).

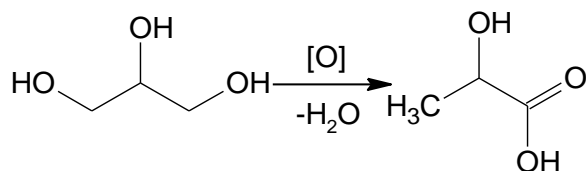


Схема 9. Превращение глицерина в молочную кислоту.

В большинстве опубликованных работ, посвященных превращению глицерина в молочную кислоту, реакцию проводят в восстановительной или инертной атмосфере под давлением в присутствии щелочи. Значительно реже встречаются публикации, где рассматривают окислительное превращение глицерина в молочную кислоту.

2.2.3.1. Гидротермальный синтез

Первая попытка синтеза молочной кислоты из глицерина была предпринята японскими исследователями в 2005 году^[163]. Используя гидротермальный синтез в присутствии основания, авторам удалось получить молочную кислоту с выходом 90% (300°C, NaOH). В более поздних работах^[164, 165] было изучено влияние природы используемого гидроксида, концентраций щелочи и глицерина на выход молочной кислоты. При оптимизации условий гидротермального синтеза

с использованием концентрированного щелочного раствора глицерина (3,5 М ГЛ, 1,25 М КОН, 250-290°C, 60-90 мин) выход молочной кислоты может достигать 85-90%. По данным Л. Чена (L. Chen) и др. ^[166], проведение гидротермального синтеза при 290°C в присутствии твердого основания СаО (100% ГЛ, СаО:ГЛ=0.3, 290°C, 150 мин) обеспечивает протекание процесса с практически полной конверсией глицерина и 40% выходом молочной кислоты.

Несмотря на то, что гидротермальное превращение глицерина позволяет получать молочную кислоту с достаточно высокими выходами, данный способ требует больших энергетических затрат и поэтому не получил дальнейшего развития.

2.2.3.2. Каталитическое превращение глицерина в молочную кислоту в инертной или восстановительной среде под давлением

Последующие исследования показали, что превращение глицерина в молочную кислоту достаточно успешно может протекать на нанесенных металлических катализаторах. В этом случае реакция проходит при более низких температурах, чем в гидротермальном синтезе, но при сравнительно высоком давлении водорода или инертного газа. Так, Дэвис (M. Davis) и др. ^[167, 168] показали, что при проведении реакции в атмосфере водорода в щелочной среде на монометаллических катализаторах Pt/C, Ru/C и биметаллических наночастицах Au/Ru, Pt/Ru, нанесенных на углерод, выход молочной кислоты может достигать 40-58%, при полной конверсии глицерина (200°C, p (H₂) 4 МПа, 0,8 М NaOH или СаО). В работах Онó (F. Auneau) и др. ^[169, 170] было исследовано превращение водного раствора глицерина на родий- и иридий-содержащих катализаторах (0,7% Ir/C, 4,2% Rh/C) в атмосфере водорода или гелия при температурах 100-300°C. В присутствии катализатора Rh/C наибольший выход молочной кислоты наблюдался при температурах 100-200°C, и он не зависел от состава газовой атмосферы, в которой протекала реакция. Напротив, для катализатора Ir/C увеличение селективности образования молочной кислоты имело место при проведении реакции в инертной атмосфере с повышением температуры процесса. При полной конверсии глицерина выход молочной кислоты составил ~ 80% (200°C, 1 М NaOH), а основным побочным продуктом являлся 1,2-пропандиол. Близкие результаты были получены при гидрировании глицерина на катализаторе 5%Pt/CaCO₃ в атмосфере азота (2 МПа, 200°C, в присутствии борной кислоты, 15 часов) ^[171]. Проведение реакции в атмосфере водорода приводило к снижению как конверсии глицерина, так и выхода молочной кислоты, что объяснялось интенсификацией превращения глицерина в 1,2-пропандиол (1,2-ПД). В работе ^[172] при проведении реакции на катализаторах Ru/C, Pt/C, Rh/C при 160°C и соотношении NaOH:ГЛ=1 даже в инертной атмосфере наблюдалось образование в сопоставимых количествах молочной кислоты и 1,2-ПД (2 МПа N₂; 6 ч; H₂O). Наибольшая конверсия глицерина

была достигнута на катализаторе Ru/C и составляла 84%, при селективности по молочной кислоте 33%.

Следует отметить, что в рассмотренных выше работах реакция проводилась при малых нагрузках на катализатор: мольное соотношение ГЛ:металл находилось в интервале 14-20.

Как показывают данные ^[173], гидрирование щелочного раствора глицерина при высоком мольном соотношении ГЛ:металл = 884 на Pt, Pd, Rh-содержащих катализаторах, нанесенных на оксиды ZrO₂, ZnO, TiO₂ и SnO₂, приводит к увеличению температурного интервала, в котором достигается полная конверсия глицерина (200-400°C). Наиболее активной и селективной оказалась система 5%Pt/ZnO, выход молочной кислоты на ней составил 60%, что почти в три раза превышало выход 1,2-пропандиола, причем как в инертной атмосфере, так и в атмосфере водорода (2 МПа).

Механизм превращения глицерина в молочную кислоту в щелочной среде под давлением водорода или инертного газа

Гидрирование глицерина в инертной атмосфере, согласно работам ^[169, 170], осуществляется через процесс переноса водорода (Схема 10), который, в свою очередь, получается в результате дегидрирования глицерина **1** с образованием промежуточного продукта – глицеринового альдегида (глицеральдегида) **2**. Выделяющийся на этой стадии водород далее расходуется на гидрирование метилглиоксаля (пирувальдегида) **3**, приводя к образованию 1,2-пропандиола **5**. В работе ^[173] рассматривают риформинг глицерина как источник водорода для протекания реакций гидрирования в инертной атмосфере. Полагают, что образование глицеринового альдегида **2** является лимитирующей стадией реакции; это подтверждается и расчетными методами ^[174], и экспериментальными исследованиями ^[175].

Как следует из схемы 10, присутствие щелочи играет важную роль при получении молочной кислоты из глицерина, главным образом, на стадии образования ключевого интермедиата – пирувальдегида (метилглиоксаля) **3**, который в щелочной среде превращается в молочную кислоту **4** (лактат) по внутримолекулярной реакции Канницаро (Схема 10). Стоит также отметить, что в гидротермальных условиях образование глицеринового альдегида протекает только в щелочной среде.

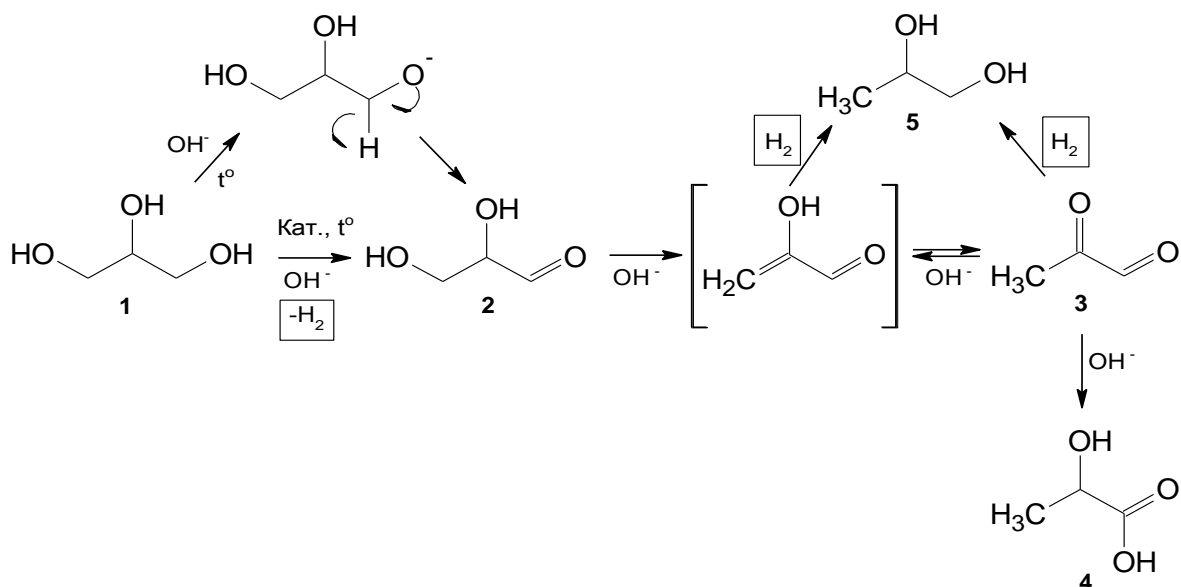


Схема 10. Гидротермальное превращение глицерина в молочную кислоту.

Как видно из приведенных выше литературных данных, глицерин является удобным субстратом для получения молочной кислоты. Однако представленные выше методы гидротермального синтеза и каталитического превращения глицерина в молочную кислоту, проводимого под давлением водорода или инертного газа, являются неэффективными, поскольку требуют высоких температур и продолжительного времени реакции, при этом наряду с молочной кислотой образуется большое количество других продуктов, в частности, 1,2-пропандиол.

2.2.3.3. Каталитическое превращение глицерина в молочную кислоту с участием окислителя

Большинство публикаций, посвященных окислению глицерина, связаны с разработкой катализатора, который способен селективно окислять терминальную гидроксильную группу глицерина с образованием глицериновой кислоты как целевого продукта [113-152]. Однако более сложной задачей, по всей видимости, является одностадийное получение молочной кислоты из глицерина в окислительных условиях. Как было отмечено выше, число работ по окислительному превращению глицерина в молочную кислоту сравнительно небольшое. В Таблице 4 приведены основные данные, имеющиеся в литературе по окислению глицерина в молочную кислоту на гетерогенных катализаторах.

Синтез молочной кислоты путем селективного окисления глицерина имеет несомненное преимущество перед рассмотренными выше способами его неокислительного превращения, поскольку позволяет проводить процесс в существенно более мягких условиях. Дело в том, что

глицериновый альдегид, образование которого считается лимитирующей стадией в превращении глицерина в α -гидроксикарбоновые кислоты (см. Схема 9), в том числе в молочную кислоту, можно получать окислением глицерина на металлических нанесенных катализаторах. И как показывают результаты исследований, описанных в литературе и связанных с окислением глицерина в глицериновую кислоту (см Глава 2.2.2), золотосодержащие катализаторы проявляют наибольшую селективность в окислении первичной гидроксильной группы молекулы глицерина. Поэтому почти во всех публикациях, посвященных получению молочной кислоты через селективное окисление глицерина, золотосодержащие катализаторы также рассматриваются как наиболее эффективные системы для этого процесса.

Окисление глицерина в молочную кислоту в щелочной среде

В работе ^[176] в качестве катализатора превращения глицерина в молочную кислоту использовали Au/Pt/TiO₂. Реакцию проводили в щелочной среде при 90°C и атмосферном давлении, пропуская кислород через водный раствор глицерина (Таблица 4). В указанных условиях реакции селективность по молочной кислоте составляла 86% при конверсии субстрата 30%. Полная конверсия глицерина достигалась за 176 часов, при этом не происходило снижения селективности по молочной кислоте. Основным побочным продуктом была глицериновая кислота, которая получалась вместе с молочной кислотой. Катализаторы, использованные в работе, были приготовлены методом иммобилизации золь биметаллических частиц на поверхности носителя с различным массовым содержанием Au и Pt: 0.25:0.75; 0.5:0.5 (Таблица 4). Согласно данным ПЭМ, размер биметаллических частиц варьировался в интервале 1,8-2,7 нм.

Тем же методом иммобилизации золь были приготовлены золотые и биметаллические золото-платиновые катализаторы (Au:Pt=0,4:0,3), нанесенные на наноразмерный оксид церия CeO₂, в котором средний диаметр частиц составлял 3.9 нм. ^[177] Как показывают данные авторов, уже при сравнительно небольшом времени реакции (30 мин) на этих катализаторах достигается ~ 99% конверсия глицерина с селективностью по молочной кислоте 80% (100°C, p O₂= 0,5 МПа NaOH:ГЛ = 4) (Таблица 4). Эти результаты хорошо согласуются с результатами по окислению глицерина на катализаторах Au/CeO₂, приготовленных путем нанесения золота осаждением мочевиной из H₂AuCl₄ и восстановленных глицерином, с размером частиц золота в нем 3-8 нм ^[178]. Для сравнения можно привести данные, полученные на монометаллических золотых (0,4% Au/TiO₂, 0,8% Au/C) и платиновом (0.5%Pt/TiO₂) катализаторах ^[177]. В этих случаях конверсия глицерина не превышала 80%, при селективности по молочной кислоте 60-68%, причем платиновый катализатор проявлял меньшую активность.

В работе ^[179] рассматривается влияние взаимодействия NiO_x и Pt на активность биметаллических катализаторов Pt-NiO_x/TiO₂. В условиях реакции, аналогичных тем, которые

были использованы в работах ^[176-178], выход молочной кислоты на катализаторе Pt-NiO_x/TiO₂ был ниже на 15-25% (при полной конверсии глицерина), по сравнению с катализаторами на основе биметаллических частиц Au-Pt (Таблица 4).

Таблица 4. Получение молочной кислоты окислением глицерина на гетерогенных катализаторах.

| <p style="text-align: center;"> <chem>OCC(O)CO</chem> $\xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{p O}_2, t^\circ, \text{кат.}}$ <chem>CC(O)C(=O)O</chem> + <chem>OCC(O)C(=O)O</chem> глицерин (пропан-1,2,3-триол) молочная кислота (LA) (2-гидроксипропановая кислота) глицериновая кислота (GlycerA) (2,3-дигидроксипропановая кислота) </p> | | | | | | | | |
|--|---------------------------------------|---|--|--|----------------------------|---|---|----------|
| Катализатор Au/Me | Состав, % масс | Метод приготовления | Характеристика биметаллических наночастиц | Условия реакции | Конверсия субстрата (X), % | Селективность по целевому продукту (S), % | Побочные продукты (S, %) | Источник |
| Au/Pt/TiO ₂ | Au:0.25; 0.50 Pt: 0.75; 0.50 | Коллоидный метод-иммобилизация золей Прекурсоры: HAuCl ₄ H ₂ PtCl ₆ Восстановитель: NaBH ₄ | ПЭМ: d 1,8-2,7нм | t 90°C p(O ₂) 0.1МПа NaOH:суб 4 Суб:мет. не указано | 30 (100) | Молочная к-та 86 | Глицериновая к-та (11) | 176 |
| Au/Pt/CeO ₂ | Au: 0.4 Pt: 0.3 | Коллоидный метод-иммобилизация золей Прекурсоры: HAuCl ₄ ·3H ₂ O K ₂ PtCl ₄ Стабилизатор:PVA Восстановитель: NaBH ₄ ; H ₂ | ПЭМ: d 3,9 нм РФЭС: Au ⁰ (48%); Pt ⁰ (24%) | t 100°C p(O ₂) 0.5МПа 30 мин NaOH:суб 4 Суб:мет. 680 | 99 | Молочная к-та 80 | Глицериновая к-та (10) Гликолевая к-та (4) | 177 |
| Au/CeO ₂ | Au: 1; 3; 5 | Нанесение золота осаждением мочевиной из HAuCl ₄ Восстановитель: глицерин | РФА: d 3-8 нм | t 90°C воздух 0,1 МПа 0,15 л/мин NaOH:суб 4 | 98-99 | Молочная к-та 75-83 | Глицериновая к-та (16-20) | 178 |

| | | | | | | | | |
|---------------------------------------|--------------------|--|---------------------------------------|---|---|--|--|-----|
| Pt-NiO _x /TiO ₂ | Pt: 1 Ni: 1 | Пропитка в избытке раствора прекурсоров H ₂ PtCl ₆ и Ni(NO ₃) ₃ •6 H ₂ O с последующим восстановлением NaBH ₄ | ПЭМ: 2-3 нм РФЭС: Pt ^{δ-} | t 90°C p(O ₂) 0.1 МПа 4 ч NaOH:cyб 4 Cyб:Pt=1000 | 99 | Молочная к-та 63 | Глицериновая к-та (9) | 179 |
| Au/Pd/TiO ₂ | Au: 1 Pd: 1 | Пропитка Прекурсоры: H ₂ AuCl ₄ H ₂ PdCl ₄ Прокаливание 400°C 3 ч | ПЭМ: 5-6 нм | t 160°C p(O ₂) 1 МПа 2 ч Cyб:AlCl ₃ 50 Cyб:мет. 2500 | 30 | Молочная к-та 59 | CO ₂ (13) | 180 |
| Pt/Sn-MFI Pt/TiO ₂ | Pt: 1.5 Sn: 0.6 | Нанесение платины методом пропитки с последующим восстановлением EtOH Прекурсоры: H ₂ PtCl ₆ •6H ₂ O | ПЭМ: d 4-9 нм d ср 7 нм | t 100°C p(O ₂) 0.62 МПа 24 ч NaOH:cyб 0 Cyб:Pt. 350 | Pt/Sn-MFI 90 Pt/TiO₂ 93 | Молочная к-та Pt/Sn-MFI 80 Pt/TiO ₂ 0 | Pt/Sn-MFI Глицериновая к-та (8) Метилглиоксаль (4) Pt/TiO₂ Глицериновая к-та (55) Глицериновый альдегид (19) Тартроновая к-та (8) | 181 |

Механизм окислительного превращения глицерина в молочную кислоту

Как следует из приведенной ниже схемы (Схема 11) [176-178], окисление глицерина может протекать по двум параллельным маршрутам через образование глицеринового альдегида **2** (таутомерного с дигидроксиацетоном **2a**), что является лимитирующей стадией реакции. Если это так, то ключевой проблемой получения молочной кислоты из глицерина в окислительной среде является подбор катализаторов, обладающих высокой активностью в окислительном дегидрировании глицерина до глицеральдегида **2**, но при этом малоактивных в окислении альдегида **2** до глицериновой кислоты **6** и дальнейших реакциях более глубокого окисления с образованием тартроновой кислоты **7**, гликолевой кислоты **8** и муравьиной кислоты **9**. Другими словами, требуемые катализаторы должны обладать такими свойствами, чтобы стадия дегидратации глицеральдегида **2** до пирувальдегида **3** протекала с большей скоростью, чем стадии окисления, приводящие к образованию соединений **6-9**.

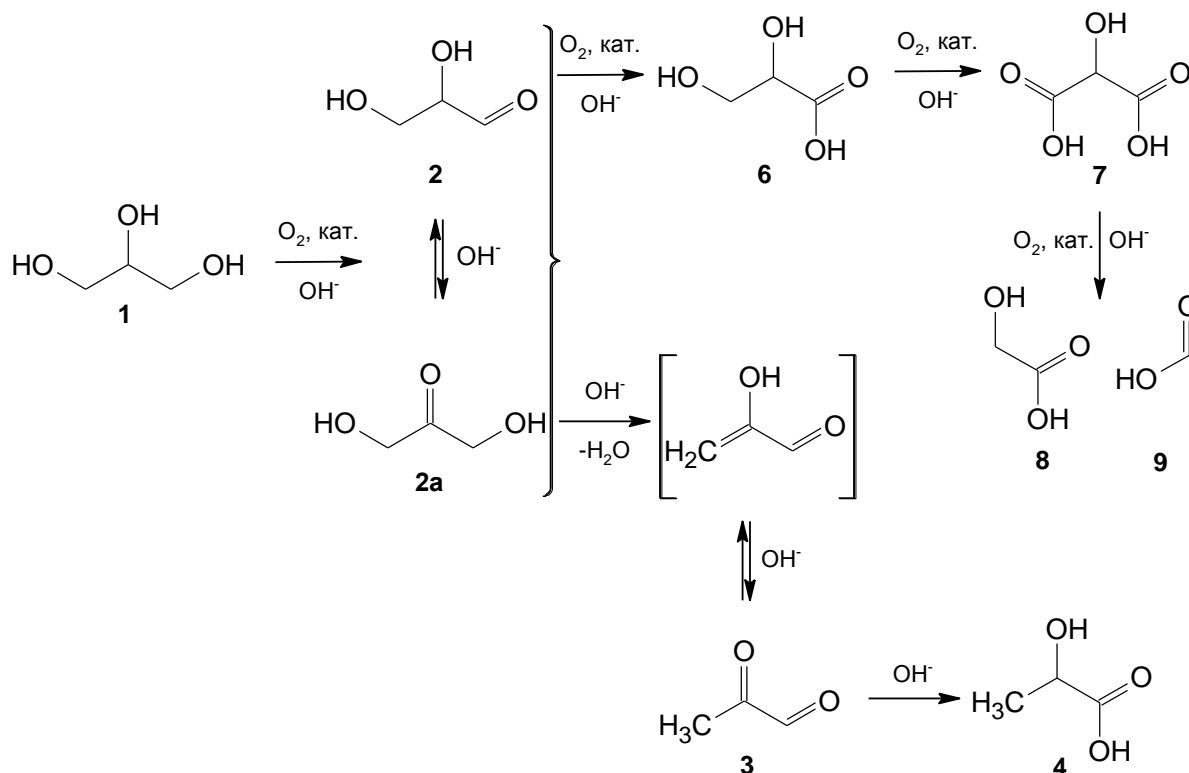


Схема 11. Схема окислительного превращения глицерина в молочную кислоту в щелочной среде [176-178].

Окисление глицерина в молочную кислоту без использования щелочи

С целью увеличения скорости дегидратации глицеральдегида реакцию окисления глицерина авторы ^[180] проводили в присутствии кислоты Льюиса AlCl_3 , используя катализаторы Au/Pd/TiO_2 , приготовленные методом пропитки, в которых размер биметаллических частиц составлял 5-6 нм. Проводя реакцию в сравнительно жестких условиях (160°C , $p(\text{O}_2)=1$ МПа, ГЛ: $\text{AlCl}_3 = 50$, 2 часа), авторам удалось достичь селективность по молочной кислоте 59% при конверсии глицерина 30%, причем основным побочным продуктом являлся диоксид углерода.

Более интересные результаты были получены при окислении глицерина без использования щелочи на платиновом катализаторе с цеолитной подложкой, модифицированной ионами олова Sn^{2+} для увеличения Льюисовской кислотности носителя ^[181]. Исходя из представленных результатов, молочная кислота образовывалась с селективностью 80%, при конверсии глицерина 90% (100°C , $p(\text{O}_2)=0,6$ МПа, 24 часа). Однако эти результаты противоречат данным работы ^[146], которые были получены для катализатора Au/Pt/H -модернит. В схожих условиях проведения реакции и при участии Льюисовских кислотных центров носителя происходило образование только глицериновой кислоты, тогда как в работе ^[181] образование глицериновой кислоты как основного продукта отмечается для катализатора Pt/TiO_2 , в котором носитель обладал сравнительно низкой Льюисовской кислотностью.

Авторы работ ^[180-181] полагают, что в отсутствие щелочи и при использовании кислот Льюиса превращение глицерина в глицеральдегид **2** (таутомерного с дигидроксиацетоном **2a**) протекает в присутствии кислорода на металлических наночастицах. Вместе с тем высказывается предположение, что стадии дегидратации глицеральдегида **2** в пирувальдегид **3** и превращения последнего в молочную кислоту также катализируются кислотой Льюиса (Схема 11).

Селективное окисление глицерина в молочную кислоту является важной практической задачей как для современного гетерогенного катализа, так и для тонкого органического синтеза, ее решение позволит получать сравнительно простым способом ценный продукт из отходов производства биотоплива ^[55]. Однако, исходя из имеющихся на сегодняшний день опубликованных данных, можно заключить, что этот процесс окислительного превращения глицерина в молочную кислоту на гетерогенных катализаторах еще недостаточно изучен.

Согласно немногочисленным публикациям, посвященным изучению процесса окислительного превращения глицерина в молочную кислоту, наиболее перспективными катализаторами для этого процесса являются системы на основе биметаллических частиц Au-Pt , нанесенных на активные легковосстанавливаемые оксиды с умеренной кислотностью. При

этом не наблюдалось влияния размера биметаллических частиц на каталитическую активность золотосодержащих катализаторов.

Следует отметить, что при проведении реакции в присутствии щелочи снижение парциального давления кислорода в газовой фазе способствует более селективному образованию молочной кислоты, тогда как при использовании кислот Льюиса для получения высоких показателей по молочной кислоте требуются повышенные температура и давление кислорода, а также необходимо увеличивать время реакции.

Сопоставление литературных данных, посвященных получению глицериновой и молочной кислот окислением глицерина в присутствии щелочи (Таблицы 3-4), показывает, что в этих процессах используются практически одни и те же каталитические системы, в частности Au/C, Au/TiO₂, Pt/TiO₂, Au/Pt/TiO₂, Au/Pd/TiO₂, а также схожие условия реакций. Однако до 2010 года не было ни одной публикации, где сообщалось бы о получении молочной кислоты, даже в следовых количествах, селективным окислением глицерина. Таким образом, все еще остаются открытыми вопросы, связанные с разработкой катализаторов окисления глицерина в молочную кислоту, поиском оптимальных условий процесса и механизмом реакции.

2.2.4. Получение молочной кислоты селективным окислением 1,2-пропандиола

1,2-Пропандиол является ближайшим родственными соединением глицерина, селективное окисление которого рассматривается как более простой способ получения молочной кислоты, чем селективное окисление глицерина. При использовании 1,2-пропандиола в качестве исходного субстрата для получения молочной кислоты реакция может протекать без использования щелочи, либо при пониженной концентрации ее в реакционной смеси.

В литературе имеется ряд примеров синтеза молочной кислоты из 1,2-пропандиола на гетерогенных катализаторах, содержащих преимущественно нанесенные наночастицы платины и палладия. Несмотря на высокие скорости реакций окисления на платиновых и палладиевых катализаторах ^[151], их эффективность ограничена, как было отмечено выше, необратимой адсорбцией продуктов окисления и, вследствие этого, блокировкой активных центров катализатора, а также падением исходной активности в результате переокисления ^[182]. Пинкстом (H. Pinxt) и др. ^[183] была предпринята попытка решить эту проблему допированием катализатора Pt/C вторым металлом (Pb, Bi, и Sn). Однако полученные биметаллические системы оказались малоэффективными в окислении 1,2-пропандиола, максимальный выход молочной кислоты не превышал 37%. Использование биметаллических катализаторов на основе палладия Pd/Me/C (Me

= Pb, Bi, Te) приводило к неселективному окислению первичной и вторичной гидроксильных групп 1,2-пропандиола с образованием сложной смеси продуктов реакции ^[184].

2.2.4.1. Монометаллические золотосодержащие катализаторы окисления 1,2-пропандиола в щелочной среде

Из анализа литературных данных вытекает, что высокую активность и селективность в окислении первичной гидроксильной группы 1,2-пропандиола проявляют в основном катализаторы на основе наночастиц золота. Уже в первых работах, посвященных окислению полиолов на монометаллических золотых катализаторах и выполненных группой Прати и Росси (L. Prati, M. Rossi) ^[185-187], было показано, что наночастицы золота, нанесенные на углеродный носитель методом иммобилизации золь, проявляют более высокую активность и селективность в окислении 1,2-пропандиола в молочную кислоту, а также фенил-1,2-этандиола в 2-гидрокси-3-фенилпропановую кислоту, чем катализаторы на основе платины и палладия: Pt/C и Pd/C. При этом отмечается, что окисление диолов на золотых катализаторах является структурно-чувствительной реакцией, а также зависит от типа и свойств используемого носителя ^[188]. Увеличение размеров частиц золота, нанесенных на углеродные носители, до 7-8 нм приводит к увеличению активности катализатора в окислении этиленгликоля, так как наночастицы золота малых размеров внедряются в поры углеродного носителя и оказываются недоступными для реагентов. Напротив, для золотых катализаторов, нанесенных на оксидные подложки, увеличение активности наблюдается при уменьшении размеров наночастиц золота менее 4 нм. Кроме того, использование оксидных подложек позволяет увеличить селективность образования молочной кислоты ^[123]. Так, например, монометаллический катализатор Au/TiO₂ проявляет довольно высокую активность даже в получении метилового эфира молочной кислоты при замене водного раствора 1,2-пропандиола на его метанольный раствор ^[189].

2.2.4.2. Биметаллические золотосодержащие катализаторы окисления 1,2-пропандиола в щелочной среде

Большим преимуществом использования золотых катализаторов является их стойкость к дезактивации и переокислению. Это особенно важно при аэробном окислении 1,2-пропандиола, поскольку для увеличения скорости реакции требуются более высокое давление кислорода и более высокие температуры, чем при окислении глицерина, вследствие сравнительно низкой реакционной способности 1,2-пропандиола ^[123, 122, 188, 190]. С этой точки зрения становится очевидным, что сочетание, с одной стороны, высокой активности металлов платиновой группы,

а, с другой стороны, высокой активности, селективности и стабильности наночастиц золота открывает путь к получению более эффективных катализаторов селективного окисления диолов и глицерина. Поэтому неудивительно, что синтез биметаллических частиц на основе комбинаций золота и платины или золота и палладия привлекает все больший интерес исследователей, занимающихся каталитическим окислением спиртов.

В Таблице 5 приведены основные результаты исследований биметаллических золотосодержащих катализаторов в окислении 1,2-пропандиола [123, 145, 189, 191-194].

Таблица 5. Получение молочной кислоты окислением 1,2-пропандиола на биметаллических золотосодержащих катализаторах.

| <p style="text-align: center;"> $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{OH}^-/\text{нейтр. среда}]{\text{pO}_2, t^\circ, \text{кат.}}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH} + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH} + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{OH}$ </p> <p style="text-align: center;"> 1,2-пропандиол молочная кислота (LA) пировиноградная кислота (PyA) гидроксиацетон (HA) (2-гидроксипропановая кислота) (2-оксопропановая кислота) (1-гидроксипропан-2-он) </p> | | | | | | | | |
|---|-----------------|---|---|--|--|---|--------------------------|----------|
| Катализатор Au/Me | Состав, % масс. | Метод приготовления | Характеристика биметаллических наночастиц | Условия реакции | Конверсия субстрата (X), % | Селективность по целевому продукту (S), % | Побочные продукты (S), % | Источник |
| Au/C Au/CeO ₂ | Au: 1 | Коллоидный метод-иммобилизация золь Прекурсоры: HAuCl ₄ ·3H ₂ O Стабилизатор: Тетраakis(гидроксимэтил)фосфоний хлорид | ПЭМ: 2-5 нм | t 80°C p(O ₂) 0.1 МПа 5 ч pH 12 Суб:Мет. 500 | Au/C 100 (2 ч) Au/CeO₂ 100 (5 ч) | Молочная к-та Au/C 54 Au/CeO₂ 64 | Не указано | 123 |
| Au/TiO ₂ | Au: 1 | Нанесение осаждением | ПЭМ: d ср = 3,5 нм | t 100°C p(O ₂) 0.5 МПа Растворитель : CH ₃ OH 1-21 ч NaOCH ₃ :суб 0,1 Суб:Мет. 56 | 87 | Метиллактат 38 | Гидроксиацетон (45) | 189 |

| | | | | | | | | |
|--|--|---|---|---|--|--|---|------------|
| <p>Au/C Pd/C Au/TiO₂ Pd/TiO₂ Au-Pd/C Au-Pd/TiO₂</p> | <p>Au: 0.5, 1, 2.5, 5 Pd: 0.5, 1, 2.5, 5</p> | <p>1. Пропитка (1) 2. Коллоидный метод-иммобилизация зелей (2) Прекурсоры: HAuCl₄·3H₂O PdCl₂ Стабилизатор: (2) ПВС Восстановитель: (1) Прокаливание 400°C 4 ч (2) NaBH₄ (NaBH₄:Au 5)</p> | <p>ПЭМ: (1) 2-14 нм (2) 4-7 нм РФЭС (1) Pd²⁺ (2) Pd⁰</p> | <p>t 60°C p(O₂) 1 МПа 4 ч NaOH:cyб 2 Cyб:Мет. (1) 500 (2) 2000</p> | <p>1Au/C (1) 16; (2) 31 1Pd/C (1) 11; (2) 3 5%AuPd/C (1) 32 1%AuPd/C (2) 53 Au/TiO₂ (1) 15; (2) 58 Pd/TiO₂ (1) 6; (2) 7 5%AuPd/TiO₂ (1) 91 1%AuPd/TiO₂ (2) 94</p> | <p>Молочная к-та 1Au/C (1) 74; (2) (92) 1Pd/C (1) 78; (2) (97) 5%AuPd/C (1) 96 1%AuPd/C (2) 99 Au/TiO₂ (1) 81; (2) 96 Pd/TiO₂ (1) 100; (2) 99 5%AuPd/TiO₂ (1) 96 1%AuPd/TiO₂ (2) 96</p> | <p>Уксусная к-та (1-20) Муравьиная к-та (0-3)</p> | <p>191</p> |
| <p>Au-Pt/C</p> | <p>(Au+Pt): 1</p> | <p>Коллоидный метод-иммобилизация зелей Прекурсоры: HAuCl₄·3H₂O K₂PtCl₆ Стабилизатор: ПВС Восстановитель: NaBH₄ (NaBH₄:Au 5)</p> | <p>Нет данных</p> | <p>t 40°C p(O₂) 0,3 МПа 4 ч NaOH:cyб 1-2 Cyб:Мет. 1000</p> | <p>97</p> | <p>Молочная к-та 88</p> | <p>Уксусная к-та (11) Муравьиная к-та (1)</p> | <p>192</p> |

| | | | | | | | | |
|--|---|---|--|---|--|--|--|-----|
| Au-Pt/C | (Au+Pt) 1 Au:0.05-0.95 Pt:0.05-0.95 | Коллоидный метод-иммобилизация золей Прекурсоры: HAuCl ₄ ·3H ₂ O PdCl ₂ Стабилизатор: ПВС Восстановитель: NaBH ₄ (NaBH ₄ :Au 5) | ПЭМ: 2.1 нм РФЭС: Au ⁰ ; Pt ⁰ ; Pt ²⁺ | t 60°C p(O ₂) 0,3 МПа 4 ч NaOH:суб 2 Суб:Мет. (1) 2000 (2) 4000 | 0.5Pd/0.5Pt 33 0.5Au/0.5Pd 61 (2) 0.5Au/0.5Pt 50 (2) 0.25Au/0.75Pt 95 (1) | Молочная к-та 0.5Pd/0.5Pt 94 0.5Au/0.5Pd 87 0.5Au/0.5Pt 92 0.25Au/0.75Pt 96 | Уксусная к-та (4-32) Муравьиная к-та (0-6) | 193 |
| Au-Pt/C Au-Pt/TiO ₂ Au-Pt/MgO | Au: 0.25; 0.5 Pt: 0.5; 0.75 | Коллоидный метод-иммобилизация золей Прекурсоры: HAuCl ₄ ·3H ₂ O PdCl ₂ Стабилизатор: ПВС Восстановитель: NaBH ₄ (NaBH ₄ :Au 5) | Нет данных | t 40-115°C p(O ₂) 0,3-1 МПа 4 -24 ч NaOH:суб 0 Суб:Мет. (1) 2000 (2) 4000 | Au-Pt/TiO₂ 0 (2) Au-Pt/MgO 40 (2) Au-Pt/C 4 (2) 83 (1, 115°C, 0.3 МПа) | Молочная к-та Au-Pt/TiO₂ 0 (2) Au-Pt/MgO 32 (2) Au-Pt/C 40 (2) 44 (1, 115°C, 0.3 МПа) | Гидроксиацетон (25-60) Уксусная к-та (0-29) Пировиноградная к-та (0-2) | 194 |

| | | | | | | | | |
|----------|---|---|-------------|--|----|-------------------------|--|-----|
| Au-Pt/HT | Au+Pt 4 Au: 0,8; 1,6; 2,4; 3,2 Pt: 0,8; 1,6; 2,4; 3,2 | Коллоидный метод- иммобилизация золей Прекурсоры: HAuCl ₄ ·3H ₂ O H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O Стабилизатор, восстановитель: крахмал, NaOH | ПЭМ: 2-5 нм | t 25°C атм. давл O ₂ 10 мл/мин 6 ч NaOH:суб 0 Суб:мет. 287 | 39 | Молочная к-та 74 | Уксусная к-та (15) Пировиноградн ая к-та (3) | 145 |
|----------|---|---|-------------|--|----|-------------------------|--|-----|

Как видно из приведенных данных, биметаллические золото-палладиевые системы позволяют получать молочную кислоту из 1,2-пропандиола с почти 100% селективностью при практически полной конверсии субстрата ^[191]. При этом катализаторы, полученные методом иммобилизации зелей, проявляют бóльшую активность, чем образцы, приготовленные методом пропитки. По мнению авторов, это объясняется, в первую очередь, электронным состоянием металлов в катализаторе. Присутствие катионов Pd²⁺ в активной фазе, обнаруженных методом РФЭС, обуславливает низкую активность образцов, полученных пропиткой носителя прекурсорами металлов. Замена палладия на платину в биметаллических золотосодержащих катализаторах, полученных методом иммобилизации зелей, может приводить к увеличению селективности образования молочной кислоты на катализаторах Au-Pt/C ^[192, 193]. Подбирая оптимальный состав катализатора на основе системы Au-Pt/C, удалось получить практически полную конверсию 1,2-пропандиола при селективности по молочной кислоте 96%, причем в сравнительно мягких условиях проведения реакции (60°C, p (O₂) 0,3 МПа, 1,2-ПД:металл = 2000, NaOH:1,2-ПД = 2) ^[193]. В то же время использование активных оксидных носителей, таких как TiO₂, позволяет существенно повысить конверсию 1,2-пропандиола, по сравнению с катализаторами, нанесенными на углеродный носитель ^[123, 191].

Механизм окисления 1,2-пропандиола в щелочной среде на золотосодержащих катализаторах

На основании данных о механизме окисления 1,2-пропандиола в щелочной среде, предложенных в работах ^[191-194], можно представить следующую схему реакции (Схема 12). Основными побочными продуктами окисления 1,2-пропандиола в щелочной среде являются уксусная и муравьиная кислоты. При использовании спиртового раствора глицерина, помимо сложных эфиров соответствующих кислот, также наблюдается образование гидроксиацетона, причем в сопоставимых количествах с молочной кислотой. Однако с увеличением времени реакции выход гидроксиацетона падает с одновременным увеличением выхода эфиров молочной и пировиноградной кислот ^[189].

Согласно приведенной схеме, образование молочной кислоты **3** происходит непосредственно через окисление первичной гидроксильной группы с образованием в качестве интермедиата лактальдегида (2-гидроксипропаналь) **2**, таутомерного гидроксиацетону **2a**. Однако из-за высокой реакционной способности лактальдегида **2** его не удастся обнаружить в продуктах реакции ^[194]. Окисление гидроксиацетона **2a** приводит, в свою очередь, к образованию пирувальдегида **4**, который в щелочной среде превращается в молочную кислоту по внутримолекулярной реакции Канниццаро, что было подтверждено экспериментально при использовании в качестве субстрата пирувальдегида ^[194]. Окисление пирувальдегида **4** в

присутствии катализатора ведет к образованию пировиноградной кислоты **5** и побочного продукта – уксусной кислоты **6**, образующейся в результате расщепления С-С связи. Следует отметить, что окисление молочной кислоты с образованием пировиноградной кислоты не наблюдалось ни на Au-Pt, ни на Au-Pd системах, что подтверждает факт низкой активности данных катализаторов в окислении вторичной гидроксильной группы и высокой хемоселективности окисления терминальной ОН-группы в присутствии щелочи [189, 194].

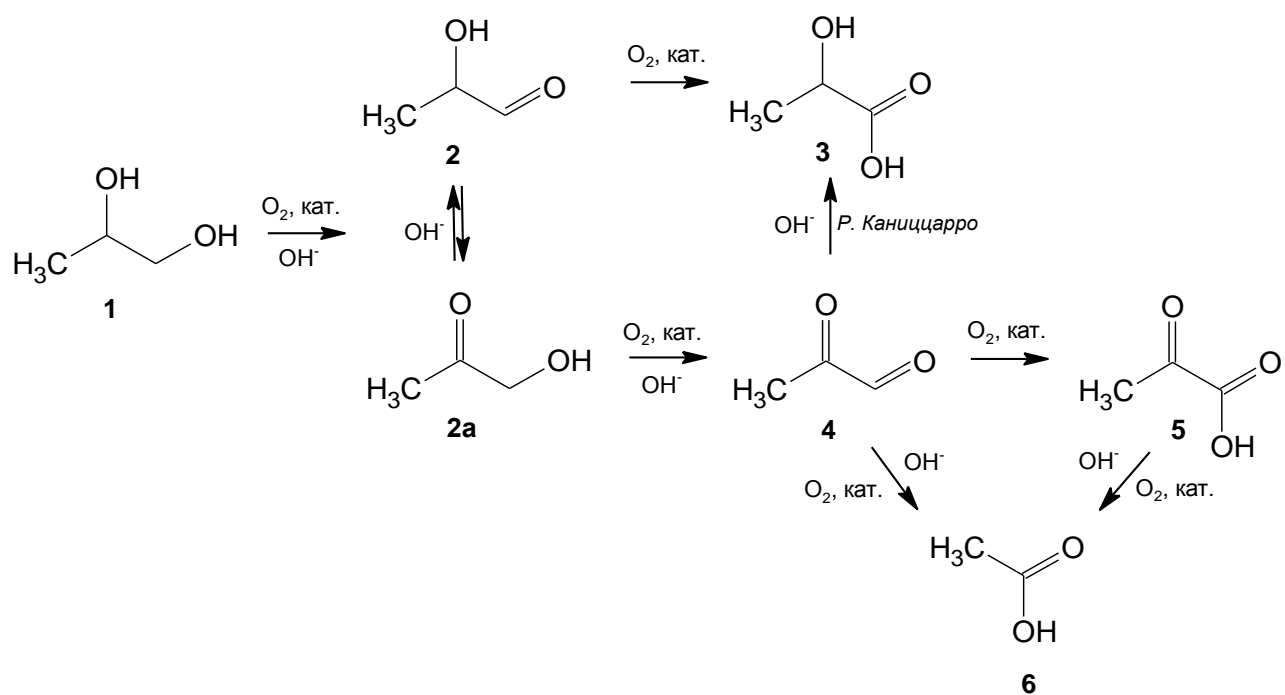


Схема 12. Превращение 1,2-пропандиола в молочную кислоту

Окисление 1,2-пропандиола в молочную кислоту на биметаллических золотосодержащих катализаторах в отсутствие щелочи

В работах [145, 194] показана возможность окисления 1,2-пропандиола в молочную кислоту без использования щелочи, только за счет селективного окисления первичной гидроксильной группы. Для окисления 1,2-пропандиола в отсутствие щелочной среды требуются и более высокие температуры, и давление кислорода, как это показано на примере катализаторов Au-Pt/C, полученных золь методом. Конверсия 1,2-пропандиола достигала 83% при температуре 115°C, однако селективность образования молочной кислоты была относительно невысокой и составляла 44% [194]. При этом основным побочным продуктом являлся гидроксиацетон, который получался вместе с молочной кислотой в сопоставимых количествах. Причина потери хемоселективности окисления 1,2-пропандиола при проведении реакции в отсутствие щелочи авторами [194] практически не обсуждается. Согласно данным [189, 194], увеличение давления кислорода способствует повышению конверсии 1,2-пропандиола, но при этом выход молочной

кислоты снижается. Вместе с тем снижается и выход гидроксиацетона, но с более высокими выходами образуются продукты расщепления С-С связи.

В то же время использование для Au-Pt катализаторов основных носителей, таких как MgO и гидротальцит (НТ), позволяет проводить реакцию в более мягких условиях (25-40°C, р (O₂) 0.1-0.3 МПа) [145, 194]. При этом конверсия 1,2-пропандиола составляет 40%. Наибольшая селективность образования молочной кислоты была получена на Au-Pt катализаторах, нанесенных на гидротальцит, и составляла около 70%. В этом случае побочными продуктами были гидроксиацетон, пировиноградная и уксусная кислоты [145].

Дезактивация Au/Pt катализаторов в окислении 1,2-пропандиола

В работе Агостино (С. D'Agostino) и др. [192] было обнаружено, что при окислении 1,2-пропандиола в отсутствие щелочи или при эквимолярном соотношении щелочь:1,2-ПД с увеличением числа повторных экспериментов активность Au-Pt катализаторов заметно падает, особенно сильно это проявлялось для биметаллических систем, нанесенных на углеродный носитель. Напротив, при концентрации щелочи в реакционной смеси, превышающей стехиометрическое соотношение щелочь:субстрат, дезактивация катализатора наблюдалась в меньшей степени [192]. В работах [193, 194] отмечается, что увеличение содержания щелочи в реакционной смеси повышает степень превращения субстрата, и зависимость носит экстремальный характер с максимумом конверсии 1,2-пропандиола при эквимолярном соотношении щелочь:субстрат.

С помощью градиентного ядерного магнитного резонанса (pulse-field gradient nuclear magnetic resonance PFG-NMR) было установлено, что дезактивация Au-Pt катализатора вызвана, главным образом, сильной адсорбцией промежуточных продуктов на активных центрах катализатора [129, 195], что приводит к блокированию поверхности катализатора продуктами полимеризации и поликонденсации. В случае использования пористых носителей отложение продуктов полимеризации и поликонденсации приводит также к закупорке микропор [192]. Однако следует отметить, что возможность образования таких продуктов, обуславливающих дезактивацию катализаторов, никак не учитывалась при расчете углеродного баланса в более ранних работах, посвященных окислению диолов и глицерина.

На основании имеющихся литературных данных можно сделать вывод, что биметаллические золото-платиновые катализаторы, нанесенные на активные оксидные носители, являются наиболее эффективными системами селективного окисления 1,2-пропандиола в молочную кислоту. В то же время большинство работ выполнено с использованием

катализаторов, нанесенных на углеродные подложки. Обнаруженная многими авторами высокая активность и селективность Au-Pt катализаторов в окислении 1,2-пропандиола хорошо согласуется с данными по окислению глицерина как в глицериновую, так и в молочную кислоты. Следует также отметить тот факт, что селективное окисление 1,2-пропандиола может протекать на Au-Pt катализаторах, нанесенных на углеродные носители и TiO₂, без использования щелочи, но в относительно жестких условиях. Однако проведение реакции в щелочной среде позволяет в некоторой мере избежать дезактивации катализатора, связанной с сильной адсорбцией на его поверхности промежуточных продуктов реакции.

2.2.5. Механизмы окисления спиртов на золотосодержащих катализаторах

Вполне очевидно, что понимание механизма химических процессов, протекающих в условиях катализа, играет большую роль в создании активных и селективных катализаторов той или иной каталитической реакции. Выше были рассмотрены возможные маршруты протекания реакций окисления спиртов на золотосодержащих катализаторах. Данная глава посвящена обобщению имеющихся данных о механизме окисления одно- и многоатомных спиртов на примере селективного окисления этанола и глицерина в соответствующие карбонильные и карбоксильные соединения.

2.2.5.1. Газофазное селективное окисление этанола

Как было отмечено выше, селективное окисление этанола в газовой фазе приводит к образованию ацетальдегида как основного продукта реакции. Проведенные в разных работах исследования механизма превращения этанола в ацетальдегид в присутствии O₂ (селективное окисление или окислительное дегидрирование этанола) методами ИК-спектроскопии [93, 196], термопрограммируемой десорбции (ТПД) [197-199], а также расчетными методами [200, 201] дают основания предполагать, что первой стадией реакции является адсорбция этанола на поверхности наночастицы золота, сопровождающаяся отрывом α -H атома от гидроксильной группы с образованием этоксидной частицы (Рисунок 2). Второй стадией окисления этанола полагают отрыв β -H атома от CH₂-группы, приводящий к образованию ацетальдегида, после чего происходит десорбция воды и ацетальдегида с поверхности катализатора (Рисунок 2). На основании полученных экспериментальных данных и расчетных значений энергий активации этих стадий, был сделан вывод, что лимитирующей стадией реакции окисления этанола является именно отрыв β -H атома от CH₂-группы.

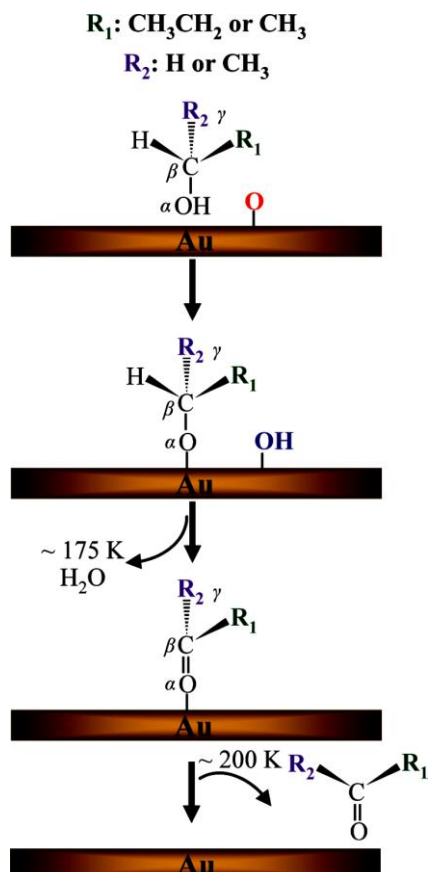


Рисунок 2. Механизм окисления этанола на золотосодержащих катализаторах, приведенный в обзоре [199].

Как полагают авторы [198, 199], отрыв α -H атома происходит за счет взаимодействия этанола с кислородом, адсорбированным на поверхности наночастицы Au в виде атомарного O, или с ионом O^- .

М. Харута (M. Haruta) с соавторами [90] считают, что диссоциативная адсорбция кислорода может проходить на низкокоординированных атомах частиц золота. В то же время, высказывается предположение [202], что диссоциация O_2 протекает на кислородных вакансиях активного оксидного носителя, в кристаллической решетке которого находятся подвижные атомы кислорода, после чего происходит переход атомарного O на наночастицы Au. По мнению авторов [90], кислород облегчает прохождение лимитирующей стадии отрыва β -H атома от CH_2 -группы, а отрыв α -H атома, т. е. образование этокси-частицы, происходит при взаимодействии молекулы этанола с гидроксильными группами или катионами металлов основных или кислотных оксидных носителей, а также с носителями, являющимися полупроводниками n-типа (Рисунок 3).

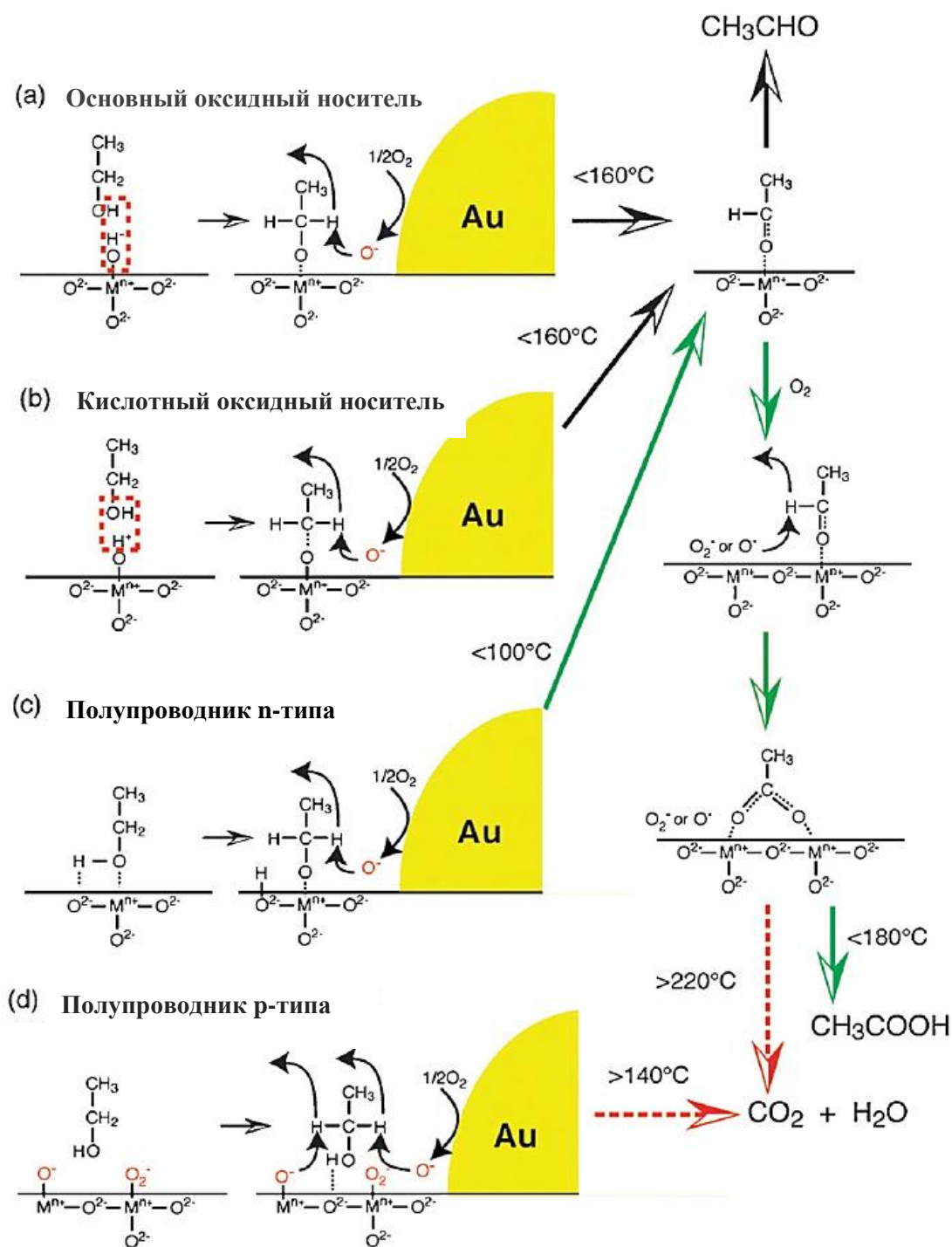


Рисунок 3. Окисление этанола на наночастицах золота, нанесенных на различные оксидные подложки [89].

Необходимо отметить, что до сих пор остается неясным, что представляет собой активированный кислород в реакциях газофазного окисления спиртов. В работах [89, 102] предполагается, что происходит молекулярная адсорбция кислорода на поверхности наночастиц Au с переносом заряда и образованием поверхностных ионов O_2^- , тогда как молекула спирта адсорбируется на границе контакта Au-носитель или вблизи наночастиц Au. Кроме того,

активированный кислород может находиться в виде анион-радикалов $O^{\cdot-}$ или $O_2^{\cdot-}$, адсорбированных на поверхности золотого катализатора, в частности, нанесенных на полупроводниковые оксидные носители, например, TiO_2 [203]. В присутствии O_2 и адсорбированных молекул H_2 или H_2O могут образовываться поверхностные гидроксид-ионы или гидроксильные радикалы OH^{\cdot} , что, однако, ведет к образованию соответствующей кислоты и более вероятно для жидкофазных процессов окисления спиртов при использовании воды в качестве растворителя [204].

При увеличении соотношения $O_2:EtOH$ в реакционной смеси в продуктах реакции, помимо ацетальдегида, обнаруживаются уксусная кислота, а также CO и CO_2 , образующиеся в результате глубокого окисления этанола, сопровождающегося разрывом $C-C$ связей [198]. В частности, такой характер превращений наблюдается для золотых катализаторов, нанесенных на оксидные носители, являющиеся полупроводниками p -типа и характеризующиеся избытком поверхностных частиц $O_2^{\cdot-}$ и $O^{\cdot-}$ (Рисунок 3) [89, 90].

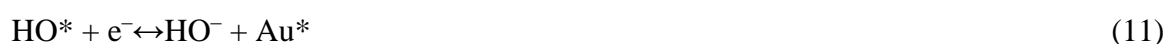
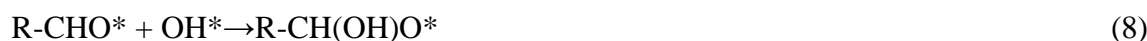
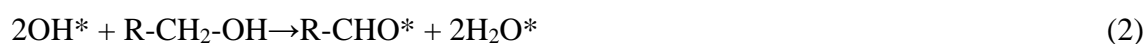
2.2.5.2. Жидкофазное окисление глицерина

В отличие от одноатомных первичных спиртов, механизм окисления многоатомных спиртов на золотых катализаторах, в частности, глицерина, включает большее количество стадий и детально не изучался. Как было отмечено выше, при рассмотрении окисления глицерина предлагается лишь общая схема возможных превращений. Тем не менее, как и для простых одноатомных спиртов, механизм окисления глицерина на наночастицах золота включает две основные стадии: отрыв α -H атома от терминальной гидроксильной группы (преимущественно) с образованием алкоксидной частицы, а затем отрыв β -H атома от CH_2 -группы с образованием глицеральдегида, что и является лимитирующей стадией реакции окисления глицерина до глицериновой или молочной кислот.

Выше отмечалось, что окисление водного раствора глицерина до глицериновой или молочной кислот на платиновых, палладиевых и, особенно, золотых катализаторах с высокими скоростями протекает только в щелочной среде. Поэтому важно рассмотреть влияние присутствия ионов OH^- в реакционной смеси на механизм окисления глицерина.

Авторы работ [134, 204, 205] полагают, в окислении глицерина участвует не молекулярный кислород, а исключительно адсорбированные на поверхности наночастиц золота гидроксид-ионы (Уравнения 1-11). По мнению авторов, ионы OH^- способствуют протеканию начальных стадий отрыва α - и β -H атомов с образованием промежуточного альдегида (Уравнение 2). Кроме того, методом меченых атомов было показано, что активация кислорода в жидкофазном окислении спиртов происходит через восстановление O_2 (Уравнения 3-5, 11). Последнее ведет к

образованию пероксид-ионов и пероксида водорода (Уравнения 3-4), который неоднократно обнаруживали в продуктах жидкофазного окисления спиртов на золотых катализаторах ^[128, 134]. Пероксид водорода далее распадается на две адсорбированные частицы OH^* (Уравнение 5), а их последующее взаимодействие с адсорбированной молекулой альдегида приводит к образованию кислоты (Уравнения 8-10). В работах ^[204, 206] отмечается, что при таком механизме жидкофазного окисления спирта происходит накопление заряда на активных центрах наночастиц золота, который, в свою очередь, переносится на адсорбированные частицы OH^* с регенерацией ионов OH^- , согласно уравнениям 3-5 и 11. Гидроксильные радикалы также могут получаться из H_2O_2 и далее участвовать в реакции на стадиях образования альдегида и карбоновой кислоты, но в этом случае реакция проходит в жидкости, а не на поверхности катализатора ^[134].



*-частица, адсорбированная на поверхности катализатора.

Следует отметить, что использование щелочной среды при окислении глицерина на золотых катализаторах способствует снижению энергии активации стадий образования глицеральдегида и затем глицериновой кислоты в 5-10 раз ^[204].

Однако, в представленном выше механизме жидкофазного окисления многоатомных спиртов не учитывается ряд факторов, в частности, тип и свойства используемого носителя, который может принимать непосредственное участие в каталитическом цикле. Также очевидно, что более сложный механизм следует ожидать при использовании биметаллических золотосодержащих катализаторов для окисления многоатомных спиртов, в частности, глицерина, до соответствующих кислот, однако работы по изучению механизма жидкофазного окисления многоатомных спиртов на биметаллических золотосодержащих катализаторах практически не встречаются.

2.3. Гидродегидроксилирование глицерина в 1,2-пропандиол

Глицерин представляет собой активный субстрат, который, благодаря наличию первичных и вторичной гидроксильных групп, может превращаться, в зависимости от применяемых катализаторов, в различные типы соединений: 1) при окислении глицерина - в карбонильные и карбоксильные соединения (это было рассмотрено выше); 2) при дегидратации глицерина - в соединение с ненасыщенными связями - акролеин; 3) при гидродегидроксилировании глицерина - в 1,2- или 1,3-пропандиолы^[207].

С точки зрения зеленой химии каталитическое дегидроксилирование глицерина является более привлекательным путем получения 1,2- и 1,3-пропандиолов из дешевого и доступного сырья^[45], по сравнению с существующими методами, связанными с превращением продуктов переработки легких нефтяных фракций, в частности, путем гидрирования пропиленоксида.

1,2-Пропандиол (пропиленгликоль) имеет широкий спектр применения: от растворителя и хладагента до крупнотоннажного использования в качестве пластификатора в полимерной промышленности и в производстве резин^[208].

Каталитическое превращение глицерина в 1,2-пропандиол с каждым годом все больше привлекает внимание исследователей. Среди предложенных для этого процесса каталитических систем наибольшей активностью обладают катализаторы, содержащие нанесенные наночастицы меди^[209-213], платины^[173, 214] и рутения^[215-217]. Вместе с тем, в работе^[173] было показано, что и малый размер нанесенных наночастиц Pt, Rh, Pd, Au, и наличие сильного взаимодействия между наночастицами и носителем ZnO приводят к повышению активности катализаторов в реакции гидродегидроксилирования глицерина. Аналогичный результат был получен для катализатора Ru/TiO₂^[218]. Однако в работах^[219, 214, 220] было установлено, что нанесенные катализаторы на основе наночастиц металлического Ru обладают более высокой активностью, чем катализаторы, содержащие другие металлы платиновой группы.

Использование биметаллических систем на основе наночастиц Ru, например, нанесенных Ru-Re катализаторов^[221, 222] или смешанных катализаторов Ru и Pt^[220] позволяет повысить селективность превращения глицерина и снизить долю реакций, протекающих с расщеплением C-C связи глицерина.

В механизме превращения глицерина в 1,2-пропандиол, предложенном авторами работ^[173, 214], в качестве промежуточной стадии рассматривается отщепление воды от молекулы глицерина с образованием гидроксиацетона, дальнейшее восстановление которого водородом приводит к 1,2-пропандиолу (Схема 13).

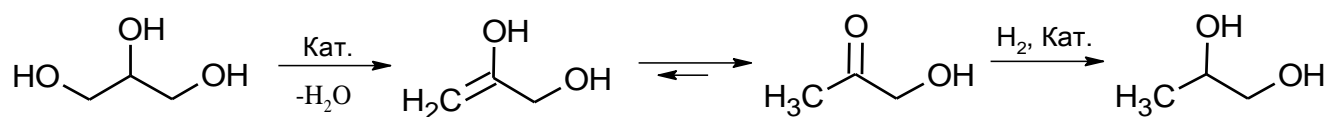


Схема 13. Превращение глицерина в 1,2-пропандиол.

Имеются данные, которые показывают, что использование кислотных носителей или добавок кислот, способствующих прохождению стадии дегидратации, позволяет увеличить как активность катализаторов ^[216, 223], так и их селективность по 1,2-пропандиолу ^[214, 219].

Следует отметить, что золотосодержащие катализаторы практически не были использованы в реакциях дегидроксилирования. Авторы работ ^[173; 167] отмечают низкую активность золотосодержащих катализаторов в дегидроксилировании глицерина, однако при этом отмечается полное отсутствие каталитической активности в гидрогенолизе глицерина.

Исходя из литературных данных, можно предположить, что биметаллические катализаторы, имеющие определенный состав и содержащие наночастицы золота и рутения, могут являться перспективными каталитическими системами, которые способны эффективно проводить селективное дегидроксилирование глицерина в 1,2-пропандиол.

2.4. Современные методы синтеза биметаллических золотосодержащих катализаторов

Как было рассмотрено выше, комбинация золота (Au) с другими переходными металлами (Me) позволяет создавать каталитические системы, превосходящие по своим свойствам соответствующие монометаллические катализаторы вследствие проявления синергетического эффекта взаимодействия Au-Me. Неудивительно, что в настоящее время, синтез биметаллических частиц, в том числе нанесенных на подложки биметаллических золотосодержащих катализаторов, является одним из важных направлений современного гетерогенного катализа и материаловедения [82].

Наличие двух видов атомов в биметаллической частице значительно расширяет спектр возможных структур, т. е. вероятность распределения атомов внутри биметаллической частицы одинаковой геометрии - гомотопности. Основные биметаллические структуры, предложенные Дж. Джелинеком (J. Jelinek) [81], показаны на рисунке 4, среди которых наиболее распространенными в гетерогенном катализе являются структуры типа «корка-ядро» (А) и сплавы (В). Очевидно, что в зависимости от структуры биметаллических частиц меняются их физико-химические свойства, а, следовательно, и их каталитическая активность. Кроме того, как и в случае монометаллических нанесенных катализаторов, для биметаллических систем также проявляется зависимость их каталитических свойств от размеров и формы нанесенных наночастиц, что особенно актуально для биметаллических золотосодержащих катализаторов [79].

Таким образом, подбор той или иной методики получения биметаллических частиц Au-Me позволяет управлять процессом формирования структуры наночастиц определенного размера. При этом следует учитывать особенности фазового равновесия конкретной бинарной системы Au-Me.

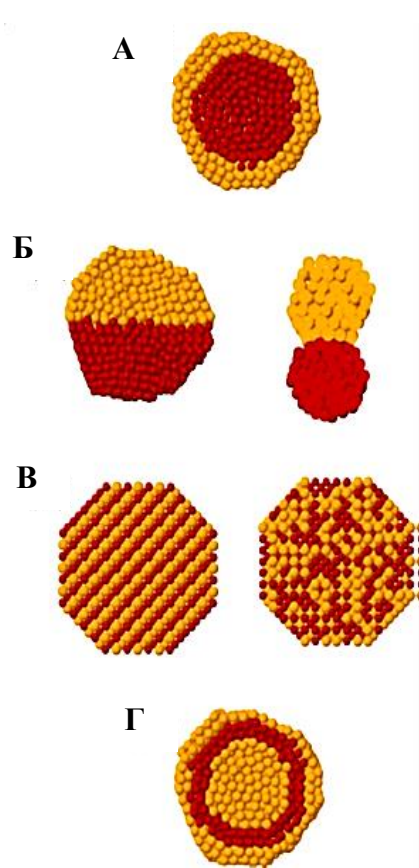


Рисунок 4. Схематическое представление структур биметаллических частиц: А-«корка-ядро» (core-shell); Б – двойные частицы; В-сплав; Г-трехслойная структура.

Основной проблемой получения биметаллических золотосодержащих наночастиц является создание контактного взаимодействия между двумя монометаллическими составляющими. Обычные методики последовательного осаждения металлов на носитель или пропитки носителя растворами прекурсоров металлов в данном случае непригодны, так как зачастую не позволяют получать только биметаллические частицы без образования сегрегированных монометаллических фаз [224]. На сегодняшний день существует всего несколько подходов направленного синтеза биметаллических частиц, два из которых рассмотрены ниже, это получение биметаллических золь с их последующей иммобилизацией на поверхности носителя и редокс-метод.

2.4.1. Совместное восстановление прекурсоров золота и второго металла

2.4.1.1. Метод иммобилизации золь на поверхности носителя

Анализ имеющихся в литературе данных по методам синтеза биметаллических золотосодержащих катализаторов Au-Pd и Au-Pt, которые используются в окислении глицерина и 1,2-пропандиола (Таблицы 3-4), показывает, что наиболее распространенным методом является

метод иммобилизации золей, который позволяет получать биметаллические частицы различных размеров в диапазоне 2-10 нм и имеющих структуру сплавов.

Метод получения биметаллических золей Au-Me основан на совместном восстановлении прекурсоров золота и второго металла в растворе. Металл с более высоким значением электродного потенциала восстанавливается первым, а восстановление второго металла может происходить на поверхности первого с образованием биметаллических частиц, имеющих структуру «корка-ядро»^[225], или же трехслойных структур (Рисунок 4 Г), что наблюдалось для золей Au/Pd^[226]. Если Au и Me образуют непрерывный ряд твердых растворов, то также возможно образование частиц со структурой сплава, и в данном случае важно подбирать такие прекурсоры металлов, чтобы стандартные электродные потенциалы Au и Me были близки. При синтезе биметаллических золей Au-Pt, Au-Pd, Au-Cu в качестве прекурсоров чаще всего используют соответствующие хлориды, кислоты, такие как HAuCl_4 , H_2PdCl_6 , H_2PtCl_4 , или их соли^[135-137, 139-147]. Кроме того, для одновременного восстановления двух прекурсоров металлов необходимо использовать сильные восстановители. В большинстве работ для этих целей применяют NaBH_4 ^[135-137, 139-147], также используют гидразин^[140, 143] и более мягкий восстановитель – водород^[136, 139, 143, 164]. Пропитка носителей полученным золем позволяет получить иммобилизованные биметаллические частицы на подложке для дальнейшего их использования в качестве гетерогенного катализатора (Рисунок 5).

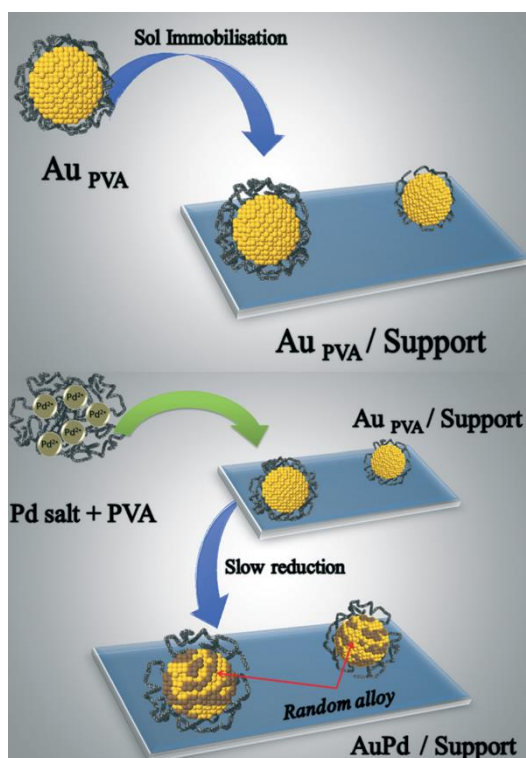


Рисунок 5. Получение нанесенного биметаллического катализатора Au-Pd методом иммобилизации золей^[79].

Для проведения контролируемого синтеза коллоидных частиц определенного размера необходимо разделять стадии зародышеобразования и роста частиц, во избежание широкого

распределения частиц по размерам в готовом катализаторе, что затруднительно осуществлять в случае применения сильных восстановителей. Вследствие этого данный метод требует использования защитных агентов, которые обеспечивают стабилизацию золь в растворе для предотвращения агрегации частиц в результате кулоновского притяжения. В качестве стабилизаторов в большинстве работ используют полимеры, которые адсорбируются на поверхности образующихся биметаллических частиц и препятствуют их дальнейшей агрегации. Такими полимерами являются поливинилпирролидон (ПВП) ^[142] или поливиниловый спирт (ПВС) ^[135, 137, 139-147, 191-194]. Варьируя концентрацию стабилизатора и порядок добавления реагентов, можно изменять размер образующихся биметаллических частиц и их гомотопность ^[79, 145, 146]. В работе ^[144] было показано, что формирование золь Pd-ПВС с последующим добавлением раствора NaAuCl₄+ПВС и его восстановлением с помощью NaBH₄ способствует образованию биметаллических частиц со структурой сплава размером 2-3 нм. Имобилизация полученного золя на углеродный носитель позволяла получить активный и селективный катализатор окисления глицерина в глицериновую кислоту (Таблица 3).

В некоторых работах одновременно в качестве восстановителей и стабилизаторов использовали крахмал ^[145] или глицерин ^[165].

Следует отметить, что, находясь на поверхности наночастиц, стабилизирующие вещества могут препятствовать как связыванию частиц с носителем при иммобилизации золь, так и массопереносу реагентов и продуктов к активным центрам или, напротив, от активных центров катализатора при использовании катализаторов в реакциях, проводимых в жидкой фазе. Удаление защитных агентов приводит к ослаблению связи частиц с носителем и личингу частиц в раствор ^[227,147].

Если носитель катализатора предварительно пропитывают растворами прекурсоров металлов, а затем проводят восстановление, то в этом случае стабилизаторы зачастую не используются. По такой методике были получены катализаторы Au-Cu/SiO₂ ^[100, 101, 103], Au-Ir/SiO₂ ^[102] (Таблица 1). Авторы предполагают, что образующиеся биметаллические частицы имеют структуру сплава, однако на поверхности носителя также образуются сегрегированные монометаллические частицы ^[228]. В данном случае затруднительно проводить корреляцию «структура катализатора – активность», поскольку наличие сегрегированных монометаллических частиц может влиять на воспроизводимость результатов каталитических экспериментов ^[229].

Несмотря на популярность метода иммобилизации золь для получения биметаллических золотосодержащих катализаторов, данная техника обладает рядом недостатков, среди которых можно выделить многоступенчатость метода и необходимость использования стабилизаторов

для получения частиц малых размеров ~2-3 нм, наиболее активных в жидкофазном окислении спиртов.

2.4.2. Редокс-метод

Одним из способов селективного получения контактного взаимодействия двух металлов в биметаллическом катализаторе является редокс-метод. В его основе лежит окислительно-восстановительная реакция, которая происходит на границе раздела металлической частицы и жидкой фазы между окисленной формой одного металла (**M2**) и восстановленной формой другого металла (**M1**), имеющих различные значения электродных потенциалов. Такой вариант реализации редокс-метода для получения биметаллических частиц называется прямым редокс-методом.

Восстановление второго металла (**M2**) на поверхности первого (**M1**) может осуществляться посредством предварительно адсорбированного восстановителя на поверхности частиц первого металла. В качестве восстановителей обычно используются H_2 и N_2H_4 .

Использование редокс-метода позволяет получать частицы со структурой типа Б, представленной на рисунке 4, тогда как дальнейшая термообработка приводит преимущественно к образованию структур типа «корка-ядро» ($Pt-Pd/Al_2O_3$ ^[230]) или сплавов ($Ni/Pd-Al_2O_3$ ^[231]). Научные основы приготовления катализаторов редокс-методом подробно изложены в обзоре ^[232].

2.4.2.1. Прямой редокс-метод

Типичное уравнение окислительно – восстановительной реакции при синтезе биметаллических катализаторов прямым редокс-методом может быть представлено следующим образом:



Равновесные потенциалы окислительно-восстановительных полуреакций можно рассчитать с помощью уравнения Нернста (2-3):

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{Z_1 F} \ln \frac{a Ox_1}{a Red_1} \quad (2)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{Z_2 F} \ln \frac{a Ox_2}{a Red_2} \quad (3)$$

где $E_{1,2}$ — электродный потенциал, $E_{1,2}^0$ — стандартный электродный потенциал, в вольтах, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — постоянная Фарадея, Z_x — число

электронов, участвующих в процессе, a_{Ox} и a_{Red} — активности, соответственно, окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции.

Уравнение Нернста позволяет предсказать максимальный рабочий потенциал, который может быть получен в результате электрохимического взаимодействия, при известных давлении и температуре. Разница равновесных потенциалов определяет величину изменения свободной энергии и, следовательно, направление реакции и возможность получения биметаллических частиц прямым редокс-методом (4):

$$\Delta G = -Z_1 Z_2 F (E_1 - E_2) \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что термодинамическим условием самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении является положительное значение э.д.с ($E_1 > E_2$), когда система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, т.е. восстанавливается, а исходный (модифицируемый) металл окисляется [232]. Прямым редокс-методом можно получать системы с непосредственным контактом фаз металлического золота и оксида исходного металла ($Au-MIO_x$).

На практике синтез биметаллических катализаторов прямым редокс-методом представляет большой интерес для нанесения золота, обладающего наиболее высоким стандартным электрохимическим потенциалом среди d-металлов, на исходные монометаллические катализаторы, активным компонентом которых являются металлы с более низкими значениями электродных потенциалов. Методом прямого редокс-нанесения золота были получены биметаллические катализаторы Au-Cu и Pt-Cu на основе меди Рэнея [233], а также катализаторы Pd/Au/C в виде сплавов с размером частиц 3 нм, полученных при последующем восстановлении образцов [234]. Других публикаций по использованию прямого редокс-метода для синтеза золотосодержащих биметаллических катализаторов не обнаружено.

2.4.2.2. Редокс-метод с предварительно адсорбированным восстановителем

Другим вариантом редокс-метода является методика приготовления биметаллических золотосодержащих катализаторов нанесением золота на исходный монометаллический катализатор через восстановление Au предварительно адсорбированным на поверхности исходного монометаллического катализатора восстановителем [232]. В качестве такого восстановителя для получения биметаллических золотосодержащих катализаторов наиболее часто используют водород. Этим способом были получены катализаторы Au/Pt/SiO₂ [235]. Для

приготовления биметаллических образцов исходный монометаллический платиновый катализатор предварительно обрабатывали водородом в реакторе (Рисунок б), а затем модифицировали добавлением раствора прекурсора золота.

В методическом плане это выглядело следующим образом. Восстановленный исходный платиновый катализатор Pt/SiO₂ суспендировали в требуемом объеме дистиллированной воды непосредственно в реакторе. При интенсивном перемешивании систему продували потоком азота для удаления кислорода из реактора. Затем продували в течение 1 часа водородом при перемешивании и 30 мин азотом для удаления растворенного водорода. После прекращения подачи азота в реактор вводили раствор прекурсора золота H₂AuCl₄ (рН раствора = 1).

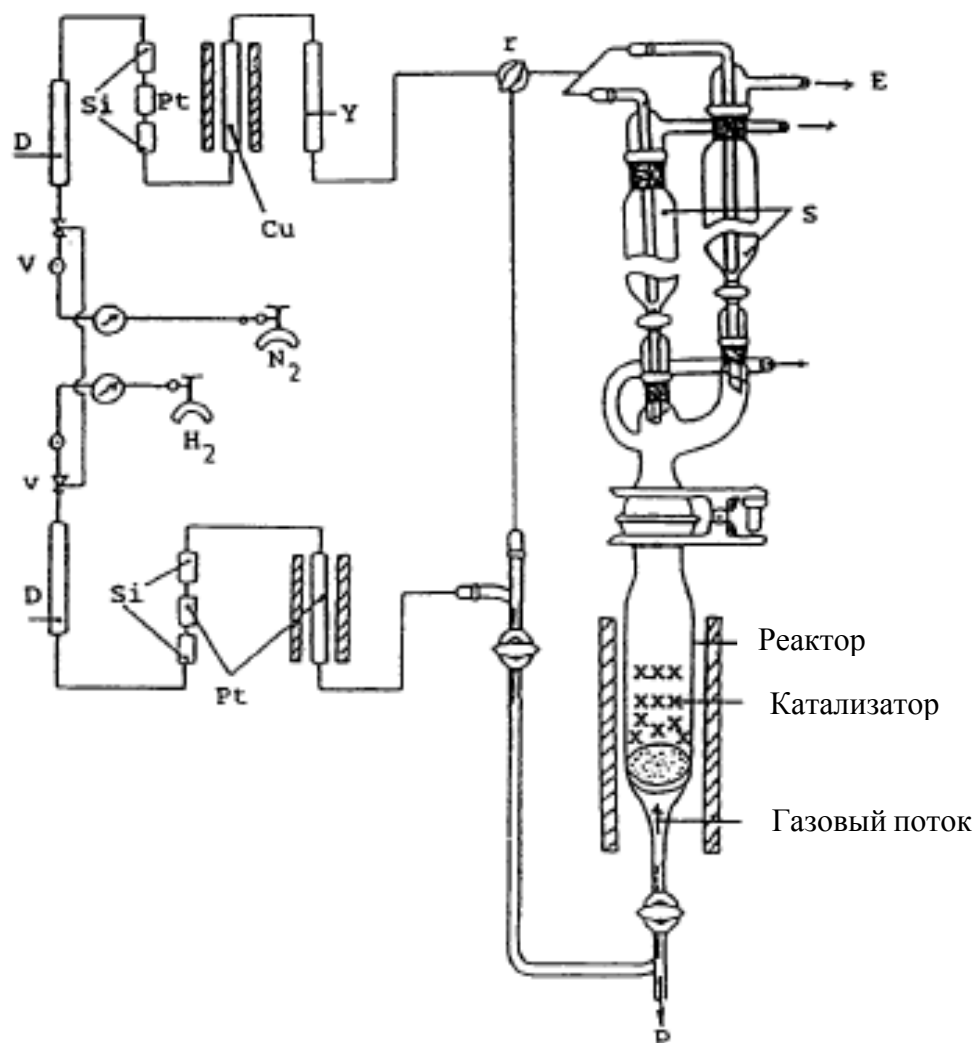


Рисунок 6. Установка для приготовления катализаторов редокс – методом, использованная в работе [235].

Результаты РФЭС показали, что если соотношение $N_{адс}:Au = 3:1$, т.е. более стехиометрического, то золото наносится в металлическом состоянии по всей поверхности частиц платины. Введение избытка $AuCl_4^-$ по отношению к водороду вызывает протекание

дальнейшей реакции, при которой происходит прямое восстановление золота AuCl_4^- платиной Pt^0 . В этом случае прямая редокс-реакция происходит выборочно на низкокоординированных атомах платины. Во время прямой редокс-реакции ионы AuCl_4^- способны катализировать рост частиц платины путем массопереноса платины в виде ионов через раствор с последующим осаждением платины на поверхностях с высоким химическим потенциалом. При этом размер частиц увеличивается от 1.2 нм до 6.7 нм.

Кинетическими исследованиями было показано, что скорость восстановления AuCl_4^- адсорбированным водородом в 100 раз выше, чем скорость прямой редокс-реакции. В соответствии с разницей в начальных скоростях, можно предположить, что при синтезе Pt-Au биметаллических катализаторов с низким содержанием Au (когда количество адсорбированного водорода на всех доступных атомах платины достаточно для восстановления введенного количества золота) золото восстанавливается адсорбированным водородом. Однако при более высоких концентрациях золота может произойти одновременное восстановление AuCl_4^- адсорбированным водородом и прямое окисление платины.

Таким образом, водород, адсорбированный на монометаллическом платиновом катализаторе, способен восстанавливать AuCl_4^- , при этом золото из раствора осаждается в металлическом виде по всей поверхности платины. Данный метод позволяет получать биметаллические частицы типа Б, представленные на рисунке 3, когда существует непосредственный контакт двух монометаллических фаз.

Аналогичная методика была использована для приготовления катализаторов гидрогенолиза глицерина Au-Ru/C, однако, как отмечают авторы, помимо биметаллических частиц Au-Ru, имеющих широкое распределение частиц по размерам (3-10 нм), комбинированным методом STEM+EDS были обнаружены сегрегированные частицы Au и Ru [167].

Похожий подход в синтезе катализаторов Au-Pd/SiO₂ был реализован при нанесении монослоя золота на поверхность наночастиц Pd электролизом из растворов солей ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$), при этом в качестве восстановителя использовали гидразин [236].

Редокс-метод с предварительно адсорбированным восстановителем, несмотря на простоту, имеет ряд ограничений. Использование водорода в качестве восстановителя возможно только в том случае, когда активная металлическая фаза в исходном катализаторе способна адсорбировать на своей поверхности водород – это, в основном, металлы платиновой группы. Большое различие значений электродных потенциалов пар двух металлов делает возможным протекание прямой редокс-реакции наряду с восстановлением второго металла адсорбированным восстановителем, а, следовательно, возможен переход активной фазы исходного катализатора в раствор [232, 235].

Важно отметить, что редокс-метод в настоящее время практически не применяется в синтезе биметаллических катализаторов, и поэтому их каталитические свойства сравнительно мало изучены, несмотря на успешное применение редокс-метода для синтеза биметаллических частиц Au-Me различной структуры. Очевидно, что разработка новых методов получения биметаллических золотосодержащих катализаторов, используя различные вариации редокс-метода, позволяющих обойти существующие ограничения и недостатки этого метода, а также упрощающих процедуру получения катализаторов, является перспективным направлением в гетерогенном катализе.

2.5. Заключение

Анализ литературных данных приводит к выводу, что гетерогенно-каталитическое превращение этанола и глицерина, получаемых сегодня в промышленных масштабах из растительного биосырья, представляет собой новый синтетический путь к получению ранее труднодоступных карбонильных и карбоксильных соединений, в частности, α -гидроксикарбоновых кислот, а также широко используемых в крупнотоннажной химии диолов.

При этом наиболее перспективными катализаторами окислительного превращения одно- и многоатомных спиртов являются нанесенные биметаллические системы на основе наночастиц золота, причем наилучшие результаты по активности и селективности отмечаются для катализаторов, содержащих комбинацию золота и металлов платиновой группы, в частности, Au-Pt и Au-Pd.

Важно отметить, что биметаллические золотосодержащие катализаторы ранее практически не использовались для селективного окисления этанола до ацетальдегида кислородом воздуха, что можно рассматривать как потенциальную альтернативу уже устаревшего на сегодняшний день Вакер-процесса. Характерно и то, что, несмотря на большое число исследований, посвященных селективному окислению глицерина в глицериновую кислоту, биметаллические золотосодержащие катализаторы практически не применялись в таком новом процессе, как окисление глицерина в молочную кислоту, где в качестве окислителя используется кислород. В то же время некоторые литературные данные, посвященные окислительным превращениям глицерина, свидетельствуют о том, что именно

золотосодержащие катализаторы способны показать наибольшую активность в указанной реакции.

Вне поля зрения исследователей оказалась также важная с практической точки зрения реакция гидродегидроксилирования глицерина, приводящая к образованию пропиленгликолей, для ее проведения, как следует из ряда публикаций, также целесообразно использовать биметаллические золотосодержащие катализаторы.

Согласно имеющимся в литературе данным, в качестве носителей биметаллических золотосодержащих катализаторов, во многих работах применяли углеродные подложки. Однако ряд публикаций указывает на то, что использование некоторых оксидных носителей приводит к увеличению окислительной активности нанесенных биметаллических золотосодержащих наночастиц. В то же время отсутствуют систематические исследования о влиянии природы носителя, размера биметаллических частиц Au-Me, нанесения ультрамалого количества золота (менее 0.2% масс), а также фазового состава золотосодержащих катализаторов на выход и селективность целевых продуктов ни в реакциях окисления спиртов, ни в превращении глицерина в пропиленгликоли.

Как отмечалось выше, принципиально важное значение для свойств золотосодержащих катализаторов имеет способ синтеза биметаллических золотосодержащих наночастиц и гетерогенных катализаторов на их основе. Однако, как видно из обзора, доступные методы получения таких систем в настоящее время практически не развиты. В подавляющем большинстве работ был использован один и тот же метод синтеза биметаллических золотосодержащих катализаторов, в основе которого лежит иммобилизация золь на поверхности носителя, однако данный метод не позволяет получать стабильные катализаторы и вместе с тем требует дополнительных стадий удаления защитных агентов (ПАВ) с поверхности катализатора. Вместе с тем, в работах практически не встречается получение биметаллических золотосодержащих частиц с помощью более простого редокс-метода, позволяющего селективно создавать взаимодействие между двумя металлами. Однако, по нашему мнению, этот метод может стать одним из перспективных способов синтеза высокоактивных золотосодержащих гетерогенных систем.

Таким образом, целью настоящего исследования стало 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.

При выполнении исследования были поставлены следующие задачи:

- разработать методики синтеза биметаллических золотосодержащих каталитических систем (Au-Me) на основе подходов редокс-нанесения золота на исходный монометаллический

катализатор при варьировании комбинации Au-Me (Au-Pd, Au-Pt, Au-Ru, Au-Cu) для газофазной реакции селективного окисления этанола в ацетальдегид, жидкофазного окисления 1,2-пропандиола и глицерина в молочную кислоту, а также селективного дегидроксилирования глицерина в 1,2-пропандиол; в качестве подложек использовать оксидные носители различной природы (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , CeZrO_x);

- особое внимание уделить синтезу низкопроцентных биметаллических золотосодержащих катализаторов с содержанием золота и второго металла менее 1% масс., и ультранизким содержанием золота менее 0.2% масс.;

- провести исследование морфологических характеристик, поверхностных свойств и зарядового состояния нанесенных биметаллических частиц, фазового состава катализаторов и их редокс-характеристик современными физико-химическими методами с привлечением электронной микроскопии и спектроскопии рентгеновского излучения;

- изучить влияние на физико-химические свойства нанесенных биметаллических катализаторов Au-Me условий их получения по разработанным методикам редокс-синтеза: pH реакционной среды при нанесении золота, концентрации прекурсора Au, а также природы носителя и размеров частиц в исходном монометаллическом катализаторе, атомного соотношения Au:Me;

- подобрать оптимальные условия и исследовать каталитические свойства синтезированных биметаллических катализаторов Au-Me в реакциях селективного окисления этанола в ацетальдегид, селективного окисления 1,2-пропандиола и глицерина в молочную кислоту, гидродегидроксилирования глицерина в 1,2-пропандиол;

- изучить влияние редокс-нанесения золота и содержания золота на каталитическую активность и селективность нанесенных биметаллических частиц Au-Me;

- изучить влияние физико-химических свойств биметаллических Au-Me катализаторов на их активность и селективность в исследуемых реакциях;

- изучить влияние носителя на активность и селективность синтезированных нанесенных биметаллических частиц Au-Me в реакциях селективного окисления.

Глава.3. Экспериментальная часть¹

3.1. Синтез катализаторов

Для синтеза катализаторов использовались коммерческие носители TiO₂ (P25, 45 м²/г Degussa или P25, 61 м²/г, Acros Organics) и θ-Al₂O₃ (А-64 Рязанский НПЗ, S=95 м²/г, объем пор 0.63 см³/г), SiO₂ (КСКГ Рязанский НПЗ, S_{ВЕТ} = 218 м²/г, V_{ВН} = 0.81 см³/г), CeO₂ (Sigma Aldrich, S=37 м²/г, кубическая модификация). Кроме того, ряд носителей CeZrO_x был получен в лабораторных условиях.

В качестве исходных соединений металлов при синтезе катализаторов были использованы следующие реактивы:

- (NH₄)₃[Ru(C₂O₄)₃] (приготовлен по методике, описанной в ^[2371]);
- Cu(NO₃)₂·3H₂O (99+, для анализов, Acros Organics)
- H₂PdCl₄ (5% PdCl₂ в 10% водном растворе HCl, Sigma-Aldrich)
- H₂PtCl₆·6H₂O («ч», Aurat; 37.57% Pt)
- HАuCl₄·3H₂O (99.99%, Aurat)

Содержание металлов в катализаторе рассчитывалось по формуле (1). Для нанесенных оксидных систем расчёт вели на металл. Для биметаллических золотосодержащих катализаторов расчет содержания золота вели на массу исходного монометаллического катализатора (2).

$$\omega (Me) = \frac{m (Me) \cdot 100\%}{m (\text{носителя})} \quad (1)$$

$$\omega (Au) = \frac{m (Au) \cdot 100\%}{m (\text{исх.кат.})} \quad (2),$$

где ω – массовая доля металла, %; m – масса металла или носителя, г

Объем растворов прекурсоров металлов рассчитывался по формуле (3) с учетом стехиометрического соотношения n (Me): n (прекурсора):

$$V (Me) = \frac{\omega (Me) \cdot m (\text{носителя})}{M (Me) \cdot C (\text{прекурсора})} \quad (3),$$

где V – объем прекурсора металла, л; ω – массовая доля металла в готовом катализаторе, M – молярная масса металла, г/моль; C – концентрация прекурсора, моль/л.

¹ В этой главе используется независимая нумерация рисунков и формул.

Синтезированные катализаторы были обозначены как $x\text{Au}$, $y\text{Me}$, $x\text{Au}/y\text{Me}$, где x, y - содержание металла в катализаторе, Me-металл (Cu, Pt, Pd, Ru).

3.1.1. Синтез носителей

3.1.1.1. Получение Ce-ZrO_x носителей²

Синтез носителей состава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ проводили с использованием двух методик.

Соосаждение из спирт-содержащих растворов

Синтез носителя номинального состава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ проводили аналогично методике получения $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ материалов, описанной в работе [238].

В ходе синтеза носителя $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ изначально были приготовлены церий- и цирконийсодержащие рабочие растворы, а затем проводили соосаждение прекурсоров церия и циркония путем сливания рабочих растворов и доведения pH образовавшейся суспензии до значения 9.2-9.3.

Приготовление рабочего цирконий-содержащего раствора состояло в следующем: в изопропиловый спирт добавляли требуемое количество раствора нитрата циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3$ в шавелевой кислоте в соотношении спирт:раствор=1:1. Для приготовления рабочего церий-содержащего раствора навеску нитрата церий-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (98 %, Alfa Aesar) растворяли в дистиллированной воде в соотношении 2.5 мл воды на 1 грамм навески. Затем добавляли изопропиловый спирт в соотношении спирт:вода=1.7:1.

Для соосаждения рабочих растворов к свежеприготовленному рабочему церий-содержащему раствору (через 15 минут после его приготовления) одной порцией приливали цирконий-содержащий раствор. При этом наблюдали выпадение белого плотного осадка. Соосаждение вели при интенсивном перемешивании с использованием верхнеприводной механической мешалки. В полученную суспензию погружали электроды иономера и измеряли pH полученного раствора (pH=0,9). Для повышения pH раствор титровали концентрированным раствором аммиака до значения 9.2-9.3. Далее проводили старение массы в течение 16 часов. Затем полученный осадок отделяли центрифугированием и сушили на воздухе при 110 °C. Затем осадок прокаливали при температуре 400°C в течение 2 часов. Температуры прокаливания были выбраны на основании данных термогравиметрического анализа. Таким образом, был получен носитель $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ в виде легкого порошка желтого цвета.

² Выражаю благодарность к. х. н. Кириченко О. А. за помощь в проведении работ по синтезу носителей Ce-ZrO_x .

Согласно проведенному рентгенофазовому анализу, прокаленный образец содержит CeO_2 кубической структуры с параметром решетки $a=5.41 \text{ \AA}$ и средним размером первичных кристаллов 5.5-6.0 нм. Оксид циркония присутствует только в виде рентгеноаморфной фазы. Удельная поверхность полученного образца $72.5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Метод осаждения цитратных комплексов

Синтез носителя состава $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ проводили аналогично методике получения нанокристаллического твердого раствора замещения с метастабильной тетрагональной фазой $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, описанной в работе [239].

Для приготовления рабочего раствора нитрата циркония навеску нитрата циркониила $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (3.00 г) предварительно растирали в ступке до получения порошка и растворяли в избытке концентрированной 16 М HNO_3 (ч. д. а.) (4.0 мл) путем длительного перемешивания в закрытом бюксе на водяной бане при 40°C до получения прозрачного бесцветного раствора.

Для получения раствора нитрата церия (III), который использовали в качестве прекурсора, навеску оксида церия CeO_2 (3.39 г) суспендировали в декарбонизированной дистиллированной воде. Затем добавляли 0.1 мл H_2O_2 (30%-ный водный раствор, Sigma Aldrich), и перемешивали в течение 1 часа, после чего прикапывали концентрированную 16 М азотную кислоту (1.8 мл), при этом наблюдалось интенсивное выделение газа. Для интенсификации процесса добавляли дополнительное количество H_2O_2 (1 мл). Перемешивание проводили при комнатной температуре до прекращения газовой выделению и полного растворения образца. К полученному бесцветному раствору приливали 1.92 мл 0.2 М водного раствора лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Реахим, х.ч.) и перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, а затем приливали полученный раствор $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ и перемешивали в течение двух суток при 40°C , после чего полученный раствор темно-желтого цвета упаривали при 80°C при интенсивном перемешивании. Полученный сухой остаток прокаливали последовательно при 250°C в течение 1 часа и при 500°C в течение 1 часа.

Согласно проведенному рентгенофазовому анализу, прокаленный образец содержит твердый раствор кубической структуры с параметром решетки $a=5.36 \text{ \AA}$ и средним размером первичных кристаллов 7 нм. Удельная поверхность полученного образца $65.4 \text{ м}^2/\text{г}$.

3.1.2. Синтез монометаллических золотых катализаторов

3.1.2.1. Нанесение золота осаждением мочевиной (DPU)

Нанесение золота на подложки: TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 осуществлялось согласно стандартной методике, описанной в работе [240]. В качестве прекурсора золота использовали водный раствор $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($C=0.24 \text{ М}$). Концентрация носителя в суспензии составляла 10 г/л, концентрация

золота в растворе — $5.07 \cdot 10^{-4} \text{M}$, а концентрация мочевины — 0.05M . Методика нанесения золота состояла в следующем. Носитель в виде порошка суспендировали в необходимом объеме декарбонизированной дистиллированной воды при интенсивном перемешивании. В качестве реактора использовали сосуд из темного стекла, помещенный на водяную баню. Перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки. Суспензию нагревали до 80°C , после чего к суспензии добавляли требуемый объем золотохлористоводородной кислоты, а через 10-15 мин. вносили необходимое количество мочевины. Скорость возрастания pH суспензии определялась кинетикой разложения мочевины. Далее суспензию перемешивали в течение 2 часов при температуре 80°C . Затем перемешивание прекращали и охлаждали суспензию до комнатной температуры, при этом происходило отстаивание осадка.

Для определения полноты осаждения Au после охлаждения суспензии отбирали пробу маточного раствора (2 мл) и проводили йодометрическое титрование золота тиосульфатом натрия по методике [241], для чего к пробе добавляли 0.4 мл 0.6% раствора KI, 2-3 капли 0.1 н HCl и 0.4 мл раствора крахмала. Окрашивание раствора пробы в синий цвет свидетельствовало о присутствии ионов золота в маточном растворе. Пробу титровали 0.001 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Объем титранта во всех случаях составлял 0.025-0.05 мл, что соответствует 98 - 100% осаждению. Полученный осадок отделяли от раствора центрифугированием (5 000 об/мин, 15 мин), промывали декарбонизированной дистиллированной водой для удаления ионов хлора. Далее катализаторы сушили под вакуумом (40 мбар, 40°C), а затем проводили конвекционную сушку при 60°C . Перед экспериментами по исследованию активности катализаторы прокаливали при 300°C в течение 2 часов.

Содержание золота в образцах составляет 1% масс.

3.1.2.2. Нанесение золота методом пропитки с последующим восстановлением металлов боргидридом натрия

Нанесение золота на SiO_2 из растворов стандартных прекурсоров (HAuCl_4 , AuCl_3) невозможно с использованием общеизвестных методик нанесения путем осаждения с NaOH [242] или мочевиной [240] из-за низкой изоэлектрической точки носителя (~ 2).

Катализаторы Au/ SiO_2 с содержанием золота 0.2-2% масс. готовили по методике, описанной в работе [100]. Для этого предварительно вакуумированный носитель SiO_2 пропитывали по влагоемкости в течение 30 мин водным раствором $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($C=7.68 \text{ mM}$ - 0.24 M), а в случае биметаллического золото-медного катализатора – смесью растворов прекурсоров золота ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $C=0.24 \text{ M}$) и меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $C=0.36 \text{ M}$). Затем добавляли водный раствор NH_4OH (1.1 M) в мольном соотношении $n(\text{Au}):n(\text{NH}_4\text{OH})=1:55$. Полученную

суспензию перемешивали в течение 10 мин, затем медленно приливали водный раствор NaBH_4 (мольное соотношение $n(\text{Au}):n(\text{NaBH}_4)=1:6.3$). Суспензию нагревали до 60°C при перемешивании и термостатировали в течение 10 мин при этой температуре, после чего суспензию охлаждали до комнатной температуры и отделяли осадок центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин). Полученный осадок промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе сначала при комнатной температуре, а затем при 60°C в течение 12 часов.

3.1.3. Синтез биметаллических золотосодержащих катализаторов

3.1.3.1. Синтез биметаллических золотосодержащих катализаторов редокс-методом

Синтез нанесенных биметаллических золотосодержащих катализаторов редокс-методом проводили в две стадии. На первой стадии осуществляли синтез исходного монометаллического катализатора. Вторая стадия заключалась в селективном нанесении наночастиц золота на поверхность наночастиц металла исходного катализатора через поверхностную редокс-реакцию или за счет восстановителя (H_2), предварительно адсорбированного на наночастицах металла исходного катализатора.

3.1.3.1.1. Синтез катализаторов Au/Cu/SiO_2

В качестве носителя для катализаторов использовали промышленный гранулированный образец SiO_2 со следующими характеристиками: S (БЭТ) $218 \text{ м}^2/\text{г}$; V (ВЖН) $= 0.81 \text{ см}^3/\text{г}$. Носитель характеризуется узким распределением пор по размерам со средним диаметром 13.3 нм ; объем микропор не превышает 1% общего объема пор. Перед использованием носитель растирали до получения фракции $0.1\text{-}0.25 \text{ мм}$.

Синтез исходного монометаллического катализатора

Синтез исходного медного катализатора Cu/SiO_2 осуществляли стандартным методом пропитки носителя SiO_2 по влагоемкости водным раствором нитрата меди (II) (0.174 М) в течение 1 часа с последующей сушкой и термообработкой. Массовое содержание меди варьировали в интервале 0.2-5%. Образец, содержащий 5% масс. меди, готовили методом пропитки в избытке раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($C=0.032\text{-}0.174 \text{ М}$), избыток влаги удаляли упариванием на роторном испарителе под вакуумом при 80°C до получения сухого осадка. Катализаторы сушили при 60°C в течение 12 часов, а затем прокаливали при 400°C в течение 4 часов. Температура прокаливания была выбрана согласно данным ТГ-ДТА для образца 2% Cu/SiO_2 .

Редокс-нанесение золота

Для получения нанесенной металлической фазы меди прокаленный образец восстанавливали в токе водорода. Выбор оптимальной температуры восстановления и изучение редокс характеристик исходного медного катализатора проводили на основании исследования образцов методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ-Н₂). Перед нанесением золота исходный медный катализатор восстанавливали в U-образном кварцевом реакторе в токе водорода с объемной скоростью потока 30 мл/мин при 400°C в течение 2 часов. Реактор охлаждали до комнатной температуры в токе водорода, затем поток водорода перекрывали и вносили требуемый объем водного раствора H₂AuCl₄ (C=1.65-8.16 мМ), не нарушая герметичности системы, так что редокс-реакция осуществлялась в атмосфере водорода. При контакте раствора золотохлористоводородной кислоты с восстановленным медным катализатором наблюдалось обесцвечивание раствора кислоты. Полученную суспензию периодически встряхивали, затем оставляли на ночь, не нарушая герметичности реакторной системы. Далее катализатор отделяли от маточного раствора центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин). Для определения возможного присутствия золота и меди в маточном растворе проводили качественную реакцию, добавляя к аликвотной части маточного раствора 0.2-0.4 мл водного раствора KI (0.6%) при pH < 7, а затем 0.2-0.4 мл раствора крахмала (1%). При этом не происходило изменения цвета раствора (реакция иода с крахмалом) и выпадение черного осадка (реакция солей меди Cu²⁺ с KI), что свидетельствует об отсутствии в растворе ионов золота и меди соответственно. Во всех случаях достигалось полное осаждение золота, без вымывания меди в раствор в виде хлорсодержащих комплексов.

Содержание золота в катализаторе варьировали в диапазоне 0.2-5% масс.

Приготовленные Au/Cu/SiO₂ катализаторы различались атомным соотношением Au:Cu = 1:3; 1:8 и массовым содержанием металлов (0.2-5 %) при атомном соотношении Au:Cu=1:3.

3.1.3.1.2. Синтез катализаторов Au/Pd/TiO₂

Синтез исходного монометаллического катализатора

Исходный катализатор Pd/TiO₂ был приготовлен осаждением полигидроксикомплексов палладия (Pd-ПГК) на носителе TiO₂ (P25, 45 м²/г, Degussa) согласно методике, описанной в работе [243]. Синтез вели в круглодонной трехгорлой колбе. Для контроля pH суспензии в ходе синтеза катализаторов в боковые отводы колбы помещали электроды (измерительный электрод и электрод сравнения), подсоединенные к иономеру (Аквилон, Россия). Раствор палладийхлористоводородной кислоты с требуемой концентрацией Pd²⁺ 0.70 мМ охлаждали на

ледяной бани до 4 °С. Затем раствор титровали раствором 0,11 М NaOH до значения pH=6.8-7.0. Указанные температура и pH способствуют образованию частиц ПГК-Pd оптимального размера.

Далее в полученный раствор вносили навеску носителя в количестве 15 г/л, при этом pH раствора снижался до 3.6. Затем pH суспензии вновь доводили до значения 6.8 (n NaOH:n Pd=2.6). Полученную суспензию интенсивно перемешивали на магнитной мешалке при температуре ледяной бани в течение 1 часа, а затем — при комнатной температуре в течение 1 часа, после чего суспензия отстаивалась в течение 12 часов. Полного осаждения частиц ПГК-Pd не происходило. Для интенсификации процесса осаждения суспензию нагревали до 60°C при интенсивном перемешивании и термостатировали в течение 3 часов. Затем перемешивание прекращали - суспензия отстаивалась и сепарировалась на жидкую и твердую фазы. Для определения полноты осаждения ПГК-Pd к отобранной пробе маточного раствора (2 мл) добавляли 2-3 капли раствора 0.6% KI. Выпадения черного осадка, свидетельствующего о присутствии ионов Pd²⁺, не наблюдалось. Это указывало на полное осаждение ПГК-Pd на поверхности TiO₂. Используемая методика определения присутствия ионов палладия в растворе обладает чувствительностью 0.2 мкг (Pd)/мл [241].

Восстановление палладия проводили в герметично закрытой трехгорлой колбе в жидкой фазе (при интенсивном перемешивании) в токе H₂ с объемной скоростью 30 мл/мин при температуре 23°C в течение 1 часа. В ходе восстановления частиц ПГК-Pd суспензия приобретала серый цвет, что являлось визуальным подтверждением восстановления Pd²⁺ до Pd⁰. Далее проводили отделение осадка на центрифуге (15 000 об/мин в течение 15 мин), его отмывку от ионов хлора дистиллированной декарбонизированной водой (60 мл/г кат.), сушку на воздухе при комнатной температуре, а затем при 60°C в течение 8-12 часов. Содержание палладия в катализаторе составляло 0.5 % масс.

Редокс-нанесение золота

Au/Pd/TiO₂ катализаторы (атомное соотношение Au:Pd = 0.18:1; 0.054:1; 0.54:1; 1.08:1) были приготовлены редокс осаждением золота на наночастицах палладия по реакции ионов [AuCl₄]⁻ с водородом, предварительно адсорбированным на Pd в исходном катализаторе 0.5%Pd/TiO₂. Синтез катализаторов проводили в герметично закрытой трехгорлой круглодонной колбе. Суспензию восстановленного катализатора 0.5%Pd/TiO₂ в дистиллированной декарбонизированной воде с концентрацией 15 г/л продували водородом со скоростью 30 мл/мин в течение часа при комнатной температуре. Затем поток водорода перекрывали и через гребенку вносили требуемый объем 0.24 М раствора HAuCl₄. Таким образом, нанесение золота на поверхность наночастиц палладия осуществлялось в атмосфере водорода. Для сравнения образец катализатора состава 0.5% Au/0.5%Pd/TiO₂ готовили также нанесением золота на поверхность

наночастиц палладия в инертной атмосфере, продувая реактор аргоном перед введением золота. Полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин. Затем катализатор отделяли от маточного раствора центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин) и отбирали пробу маточного раствора для определения полноты осаждения золота и для анализа возможного присутствия ионов Pd^{2+} в растворе вследствие вымывания Pd. Определение полноты осаждения золота проводили согласно методике, описанной выше. Качественная реакция с 1% этанольным раствором диметилглиоксима (DMGO) на присутствие ионов Pd^{2+} показала, что образование желтых игольчатых кристаллов, свидетельствующее о присутствии Pd^{2+} в маточном растворе, наблюдалось только в случае осаждения золота в атмосфере инертного газа. В этом же случае наблюдалось неполное осаждение золота (96-98%). После отделения от маточного раствора катализатор промывали несколько раз дистиллированной декарбонизированной водой для удаления с поверхности адсорбированных ионов хлора. Далее катализатор сушили под вакуумом (40 мбар, 40°C) на роторном испарителе, а затем при 60°C в течение 8-12 часов.

Поскольку восстановление палладия происходило при комнатной температуре, адсорбцию водорода и редокс-нанесение золота на наночастицы палладия также проводили сразу же в суспензии после восстановления палладия как последующие стадии синтеза, без промежуточного выделения монометаллического палладиевого катализатора.

3.1.3.1.2. Синтез катализаторов Au/Pd/SiO₂

Исходный монометаллический катализатор 0.5%Pd/SiO₂ синтезировали пропиткой отвакуумированного SiO₂ в избытке раствора $(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (4 мл, C=11.8 мМ) в течение 60 мин. Избыток влаги удаляли на роторном испарителе до получения сухого осадка. Катализатор сушили на воздухе при 60°C в течение 8 часов. Затем образец прокаливали при 400°C в течение 2 часов. Далее катализатор восстанавливали в U-образном кварцевом реакторе в токе водорода 30 мл/мин при 300°C в течение 2 часов. Затем образец охлаждали до комнатной температуры (20-23°C) в токе H₂, после чего поток водорода перекрывали и вносили 1,2 мл раствора H₂AuCl₄ (C=8.16 мМ), не нарушая герметичности системы. Полученную суспензию выдерживали в течение 8 часов, периодически встряхивая реактор. Затем отделяли маточный раствор от катализатора центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин). Полноту осаждения золота определяли согласно методике, приведенной выше: качественная реакция с KI (0.6%) подтвердила незначительный личинг (< 0.01%) ионов палладия в раствор. Катализатор сушили под вакуумом на роторном испарителе (40 мбар, 40 °C), а затем конвекционной сушкой при 60 °C в течение 8 часов.

3.1.3.1.3. Синтез катализаторов Au/Pt/TiO₂

Синтез исходного монометаллического катализатора

Исходный платиновый катализатор был синтезирован методом контролируемого осаждения прекурсора платины из раствора H₂PtCl₆ на поверхности TiO₂.

Концентрированный раствор H₂PtCl₆ был разбавлен дистиллированной водой до C=0.00103 М. Затем pH полученного раствора доводили до значения 6.7-7.0 титрованием раствором Na₂CO₃ (0.1 М). По достижении необходимого значения pH раствора вносили навеску TiO₂-Degussa (P25, 45 м²/г) или TiO₂-Acros (P25, 61 м²/г). Концентрация носителя в суспензии составляла 2 г/л. Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин, при этом pH суспензии снижался до значения 2.9 в случае использования TiO₂-Degussa и незначительно изменялся (pH 6.6) для суспензии, содержащей TiO₂-Acros. Затем суспензию нагревали до 65°C и выдерживали в течение 30 мин при интенсивном перемешивании. Далее повышали температуру суспензии до 80°C, одновременно медленно доводя pH до значений 6.8-7.0 титрованием раствором Na₂CO₃ с целью интенсификации гидролиза анионов [Pt(OH)_xCl_{6-x}]²⁻. Суспензию термостатировали при 80°C в течение 60 мин при интенсивном перемешивании. По истечении указанного времени проводили измерение pH. Для образца на основе TiO₂-Degussa, значение pH суспензии находилось в интервале 7.2-7.4, при этом сепарация суспензии на твердый осадок и маточный раствор практически не наблюдалась. Однако достигалось 100% осаждение платины на носитель, что было подтверждено отсутствием изменения окраски пробы маточного раствора при добавлении подкисленного раствора KI (0.6%) (качественная реакция на присутствие ионов Ptⁿ⁺ в растворе). Для образца катализатора, нанесенного на TiO₂-Acros, наблюдалась иная ситуация. Значение pH суспензии лежало в интервале 6.9-7.0. При этом происходила слабая сепарация суспензии. Качественная реакция на присутствие ионов Pt²⁺ в маточном растворе подтвердила неполное осаждение платины из раствора. Для полного осаждения платины потребовалось увеличить время перемешивания до 180 мин при 80°C и снизить pH суспензии до 3.5, добавляя по капле низкопроцентный раствор HNO₃ (0.01%). Для отделения осадка от маточного раствора было использовано горячее фильтрование на воронке Бюхнера. Катализатор промывали несколько раз горячей дистиллированной водой (80°C) из расчета 15 мл/100 г катализатора для удаления адсорбированных ионов хлора с поверхности катализатора. Полученный катализатор Pt-O_x/TiO₂ сушили под вакуумом при 40°C, а затем была использована конвекционная сушка при 60°C.

Высушенный катализатор Pt-O_x/TiO₂ восстанавливали в токе водорода с объемной скоростью потока 30 мл/мин при 200°C в течение 60 мин. Температура восстановления была

выбрана на основании данных ТПВ-Н₂. Содержание платины в полученном катализаторе Pt/TiO₂ составляло 1% масс.

Редокс-нанесение золота

Для нанесения золота образец Pt-O_x/TiO₂ восстанавливали при 200°C в течение 60 мин в U-образном кварцевом реакторе. Затем катализатор охлаждали до комнатной температуры в токе водорода и выдерживали при этой температуре в течение 40-60 мин., после чего ток водорода перекрывали и через гребенку, не нарушая герметичности системы, вносили 1-1.2 мл раствора H₂AuCl₄ (C=0.31-8.16 мМ). При контакте раствора H₂AuCl₄ с восстановленным исходным катализатором Pt/TiO₂ наблюдалось обесцвечивание раствора кислоты. Полученную суспензию периодически встряхивали и выдерживали в закрытом реакторе в атмосфере водорода в течение 15-60 мин. Полноту осаждения золота определяли по методике, описанной выше. Кроме того маточный раствор анализировали на присутствие ионов Ptⁿ⁺ по реакции с KI (0.6%) и HCl (0.1 н), как было описано выше. Во всех случаях полнота осаждения золота достигала 99-100%. Только при приготовлении Au/Pt катализатора из концентрированного раствора H₂AuCl₄ (C=8,16 мМ) наблюдался незначительный личинг ионов Ptⁿ⁺ в раствор, при этом степень осаждения золота составляла 97%.

Далее катализатор отделяли от маточного раствора центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин) и промывали дистиллированной водой, после чего следовала стадия сушки под вакуумом на роторном испарителе (40 мбар, 40°C), а затем – конвекционная сушка при 60°C в течение 8-12 часов. Полученные образцы биметаллических Au/Pt катализаторов различались атомным соотношением Au:Pt 0.025:1; 0.05:1; 0.5:1; 1:1 при массовом содержании платины в образцах 1%.

Для доказательства селективного осаждения золота на наночастицах платины проводили холостой опыт, восстанавливая носитель TiO₂ водородом в тех же условиях, что и при синтезе катализаторов Au/Pt/TiO₂. Затем вносили 1 мл раствора H₂AuCl₄ с концентрацией 8.16 мМ и проводили все описанные выше процедуры. Анализ маточного раствора показал, что золото в условиях редокс-нанесения не осаждается на поверхности TiO₂.

3.1.3.1.4. Синтез катализаторов Au/Pt/Pt-O_x/TiO₂

Катализаторы Au/Pt/Pt-O_x/TiO₂ (с атомным соотношением Au:Pt 0.025:1; 0.05:1; 1:1), нанесенные на Pt/TiO₂-Acros (P25, BET 61 м²/г), были приготовлены по методике аналогичной методике приготовления катализаторов Au/Pt/TiO₂, описанной выше. Восстановление исходного катализатора Pt-O_x/TiO₂ водородом проводили при комнатной температуре (20-23°C) в течение 1 часа с последующей адсорбцией водорода на поверхности наночастиц металлической платины в

течение 30 мин. Затем поток водорода перекрывали и вносили 1.5-2 мл раствора HAuCl_4 ($C=0.31-3.88$ мМ), не нарушая герметичности реакторной системы. Полученную суспензию выдерживали в закрытом реакторе в течение 15 мин, периодически встряхивая для усиления массопереноса. Затем катализатор отделялся от маточного раствора центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин). Полноту осаждения золота определяли по стандартной методике, описанной выше. Маточный раствор анализировали на присутствие ионов Pt^{n+} по реакции с KI (0.6%) и HCl (0.1 н). Во всех случаях было достигнуто полное осаждение золота на наночастицы платины, при этом личинг платины в раствор не наблюдался. Отделенный от маточного раствора образец промывали несколько раз дистиллированной водой (в расчете 25 мл/100 г кат.). Необходимо отметить, что все стадии синтеза проводили при комнатной температуре.

Катализаторы сушили на роторном испарителе под вакуумом (40 мбар, 40 °С), а затем на воздухе при 60 °С в течение 8-12 часов.

3.1.3.1.5. Синтез катализаторов Au/Pt/CeO_2

Синтез исходного монометаллического катализатора

Нанесение частиц PtO_x на поверхность CeO_2 осуществляли по методике, использованной при синтезе катализаторов $\text{PtO}_x/\text{TiO}_2$, однако условия синтеза были оптимизированы для носителя CeO_2 .

Раствор прекурсора платины H_2PtCl_6 с концентрацией 0.00051 М и рН 2.9 титровали раствором Na_2CO_3 (0.1 М) до значения 6.9-7.1. По достижении необходимого значения рН раствора вносили навеску CeO_2 , после чего рН суспензии снижался до значения 5.3. Затем рН суспензии снова доводили до значения 6.9-7.1 титрованием раствором Na_2CO_3 (0.1 М) и нагревали суспензию до 65 °С в течение 20 мин, при этом наблюдалось падение рН до значения 6.5. Далее суспензию нагревали до 80 °С, увеличивая значение рН до 8, и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов, поддерживая рН суспензии на уровне 7.9-8.0. По истечении указанного времени перемешивание прекращали и отделяли катализатор от маточного раствора центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин). Маточный раствор анализировали на присутствие ионов Pt^{n+} по реакции с KI (0.6%) и HCl (0.1 н): наблюдалось слабо-розовое окрашивание, свидетельствующее о присутствии незначительного количества ионов Pt^{n+} в маточном растворе. Полнота осаждения PtO_x составляла 97-98%. Отделенный от маточного раствора образец промывали несколько раз дистиллированной водой (в расчете 25 мл/100 г кат.), сушили на роторном испарителе под вакуумом (40 мбар, 40 °С), а затем на воздухе при 60 °С в течение 8-12 часов. Монометаллический платиновый катализатор Pt/CeO_2 получали восстановлением

исходного катализатора $\text{PtO}_x/\text{CeO}_2$ водородом при 215°C в течение 1 часа. Температура восстановления выбрана на основании данных ТПВ- H_2 . Содержание платины в образце 1% масс.

Редокс-нанесение золота

Катализаторы 0.025% Au/1% Pt/CeO₂ и 1% Au/1% Pt/CeO₂ были синтезированы редокс-нанесением золота на наночастицы платины через преадсорбированный водород, согласно процедуре, использованной для синтеза катализаторов Au/Pt/TiO₂. Навеску исходного катализатора $\text{PtO}_x/\text{CeO}_2$ помещали в U-образный кварцевый реактор и восстанавливали водородом при 215°C в течение 1 часа. Затем катализатор охлаждали до комнатной температуры в токе H_2 в течение 40 мин, после чего вносили 1 или 5 мл раствора HAuCl_4 с концентрацией 0.28 или 3.05 мМ при приготовлении образцов 0.025% Au/1% Pt/CeO₂ и 1% Au/1% Pt/CeO₂, соответственно. Полученную суспензию периодически встряхивали и через 15 мин отбирали пробы маточного раствора для контроля полноты осаждения золота на поверхности наночастиц Pt и возможного перехода платины в маточный раствор. Анализ показал полное осаждение золота, при этом личинг платины не наблюдали. Катализаторы отделяли от маточного раствора центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин), затем сушили на роторном испарителе под вакуумом (40 мбар, 40°C) до получения сухого осадка и далее – при 60°C на воздухе.

3.1.3.1.6. Синтез катализаторов Au/Pt/CeO₂-ZrO₂

Синтез исходного монометаллического катализатора

Нанесение частиц PtO_x на поверхность носителя $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-I}$ и $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-II}$ также осуществляли по оптимизированной методике рН-контролируемого осаждения платины из раствора H_2PtCl_6 ($C=0.0103$ М). Исходный раствор платинохлористоводородной кислоты разбавляли до концентрации 0.51 мМ, при этом значение рН раствора составляло 3.4-3.6. Полученный раствор титровали водным раствором Na_2CO_3 (0.1 М) до значения рН 7.1, после чего добавляли навеску носителя, при этом значение рН суспензии увеличилось до 7.7. Затем суспензию нагревали до 80°C при интенсивном перемешивании и термостатировали при 80°C в течение 60 мин, при этом значение рН суспензии носителя $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-I}$ оставалось неизменным, тогда как для образца носителя $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-II}$ значение рН самопроизвольно снижалось. Затем отбирали пробу маточного раствора на анализ полноты осаждения ионов Pt^{n+} на поверхности носителя. Полное осаждение PtO_x на $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-I}$ достигалось после трехчасового синтеза при 80°C с постепенным снижением рН до значения 6.1 при добавлении разбавленного раствора HNO_3 (0.01%). Полное осаждение платины на $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-II}$ произошло за 120 мин интенсивного перемешивания суспензии при температуре 80°C при снижении рН до значения 3.4. Твердый

осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера и промывали горячей дистиллированной водой (в расчете 100 мл/0.1 г кат.). Осадок сушили на воздухе при 60°C. Для получения монометаллических платиновых катализаторов проводили восстановление полученных образцов при 230°C в токе водорода в течение 60 мин. Температура восстановления выбрана на основании данных анализа термопрограммируемого восстановления полученных образцов. Содержание платины в образцах 1% масс.

Редокс-нанесение золота

Для нанесения золота исходный образец PtO_x/CeZrO_x восстанавливали при 230°C в течение 60 мин в U-образном кварцевом реакторе. Затем катализатор охлаждали до комнатной температуры в токе водорода и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин., после чего ток водорода перекрывали и через гребенку, не нарушая герметичности системы, вносили необходимый объем раствора H₂AuCl₄ (C=0.64-20.4 мМ). Полученную суспензию периодически встряхивали и выдерживали в закрытом реакторе в атмосфере водорода в течение суток (при использовании в качестве исходного катализатора Pt/CeO₂-ZrO₂-I) или 40 мин. (при использовании исходного катализатора Pt/CeO₂-ZrO₂-II). Затем отделяли маточный раствор от твердой фазы центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин). Полное осаждение золота достигалось только для катализаторов Au/Pt/CeO₂-ZrO₂-II, для катализаторов Au/Pt/CeO₂-ZrO₂-I наблюдали 96-98% осаждение золота. Полученные катализаторы сушили под вакуумом (40 мбар, 40°C), а затем на воздухе при 60°C. При синтезе катализаторов варьировали атомное соотношение Au:Pt 0.025:1, 0.05:1, 0.5:1, 1:1.

3.1.3.1.7. Синтез катализаторов Au/Ru/Al₂O₃

Синтез исходного монометаллического катализатора

θ-Al₂O₃ получен прокаливанием γ-Al₂O₃ при 1000°C в течение 2 часов. Температура прокаливания была выбрана по данным о температурах полиморфных переходов кристаллических форм оксидов алюминия.

Нанесение оксида рутения для приготовления исходного монометаллического рутениевого катализатора осуществлялось пропиткой фракции θ-Al₂O₃ (0.10-0.25 мм) в избытке раствора оксалаторутената аммония (NH₄)₃[Ru(C₂O₄)₃] (C[Ru]=62.8 мМ) с последующим упариванием раствора на роторном испарителе при 80°C под вакуумом 270 мбар в течение 1 часа. Упаривание суспензии проводили до получения сухого осадка. Далее пропитанный носитель сушили при 100 °C в течение 8-12 часов и прокаливали при 300 °C 4 часа. Температура прокаливания выбрана по результатам термогравиметрического анализа (Рисунок 1). Таким

образом, были получены образцы $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с массовым содержанием рутения 1 и 5 % соответственно.

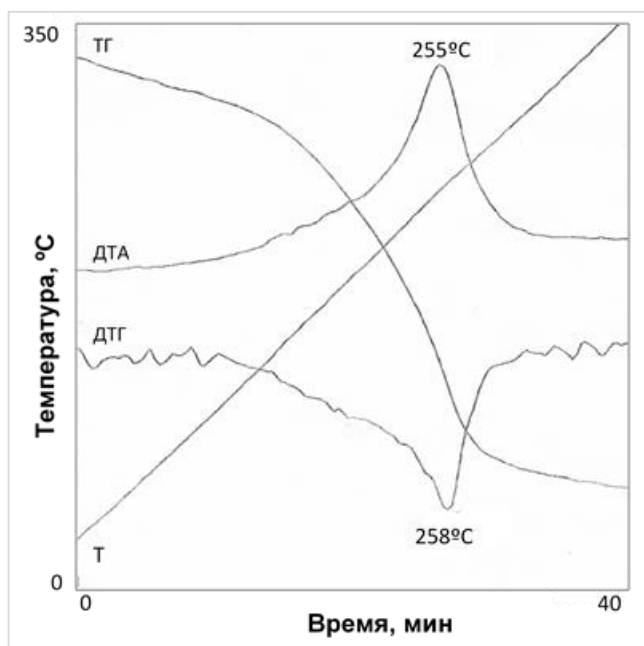


Рисунок 1. Дериwатограмма нанесенного на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ комплекса оксалаторутената аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Редокс-нанесение золота

Катализаторы $1\% \text{Au}/\text{Ru}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ получали редокс-осаждением золота на поверхность металлического рутения. Восстановление оксида рутения, нанесенного на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводили в U-образной кварцевой трубке-реакторе в токе водорода при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов (температура восстановления оксида рутения была выбрана по результатам ТПВ- H_2 анализа). Затем реактор охлаждали до комнатной температуры и вводили 1 мл раствора $\text{HAuCl}_4 \cdot (\text{C}=9.51\text{ mM})$ таким образом, чтобы исключить сообщение системы с атмосферой. В результате раствор золотохлористоводородной кислоты обесцвечивался и его отделяли от осадка. Осадок промывали $0.01\text{ M NH}_4\text{OH}$, а затем водой (в расчете 100 мл/г кат.). Затем катализатор сушили при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8-12 часов.

Получение катализаторов состава $1\% \text{Au}/\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляли прокаливанием образцов $1\% \text{Au}/\text{Ru}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, синтезированных редокс-методом, при различной температуре, а также изменяя время прокаливания: $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов; $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 часов; $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Синтезированные катализаторы были помечены индексом “PP”.

3.1.3.2. Синтез биметаллических золотосодержащих катализаторов методом нанесения золота осаждением мочевиной (DPU)

3.1.3.2.1. Синтез Au/Pt/TiO₂ и Au/RuO₂/Al₂O₃ катализаторов

Нанесение 1% масс. золота методом DPU осуществлялось на восстановленный образец 1%Pt/TiO₂ (носитель TiO₂ P25, Acros) или на нанесенный оксид рутения RuO₂/θ-Al₂O₃. Монометаллический катализатор суспендировали в дистиллированной декарбонизированной воде из расчета 10 г катализатора на 1 литр воды. Синтез вели в реакторе из темного стекла, помещенном на водяную баню. Полученную суспензию нагревали на магнитной мешалке до 80°C и вносили необходимый объем раствора HAuCl₄ с концентрацией C=8.16 мМ для синтеза Au-Pt катализаторов или C=9.51 мМ для синтеза золото-рутениевых образцов. Суспензию перемешивали в течение 10 мин, концентрация золота в суспензии составляла 0.51 мМ. Далее в суспензию вносили мочевины в количестве, необходимом для достижения концентрации в суспензии 0,05 М. Суспензию перемешивали в течение 120 мин при 80°C.

Катализатор отделяли от маточного раствора центрифугированием. Значение pH маточного раствора в конце синтеза находилось в интервале 7-8. Анализ полноты осаждения золота проводили по методике, описанной выше (согласно методике, представленной в работе [241]). Используемые условия синтеза позволили достичь полного осаждения золота на поверхности TiO₂ в Pt/TiO₂ катализаторе. Для золото-рутениевых образцов наблюдалось 97% осаждение золота. Полученные образцы сушили под вакуумом (40 мбар, 40°C), а затем конвекционной сушкой при 60°C в течение 8-12 часов. Для получения металлических наночастиц золота катализатор прокаливали при 300°C в течение 2 часов. Катализаторы были помечены индексом "DPU".

3.2. Физико-химические методы исследования катализаторов³

3.2.1. Определение удельной поверхности (БЭТ)

Измерение поверхности всех образцов проводилось волюмометрическим методом по упрощённой методике, разработанной А. Л. Клячко-Гурвичем [244]. Метод предполагает определение поверхности образца по количеству адсорбированного воздуха при температуре жидкого азота. Расчет удельной поверхности проводили по методу Брунауэра, Эммета и Теллера. Навески образцов составляли не менее 0.1 г. Погрешность измерения данного метода составляет $\pm 5-10\%$.

3.2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Фазовый состав образцов и размер первичных кристаллов нанесенных частиц металла определяли методом РФА. Регистрация рентгенограмм проводилась на приборе DRON-2 в Ni-фильтрованном CuK α -излучении ($\lambda = 0.1542$ нм) в режиме пошагового сканирования (с шагом 0.02°) в интервале $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Идентификацию фазового состава осуществляли соотношением позиции и интенсивности линий на рентгенограмме с данными ICDD (Международного центра данных по дифракции рентгеновского излучения). Средний размер наночастиц рассчитывали по уширению рентгеновских дифракционных линий в соответствии с уравнением Дебая-Шерера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4),$$

где d – средний размер кристаллитов, λ – длина волны использованного излучения λ (CuK α) = 0,1542 нм, β – ширина пика на половине высоты, θ – дифракционный угол, $k = 1$.

3.2.3. Термогравиметрический анализ

Термический анализ образцов проводили совмещенным методом ТГ-ДТА на Дериватографе–С системы F.Paulik, J.Paulik & L.Erdey (МОН, Венгрия). Образец массой 0,02-

³ Выражаю благодарность, д.х.н. Мишину И. В. за исследование катализаторов методом РФА, и обсуждение результатов, к. х. н. Кашину А. С. за исследование образцов методом электронной микроскопии (Отдел структурных исследований ИОХ РАН), к.х.н. Капустину Г.И. за исследование образцов методом БЭТ и ТПВ-Н₂ и помощь в обсуждении полученных результатов, к.х.н. Ниссенбаум В.Д. за проведение исследований методом ТГ-ДТА и помощь в обсуждении результатов, к.х.н. Ткаченко О. П. за проведение исследований катализаторов методом РФЭС и ИКС диффузного отражения СО и помощь в обсуждении результатов, к. х. н. Прокудиной Н. А. за исследование дисперсности наночастиц металлов адсорбционными методами (Лаборатория «Аспект»).

0,03 г помещали в платиновый тигель и проводили гравиметрическую съемку в режиме линейного нагрева от 20 до 600 °С со скоростью 10 °С/ мин в атмосфере воздуха; в качестве эталона использовали α -Al₂O₃.

3.2.4. Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ-H₂)

ТПВ измерения проводили на лабораторной проточной установке, оснащенной системой очистки газов, кварцевым U-образным реактором, ловушкой паров воды и детектором по теплопроводности. Детектор калибровали по восстановлению образца CuO (Aldrich-Chemie GmbH, 99%), обработанного в токе Ar 300°C. Все эксперименты проводили с ловушкой водяных паров, которую охлаждали до -100°C.

Образцы CuO/SiO₂ (150-200 мг) отдували в токе аргона при 150°C в течение 60 мин. Для образцов Au/Cu/SiO₂ катализаторов температурная обработка в токе аргона проводилась при 80°C в течение 120 мин. Затем образцы катализаторов охлаждали до -50°C и термостатировали при этой температуре в течение 60 мин. Термопрограммируемое восстановление проводили в токе 4.6% H₂/Ar (30 мл/мин), нагревая катализатор со скоростью 10°/мин от -50 до 850°C. Образец охлаждали в токе водородсодержащей смеси.

Образцы Pt-O_x/TiO₂, Pt-O_x/CeO₂, Pt-O_x/CeO₂-ZrO₂, Pt/TiO₂, Au/Pt/TiO₂, Au/Pt/CeO₂-ZrO₂ массой 140-170 мг отдували в токе Ar при 80°C в течение 90 мин. Затем катализаторы охлаждали до -50°C и термостатировали при этой температуре в течение 60-90 мин. Восстановление проводили в режиме термопрограммируемого нагрева от -50 до 850°C в токе 4.6% H₂/Ar (30 мл/мин) со скоростью нагрева 10 °С/мин. Образец термостатировали при 850°C до тех пор, пока не прекращалось поглощение водорода. Далее образец охлаждали до комнатной температуры в токе водородсодержащей смеси.

При ТПВ исследовании катализаторов состава Au/Ru/Al₂O₃, непосредственно перед экспериментом образец (120 мг) прогревали в токе аргона при 150°C 30 мин, а затем охлаждали до -50°C. Нагрев от -50 до 400°C в ходе эксперимента осуществляли в токе газовой смеси 4.6% H₂/Ar (30 мл/мин) со скоростью нагрева 10 °С/мин. Затем образец термостатировали при 400°C до тех пор, пока не прекращалось поглощение водорода, и охлаждали до комнатной температуры. Затем образец окисляли в токе 5% O₂/He в течение 1 часа в системе ТПВ, а затем оставляли в окислительной среде на ночь. Окисленный образец восстанавливали в условиях ТПВ с нагревом до 400°C и выдерживали при этой температуре до полного прекращения поглощения водорода. Во избежание адсорбции водорода на рутении реакторную систему охлаждали в токе аргона.

3.2.5. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновские фотоэлектронные спектры катализаторов Au/Pt/TiO₂ измеряли на спектрометре XSAM-800, используя в качестве источника рентгеновского излучения MgK α (1253.6 эВ) при 10 кВ * 20 мА. Давление остаточных газов в камере спектрометра во время измерения спектров было около 10⁻⁹ мм.рт.ст. Обзорные спектры записывали в интервале 20-1250 эВ с шагом 1.0 эВ. РФЭ-спектры областей C 1s, O 1s, Ti 2p и Au 4f + Pt 4f + Ti 3s записывали с шагом 0.1 эВ. В качестве внешнего стандарта использовали линию C 1s электронов с энергией связи (E_{св}) = 285.0 эВ, а линию Ti 2p электронов с E_{св} = 458.5 эВ использовали в качестве внутреннего стандарта. Для предотвращения возможного восстановления катионов золота РФЭ-спектры регистрировали при температуре -50°C.

Поверхностную концентрацию компонентов катализатора рассчитывали с учетом интегральных интенсивностей фотоэлектронных линий и с использованием сечений фотоионизации.

Исследования образцов Au/ZrO₂-CeO₂ и Au/Pt/ZrO₂-CeO₂ проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали AlK α монохроматизированное излучение (h ν = 1486.6 эВ) мощностью 200 Вт. Давление остаточных газов в камере анализа составляло 6-7 x 10⁻¹⁰ Торр.

Порошки впрессовывались в In фольгу сплошным слоем, диаметр области анализа составлял 1.1 мм.

Спектры высокого разрешения (ВР) C 1s, O 1s, Zr 3d, Au 4f и Pt 4f снимали при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг. При анализе спектров ВР энергии связи, E_{св}, устанавливались по результатам аппроксимации, а компенсационный сдвиг, корректирующий электростатическую зарядку, проводили по спектру C1s – 285,0 эВ (для Ce3d по пику U''' – 917 эВ).

Спектры Ce 3d снимали при энергии пропускания анализатора 29.35 эВ и плотности сбора данных 0.25 эВ/шаг

Обработку спектров ВР проводили их аппроксимацией нелинейным методом наименьших квадратов. Для аппроксимации использовали смесь функций Гаусса и Лоренца.

3.2.6. Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с полевой эмиссией (FE-STEM)

Микроструктуру и морфологические характеристики образцов катализаторов изучали методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-STEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений осуществляли в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 30 кВ. Перед съемкой порошкообразные образцы помещали на медные сетки диаметром 3 мм, которые закрепляли в специальном держателе. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках методики, описанной в работе [245].

Расчет среднего размера нанесенных наночастиц и распределение наночастиц по размерам проводили на основании анализа 5-10 микрофотографий с выборкой 300-400 наночастиц для каждого образца катализатора. Средний размер частиц рассчитывали по формуле:

$$d_{\text{нч}} = \frac{\sum n_i d_i}{n} \quad (5),$$

где $d_{\text{нч}}$ – средний диаметр наночастиц, n_i – число частиц с диаметром d_i , n – общее число частиц, равное 300-400 в зависимости от образца.

3.2.7. Спектроскопия абсорбции рентгеновских лучей (XAS)

Измерения и регистрация XAS спектров образцов катализаторов Cu/SiO₂, Au/Cu/SiO₂ и Au/Pd/TiO₂ проводились на станции C1 лаборатории HASY-LAB (центр синхротронного излучения DESY, Германия, Гамбург) в режиме пропускания (AuL₃-край, 11.919 эВ, и CuK-край, 8.979 эВ) с использованием двух-кристального Si (311) монохроматора. С целью уменьшения факторов Дебая-Веллера регистрацию спектров проводили при температуре T=80 К.

Регистрация полных XAS (XANES + EXAFS) спектров для образцов Au/Pd/TiO₂, записанных при температуре жидкого азота, показала низкое отношение сигнал/шум, что не позволило выделить EXAFS осцилляции. Подобные затруднения обычно возникают при регистрации XAS спектров золотосодержащих образцов, нанесенных на оксид титана, с низким содержанием золота. Поэтому в дальнейшем регистрировали лишь XANES спектры AuL₃ края при комнатной температуре, поскольку для этой части рентгеновских спектров поглощения температура регистрации не имеет значения.

В качестве спектров сравнения были использованы спектры золотой или медной фольги, которые помещали за второй ионизационной камерой, тем самым обеспечивалась абсолютная

калибровка спектров. Для достижения воспроизводимости каждый спектр снимали несколько раз. Перед экспериментом из образца катализатора прессовали таблетку диаметром 13 мм, используя навеску катализатора оптимальную для отношения сигнал/шум.

Для анализа EXAFS спектров использовали программное обеспечение VIPER (для Windows) [246]. Формальный средний размер нанесенных кластеров золота оценивался на основании координационных чисел и межатомного расстояния Au-Au согласно формуле, представленной в работе [247].

3.2.8. Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения

ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET “Protege” 460 в интервале 6000-400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Для увеличения соотношения сигнал/шум регистрацию спектров проводили с накоплением 500 спектров для каждого эксперимента. Фон в геометрии DRIFTS измеряли относительно дегидратированного в вакууме и запаянного в ампулу порошка CaF₂. В качестве молекулы-теста для определения электронного состояния нанесенного компонента (Au, Pt) использовали монооксид углерода. Адсорбцию CO проводили при комнатной температуре, при равновесном давлении 15 мм рт.ст. Образец в виде фракции с размером частиц 0.25-0.40 мм помещали в стеклянную ампулу, снабженную боковым отводом с окном из фторида кальция. Перед измерением спектров образец располагали в нижней части ампулы и подвергали вакуумной обработке в интервале температур 23-200 °С (скорость нагрева 3.5 °С/мин).

Для определения влияния нанесения золота редокс-методом на эффект сильного взаимодействия между нанесенными наночастицами металлов и носителем в образцах 1%Pt/TiO₂ и 1% Au/1%Pt/TiO₂ проводили дополнительные эксперименты. Образец в виде фракции 0.25-0.5 мм подвергали поэтапным обработкам в вакууме в процессе нагрева до 200, 250, 300, 400 и 500°С и выдерживали в течение 30 мин в вакууме, после каждой температуры вакуумной обработки образец восстанавливали в H₂ (60 Торр) в течение 30 мин, а затем водород откачивали при той же температуре в течение 30 мин. Адсорбцию CO проводили при комнатной температуре, при равновесном давлении 15 мм рт. ст.

3.2.9. Определение дисперсности платины и палладия по адсорбции CO

Дисперсность нанесенных наночастиц Pt и Pd, а также удельную поверхность наночастиц измеряли по адсорбции CO при 25°С (Pd) или 35°С (Pt) в интервале 120-900 мбар на установке ASAP 2020 (Micromeritics) согласно стандартной методике исследования [248].

3.3. Проведение каталитических испытаний⁴

3.3.1. Газофазное окисление этанола в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора

Реакцию проводили в трубчатом стеклянном реакторе проточного типа с внутренним диаметром трубки 5 мм. Обогрев реактора осуществляли в цилиндрической печи, оснащенной контроллером температуры. Температуру внутри реактора измеряли термопарой, помещенной в карман под слоем катализатора. Реакцию проводили в интервале температур 50-440°C при атмосферном давлении. Перед испытанием катализатор (фракция 0.10-0.25 мм; ~ 0.1 г) обрабатывали в течение 30 мин в токе газовой смеси воздух/гелий при температуре 300°C. Состав реакционной смеси: 1% C₂H₅OH (Brunalov Ferein), 5-10% воздуха в токе He. Этанол подавали микронасосом из закрытой емкости через капилляр. На входе в реактор этанол смешивался с газовым потоком. Скорость газового потока (21 мл/мин) поддерживалась электронным контроллером потока, при этом объемная скорость реакционной смеси составляла 4800 ч⁻¹. Параметры проведения процесса выбраны на основании литературных данных и предварительно проведенных экспериментов.

Во избежание катализа реакции возможными примесями, адсорбированными на поверхности стенок реактора, был проведен холостой опыт, который показал, что в отсутствие катализатора в исследуемом интервале температур окисления этанола не происходит.

3.3.1.1. Схема установки и описание эксперимента

Эксперимент по изучению реакции окисления C₂H₅OH проводили при атмосферном давлении на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 2.

Катализатор загружали в стеклянный реактор (10), помещенный в печь с электроподогревом (8). Контроль температуры внутри реактора осуществляли с помощью термопары хромель-копель, помещенной в специальный карман внутри реактора под слоем катализатора, с помощью датчика (12). Температуру в печи задавали с помощью микропроцессорного контроллера температуры КТЭП – 030 (9) с точностью ±1 °С.

Исследование реакции проводилось в интервале температур 50 – 440 °С с шагом 30 °С. Разогрев реактора до требуемой температуры осуществляли за 40 мин. Выдержка катализатора

⁴ Выражаю благодарность д.х.н., проф. Грейшу А.А. за помощь и переданный опыт в постановке и проведении экспериментов по исследованию активности катализаторов.

при требуемой температуре составляла 40 мин. Перед началом эксперимента катализатор прокачивали при 300°C в течение 40 мин в токе воздуха, а затем охлаждали до комнатной температуры.

Этанол подавали из емкости (2) микронасосом (1). Подача воздуха осуществлялась с помощью насоса Aquael TYP APR 200 через клапан тонкой регулировки, а гелий подавали из баллона через редуктор и клапан тонкой регулировки, а затем – по линии в измеритель расхода газа (5), туда же поступал и воздух. Измерения скорости подачи газа проводили мультиметром MASTECH M- 838, который был откалиброван по градуировочной зависимости напряжения (мВ) от объемного расхода газа (мл/мин). Линии подачи газа и спирта соединялись в обогреваемом узле смешения (6). Отбор пробы исходной газо-воздушной смеси осуществляли через устройство (7). Далее исходная смесь поступала в реактор (10). Полученные продукты реакции проходили по обогреваемой линии через узел отбора пробы (11).

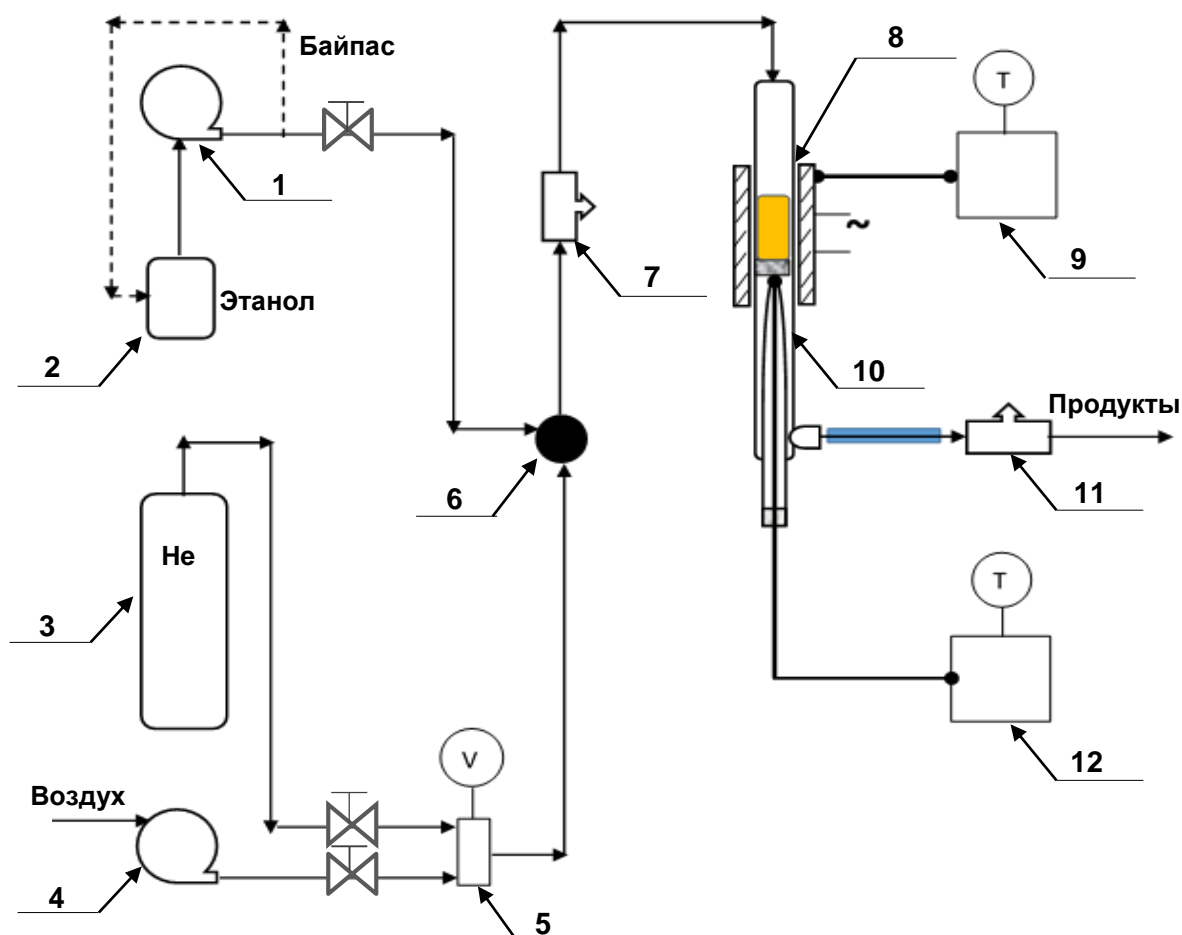


Рисунок. 2. Схема проточной установки окисления этанола со стационарным слоем катализатора. 1 – микронасос для подачи этанола, 2 – емкость с этанолом, 3 – баллон с гелием, 4 – насос для подачи воздуха, 5 – датчик расхода газа, 6 – узел смешения потоков, 7- устройство для отбора пробы исходной смеси, 8 – печь с электрообогревом, 9 – микропроцессорный контроллер температуры с термопарой, 10 – реактор, 11 - устройство для отбора пробы продуктов реакции, 12 – микропроцессорный контроллер температуры с термопарой внутри реактора.

3.3.2. Окисление 1,2-пропандиола и глицерина, гидрирование глицерина

3.3.2.1. Схема установки и описание эксперимента

Эксперименты по изучению реакции окисления 1,2 – пропандиола и глицерина, а также изучение реакции гидродегидроксилирования глицерина до пропандиолов проводили в жидкой фазе на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 3. В качестве реактора использовали медный цилиндрический пальчиковый автоклав, объемом 20 мл, куда помещали стеклянную пробирку, объемом 5 мл, с реакционной смесью.

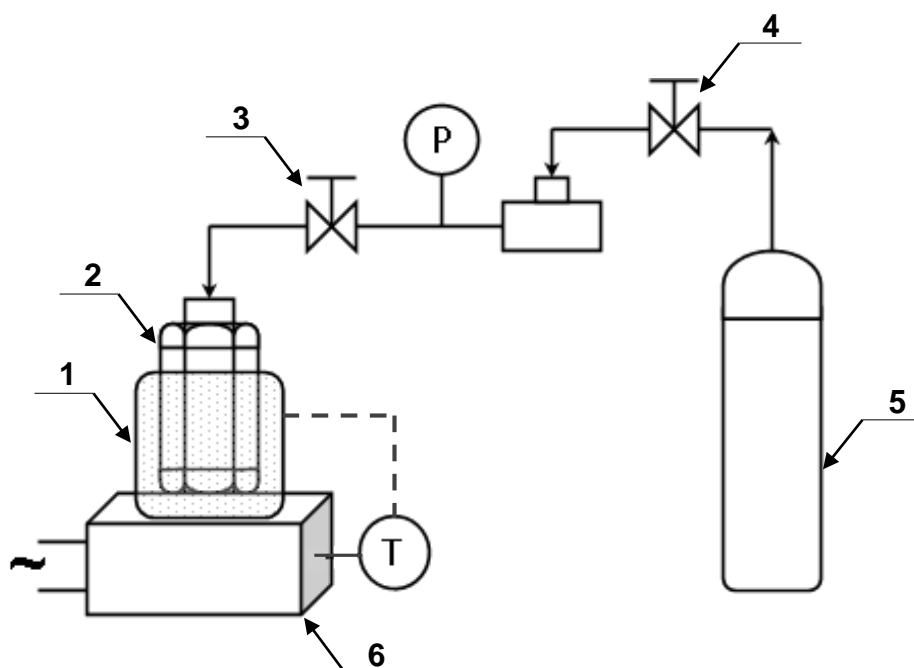


Рисунок 3. Схема универсальной установки для жидкофазного окисления 1,2-пропандиола и глицерина или дегидроксилирования глицерина под давлением. 1 – масляная баня, 2 – реактор, 3, 4 – вентили тонкой регулировки, 5 – баллон с газом (O_2/N_2 (78% O_2), воздухом или с H_2), 6 – магнитная мешалка с подогревом, Т – термоконтроллер, Р – манометр.

3.3.2.1.1. Селективное окисление 1,2 –пропандиола

Реакцию жидкофазного окисления 1,2-пропандиола (1,2-ПД) проводили в автоклаве 2 (Рисунок 3). Для приготовления реакционной смеси навеску катализатора помещали в стеклянную пробирку и приливали 1 мл водного раствора 1,2-пропандиола с концентрацией 0.5 М, затем вносили необходимый объем водного раствора NaOH, соблюдая мольное соотношение $NaOH:1,2-ПД = 1:1$. При этом мольное соотношение 1,2-ПД к общему количеству нанесенного металла в катализаторе варьировали в интервале 100-2000. Затем автоклав закрывали и заполняли смесью кислород-воздух с содержанием кислорода 78% об. или воздухом и помещали на

масляную баню. Реакцию проводили при исходном избыточном давлении смеси кислород-воздух 3 или 5 бар или воздуха 5 бар в интервале температур 40-110 °С при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (рисунок 2, поз. 1), оснащенной автоматическим контроллером температуры, позволяющим измерять и регулировать температуру масляной бани с точностью ± 5 °С. Время реакции варьировали от 30 мин до 24 часов.

После окончания эксперимента автоклав охлаждали на ледяной бане. Газообразные продукты реакции отбирали в газосборник. Жидкую фазу отфильтровывали от порошкообразного катализатора с помощью центрифуги и отбирали пробу для анализа продуктов реакции. Отработанный катализатор сушили на воздухе, а затем использовали повторно при необходимости. Анализ жидкой фазы на присутствие ионов Au и Pt проводили с помощью качественной реакции с подкисленным раствором KI (на присутствие ионов Pt) и обратным иодометрическим титрованием с тиосульфатом натрия (на присутствие ионов Au) по методике, описанной в монографии [241].

3.3.2.1.2. Селективное окисление глицерина

Реакцию жидкофазного окисления глицерина (ГЛ) проводили в автоклаве (2). Для приготовления реакционной смеси навеску катализатора помещали в стеклянную пробирку и приливали 1 мл водного раствора глицерина с концентрацией 0.3 М, затем вносили необходимый объем 1 М водного раствора NaOH, соблюдая мольное соотношение NaOH:ГЛ = 1:2 или 1:4. Мольное соотношение глицерина к общему количеству нанесенного металла в катализаторе варьировали в интервале 60-1200. Окисление глицерина проводили как при повышенном давлении смеси кислород-воздух (78%O₂/N₂) в интервале 3-5 бар при температурах от 40 до 110°С, так и при атмосферном давлении на воздухе при температурах 40-60°С. Для нагрева до требуемой температуры автоклав помещали на предварительно нагретую масляную баню (1). Реакция проводилась при интенсивном перемешивании и поддержании температуры масляной бани на магнитной мешалке с терморегулятором (6). Время реакции изменяли в интервале от 15 мин до 24 часов.

По завершении эксперимента прекращали перемешивание и охлаждали реактор на ледяной бане. Газообразные продукты реакции отбирались в газосборник для последующего анализа. Жидкую фазу отделяли от катализатора центрифугированием и проводили анализ продуктов реакции.

Для проведения реакции на воздухе при атмосферном давлении использовали стеклянную пробирку с крышкой; обогрев осуществляли на водяной бане, помещенной на магнитную мешалку с термоконтроллером. По завершении эксперимента прекращали перемешивание и

охлаждали реактор. Жидкую фазу отделяли от катализатора центрифугированием и проводили анализ продуктов реакции.

Отработанный катализатор сушили на воздухе, а затем использовали повторно при необходимости. Анализ жидкой фазы на присутствие ионов Au и Pt проводили с помощью качественной реакции с подкисленным раствором KI (на присутствие ионов Pt) и обратным йодометрическим титрованием с тиосульфатом натрия (на присутствие ионов Au) ^[241].

3.3.2.1.3. Гидродегидроксилирование глицерина

Реакцию дегидроксилирования глицерина проводили в жидкой фазе в автоклаве **2** (см. рисунок 2). Стеклообразную пробирку с навеской катализатора заполняли 1 мл раствора глицерина с концентрацией 0.3 М и помещали в автоклав. Масса навески катализатора составляла 5 мг, при этом мольное соотношение глицерина к общему количеству нанесенных металлов изменялось в интервале 60-610. Закрытый автоклав несколько раз продували водородом для удаления следов воздуха а затем заполняли водородом до требуемого давления. Реакция проводилась при давлениях от 5 до 30 бар. После заполнения реакторной системы водородом, автоклав помещали на масляную баню, нагретую до необходимой температуры. Реакцию проводили в интервале температур 130-210°C при интенсивном перемешивании. Длительность эксперимента варьировали от 2 до 4 часов. По завершении эксперимента прекращали перемешивание и охлаждали реактор на ледяной бане. Газообразные продукты реакции отбирали в газосборник. Жидкую фазу отделяли от катализатора центрифугированием.

3.4. Анализ продуктов реакции

3.4.1. Газофазное окисление этанола

Анализ продуктов реакции проводили на газожидкостном хроматографе Хроматек Кристалл 5000.2 с детектором по теплопроводности (ДТП). Кислородсодержащие соединения, такие как ацетальдегид, этилацетат, диэтиловый эфир, и этанол, анализировали на колонке из нержавеющей стали (3 мм × 2.5 м), заполненной 15% Carbowax 6000/Chezasorb при температуре колонки 70°C. Анализ газообразных продуктов реакции (CO, CO₂, этилен) проводили при температуре 30 °C на колонке из нержавеющей стали (3 мм × 6 м), заполненной насадкой Полисорб.

3.4.2. Окисление 1,2-пропандиола и глицерина

3.4.2.1. Анализ жидкой фазы продуктов окисления 1,2 – пропандиола и глицерина⁵

Анализ жидких продуктов окисления глицерина и 1,2 – ПД осуществляли методом спектроскопии ЯМР. ¹H и ¹³C спектры ЯМР регистрировали с помощью спектрометра Bruker AVANCEII 300 (300.1 MHz) в растворе H₂O с добавлением D₂O (10-20 %) для проведения процедуры шиммирования. Отнесение сигналов в спектрах ¹H и ¹³C и определение структуры соединений были проведены с помощью снятия двумерных спектров DOSY, COSY, HSQC и HMBC с использованием методик подавления сигнала воды. Для подавления сигнала воды были использованы процедура предварительного насыщения и/или градиентные последовательности “W5” [249, 250] и “3919” WATERGATE [251].

Для количественного анализа продуктов окисления 1,2-пропандиола и глицерина была разработана специальная методика, позволяющая методом ЯМР-спектроскопии сложных смесей, содержащих соли карбоновых кислот и большого количества воды, определять количества каждого продукта с точностью до 1-3%. На основании ¹H-ЯМР спектров конечной реакционной смеси рассчитывали молярное соотношение продуктов реакции в жидкой фазе путем интегрирования и сопоставления интенсивности сигналов, приведенной к 3H. Введение в реакционную смесь измеряемого количества вещества внешнего стандарта позволило провести также абсолютный количественный анализ реакционной смеси. Для расчета количества вещества каждого продукта реакции в конечной реакционной смеси в качестве внешнего стандарта был использован бензоат натрия. На основании результатов абсолютного количественного анализа реакционной смеси были рассчитаны конверсия «X» исходного субстрата (глицерина или 1,2-пропандиола), селективность по индивидуальному продукту «S», а также выход «η» по следующим формулам:

$$X = \frac{n_0 - n_i}{n_0} \cdot 100\% \quad (6)$$

$$S = \frac{n_{\text{прод}}}{n_0 - n_i} \cdot 100\% \quad (7)$$

$$\eta = \frac{n_{\text{прод}}}{n_0} \cdot 100\% \quad (8),$$

где n_0 – исходная количество реагента, моль; n_i – оставшееся количество реагента, моль; $n_{\text{прод}}$ – количество образовавшегося продукта, моль.

Углеродный баланс по жидкофазным продуктам рассчитывали по формуле (9):

⁵ Выражаю благодарность к. х. н. Новикову Р. А. за проведение анализов продуктов реакции жидкофазного окисления методами ЯМР-спектроскопии и интерпретацию спектров.

$$C_{\text{бал}} = \frac{3 \cdot C_3 + 2 \cdot C_2 + C_1}{3 \cdot C_{\text{исх}}} \cdot 100\% \quad (9)$$

где C_3 – количество продуктов с 3 атомами углерода (моль), C_2 – количество продуктов с 2 атомами углерода (моль), C_1 – количество продуктов с 1 атомом углерода (моль), $C_{\text{исх}}$ – количество исходного субстрата (моль), $C_{\text{бал}}$ – углеродный баланс (%).

Химические сдвиги (δ , м.д.) в спектрах ^1H -ЯМР соединений, обнаруженных в смеси продуктов реакции окисления 1,2-пропандиола: 1H ЯМР (300,13 МГц, $\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$, DSS) 1,2-пропандиол: δ 1.12 (3 H, d, $J = 6.4$ Гц, CH_3), 3.44-3.48 (2 H, m, $\text{CH}_2(\text{OH})$), 3.85-3.87 (1 H, m, $\text{CH}(\text{OH})$); молочная кислота: δ 1.31 (3 H, d, $J = 6.9$ Гц, CH_3), 4.09 (1 H, q, $J = 6.9$ Гц, $\text{CH}(\text{OH})$); 2-гидрокси-2-метил-4-оксопентандиовая кислота: δ 1.35 (3 H, s, CH_3), 3.20 (1 H, d, $J = 18.1$ Hz, $\text{CH}_2(\text{CO})$), 3.30 (1 H, d, $J = 18.1$ Гц, $\text{CH}_2(\text{CO})$); 2,2-дигидроксипропановая кислота: δ 1.47 (3 H, s, CH_3); уксусная кислота: δ 1.90 (3 H, s, CH_3); гидроксиацетон: δ 2.13 (3 H, s, CH_3), 4.35 (s, 2H, $\text{CH}_2(\text{OH})$); ацетон: δ 2.21 (6 H, s, CH_3); пировиноградная кислота: δ 2.35 (3 H, s, CH_3); муравьиная кислота: δ 8.42 (1 H, s, $\text{CH}(\text{O})\text{OH}$)

Химические сдвиги (δ , м.д.) в спектрах ^1H -ЯМР соединений, обнаруженных в смеси продуктов реакции окисления глицерина: 1H ЯМР (300,13 МГц, $\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$, DSS) глицерин: δ 3.45-3.67 (4H, m, $\text{CH}_2(\text{OH})$), 3.70-3.80 (1 H, m, $\text{CH}(\text{OH})$); молочная кислота: δ 1.31 (3 H, d, $J = 6.9$ Гц, CH_3), 4.09 (1 H, q, $J = 6.9$ Гц, $\text{CH}(\text{OH})$); 2,2-дигидроксипропановая кислота: δ 1.47 (3 H, s, CH_3); уксусная кислота: δ 1.90 (3 H, s, CH_3); ацетон: δ 2.21 (6 H, s, CH_3); пировиноградная кислота: δ 2.35 (3 H, s, CH_3); малоновая кислота: δ 3.10 (2 H, s, CH_2); глицериновая кислота: δ 3.65-3.83 (2 H, m, $\text{CH}_2(\text{OH})$), 4.05-4.07 (1H, m, CHOH), гликолевая кислота: δ 3.92 (2 H, s, $\text{CH}_2(\text{OH})$); тартроновая кислота: δ 4.32 (1 H, s, $\text{CH}(\text{OH})$); муравьиная кислота: δ 8.42 (1 H, s, $\text{CH}(\text{O})\text{OH}$).

3.4.2.2 Анализ газовой фазы продуктов окисления 1,2 – пропандиола и глицерина

Анализ газообразных продуктов реакции окисления 1,2-пропандиола и глицерина (CO_2 , CO) проводили с помощью газожидкостного хроматографа ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности на колонке (3 мм \times 2.5м), заполненной насадкой Полисорб. Температура колонки составляла 30 °С. Необходимо отметить, что основное количество CO_2 , образующегося в ходе реакции, переходило в карбонат натрия, поэтому количество CO_2 рассчитывалось по разности углеродного баланса (10).

$$n_{\text{CO}_2} = 100 - C_{\text{бал}} \quad (10),$$

где n_{CO_2} – количество CO_2 , образующегося в реакции, моль.

3.4.3. Гидродегидроксилирование глицерина

3.4.3.1. Анализ жидкой фазы продуктов дегидроксилирования глицерина

Анализ продуктов реакции селективного гидрирования глицерина проводили согласно разработанной методике с использованием газожидкостной хроматографии.

Анализ жидких продуктов реакции гидрирования глицерина проводили на газожидкостном хроматографе Хроматек Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (ПВД) и капиллярной колонкой с нанесенной фазой FFAP (2мм *25 м) при температурах колонки 190°C, 150°C и 80°C для более четкого разделения пиков продуктов реакции как с высокими, так и с небольшими временами удерживания. Идентификацию пиков проводили на основании экспериментально полученных времен удерживания индивидуальных соединений и их модельных смесей (1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, *n*-пропанол, *изо*-пропанол, этанол, метанол, гидроксиацетон, глицерин).

3.4.3.2. Анализ газовой фазы продуктов дегидроксилирования глицерина

Газообразные продукты реакции (CH_4 , CO , CO_2) и водород анализировали на газожидкостном хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности на колонке, заполненной насадкой Полисорб (3 мм × 2.5 м) при температуре колонки 30 °С. Идентификацию соединений проводили на основании времен удерживания модельных смесей газов. Полученные значения площадей пиков продуктов реакции приводили к общему объему отобранной газовой фазы.

Глава 4. Результаты и обсуждение ⁶

В работе были синтезированы и исследованы семь серий биметаллических золотосодержащих катализаторов, нанесенных на различные подложки: SiO₂, TiO₂, CeO₂, CeZrO_x, Al₂O₃. В качестве второго металла были использованы Cu, Pd, Pt, Ru (Таблица 1). Для синтеза биметаллических золотосодержащих катализаторов был применен редокс-метод. Физико-химическая характеристика катализаторов была проведена с использованием следующих методов: порошковый рентгенофазовый анализ, адсорбция CO, термопрограммируемое восстановление водородом, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия поглощения рентгеновского излучения, инфракрасная спектроскопия диффузного отражения и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия.

Катализаторы, синтезированные редокс-методом, были впервые исследованы в реакциях окисления этанола, пропиленгликолей и глицерина с получением карбонильных и карбоксильных соединений, в частности α-гидроксикарбоновых кислот. Кроме того, впервые исследована реакция гидродегидроксилирования глицерина на биметаллических золотосодержащих Au/RuO₂ катализаторах.

В работе впервые применен подход к анализу жидких продуктов окисления пропиленгликолей и глицерина с помощью одномерных и двумерных методик ЯМР спектроскопии разбавленных водных растворов смесей продуктов реакции, позволивший провести точную идентификацию всех полученных соединений, точные количественные расчеты и предложить формальные механизмы исследуемых реакций.

⁶ В этой главе используется независимая нумерация рисунков, схем и таблиц.

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

| Катализатор Au/Me/носитель | Содержание Au, % масс. | Содержание Me, % масс. | Метод нанесения золота | Реакция |
|---|---------------------------|---------------------------|--|---|
| Au/CuO_x/SiO₂ | 0.2-5 | 0.2-5 | Прямой редокс-метод Совместное восстановлением прекурсоров NaBH ₄ | Окисление этанола до ацетальдегида |
| Au/Pd/TiO₂ | 0.017-0.5 | 0.5 | Редокс реакция с преадсорбированным водородом | Окисление этанола до ацетальдегида и этилацетата Окисление 1,2- пропандиола до молочной кислоты |
| Au/Pd/SiO₂ | 0.5 | 0.5 | Редокс реакция с преадсорбированным водородом | Окисление этанола до ацетальдегида и этилацетата |
| Au/Pt/TiO₂ | 0.025-1 | 0.5-1 | Редокс реакция с преадсорбированным водородом Нанесение прекурсора золота осаждением мочевинной (DPU) | Окисление 1,2- пропандиола до молочной кислоты Окисление глицерина до молочной и глицериновой кислот |
| Au/Pt-PtO_x/TiO₂ | 0.025 | 1 | Редокс реакция с преадсорбированным водородом | Окисление глицерина до молочной и глицериновой кислот |
| Au/Pt/CeO₂ | 0.025; 1 | 1 | Редокс реакция с преадсорбированным водородом | Окисление глицерина до молочной и глицериновой кислот |
| Au/Pt/CeZrO_x | 0.025-1 | 1 | Редокс реакция с преадсорбированным водородом | Окисление глицерина до молочной и глицериновой кислот |
| Au/Ru/Al₂O₃ Au/RuO₂/Al₂O₃ | 1 | 1; 5 | Прямой редокс-метод в сочетании с редокс реакцией с преадсорбированным водородом Нанесение прекурсора золота осаждением мочевинной (DPU) | Дегидроксилирование глицерина до 1,2-пропандиола |

4.1. Получение и физико-химические свойства биметаллических золотосодержащих катализаторов

Метод синтеза золотосодержащих катализаторов является одним из главных факторов, влияющих на их активность. Выбор метода синтеза особенно важен при получении нанесенных биметаллических золотосодержащих систем, когда необходимо создать заданную структуру катализатора с учетом требуемой дисперсности биметаллических частиц, например, структуру гомогенного сплава или структуру типа «корка-ядро», что особенно актуально при проведении реакции селективного окисления и гидрирования органических соединений. Наиболее распространенными методами синтеза золотосодержащих биметаллических катализаторов являются совместное восстановление прекурсоров золота и второго металла в присутствии носителя, а также метод осаждения на поверхности носителя предварительно полученных биметаллических золь (см. Литературный обзор, Глава 2.4.1.1.). Однако эти методы обладают существенными недостатками. Например, метод совместного восстановления не позволяет контролировать процесс образования биметаллических частиц и избегать формирования сегрегированных монометаллических фаз. В то же время получение золь биметаллических наночастиц – это достаточно трудоемкий, плохомасштабируемый процесс. Кроме того, золь-метод требует использования защитных агентов, которые необходимо удалять во избежание диффузионных затруднений при катализе, что ведет к ослаблению связи частица-носитель и личингу наночастиц в реакционную среду при проведении жидкофазных процессов.

В синтезе биметаллических катализаторов первоначальной задачей является селективное создание контактного взаимодействия между двумя монометаллическими фазами, обуславливающего синергетический эффект. В данной работе для решения этой проблемы были разработаны методики синтеза ряда биметаллических золотосодержащих систем, заключающиеся в селективном нанесении золота на поверхность наночастиц второго металла в исходном монометаллическом катализаторе через редокс-реакцию. Выбор методики синтеза обусловлен спецификой исследуемых в работе биметаллических золотосодержащих катализаторов. Высокий стандартный электродный потенциал золота ($E^0_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0} = 1 \text{ В}$) позволяет селективно осажать его из растворов соединений-прекурсоров на поверхности большинства других металлов по *прямой редокс-реакции*. Кроме того, возможно также осаждение наночастиц Au^0 из раствора его прекурсора путем восстановления окисленного золота *предсорбированным на исходном монометаллическом катализаторе восстановителем*, например, водородом (см. Литературный обзор). Возможен также и комбинированный вариант двух названных способов.

В данной работе были синтезированы серии биметаллических золотосодержащих катализаторов: Au-Cu/SiO₂, Au-Pd/TiO₂, Au-Pt/TiO₂, Au-Pt/CeO₂, Au-Pt/CeZrO_x, Au-Ru/ θ -Al₂O₃, Au/RuO₂/Al₂O₃ (Таблица 1). Составы катализаторов и тип подложки выбраны на основании литературных данных по каталитической активности биметаллических золотосодержащих катализаторов для конкретной реакции и предварительных экспериментов с учетом возможного механизма исследуемой реакции. Особое внимание уделялось синтезу низкопроцентных биметаллических золотосодержащих катализаторов с содержанием золота и/или второго металла менее 1% масс.

С привлечением различных современных физико-химических методов были определены фазовый и поверхностный составы синтезированных образцов, электронное состояние металлов в катализаторах, а также дисперсность и морфологические характеристики нанесенных наночастиц. Активность полученных биметаллических катализаторов в значительной степени определялась их фазовым составом, размером нанесенных биметаллических наночастиц, что во многом зависело от методики и условий приготовления катализаторов.

4.1.1. Биметаллические катализаторы Au/CuO_x/SiO₂

Биметаллические золото-медные катализаторы Au/CuO_x/SiO₂ были синтезированы по методике прямой редокс-реакции. Полученные катализаторы отличались атомным соотношением Au:Cu = 1:3; 1:8, а также массовым содержанием металлов: 0.2-5 % масс. Следует отметить, что на сегодняшний день практически отсутствуют данные о физико-химическом исследовании, в частности, термическими методами анализа, низкопроцентных образцов медных (с содержанием меди менее 0.5-1% масс.) и золото-медных катализаторов на силикагеле. В настоящей работе было проведено исследование редокс-характеристик низкопроцентных образцов монометаллических медных и биметаллических золото-медных катализаторов методом ТПВ-H₂, а также были применены методы STEM, РФА и XAS для изучения фазового состава, морфологических характеристик и электронного состояния нанесенных частиц в катализаторах.

Использованная в работе методика прямой редокс-реакции для синтеза катализаторов Au/CuO_x/SiO₂ позволила осуществить селективное нанесение золота на поверхность наночастиц меди (медь-содержащих фаз) в исходном монометаллическом катализаторе Cu/SiO₂ через восстановление Au³⁺ металлической медью Cu⁰ и катионами Cu⁺ за счет разности стандартных электродных потенциалов (E⁰) пар E⁰_{Au³⁺/Au⁰} и E⁰_{Cuⁿ⁺/Cu⁰} (где n=1; 2). В этом случае синтез нанесенных на SiO₂ биметаллических частиц может протекать в соответствии с полуреакциями 1-5:



Качественная реакция на присутствие ионов AuCl_4^- и Cu^{2+} в маточном растворе подтвердила полное осаждение золота на поверхности исходного монометаллического медного катализатора, при этом вымывание меди в виде соответствующих хлоридов не было зафиксировано.

Исследование катализаторов методом ТПВ-Н₂

Начальной стадией процесса синтеза биметаллических катализаторов редокс-методом является получение восстановленных форм металла-восстановителя на носителе. Условия получения этих форм определяют путем исследования нанесенных прекурсоров методом ТПВ-Н₂. Исследование биметаллических катализаторов методом ТПВ-Н₂ после нанесения второго металла дает также дополнительную информацию о состоянии металлов в катализаторе и их взаимодействии с носителем.

Результаты исследований ТПВ-Н₂ исходных образцов CuO/SiO_2 после термообработки при 400°C на воздухе, а также золото-медных катализаторов, представлены на Рисунке 1 и в Таблице 2. Было обнаружено, что характер и степень восстановления нанесенной фазы CuO , зависит от содержания меди в образце, что, в свою очередь, оказывает влияние на характер восстановления биметаллических $\text{Au/CuO}_x/\text{SiO}_2$ катализаторов, полученных редокс-методом.

На кривой ТПВ образца 5CuO/SiO_2 наблюдаются два пика: основной пик с максимумом при температуре 250°C (с плечом при 295°C) и пик малой интенсивности при 640°C (Рисунок 1, А). Первый пик можно объяснить восстановлением сначала наночастиц CuO разной дисперсности до металлической меди и двухступенчатым процессом восстановления изолированных ионов Cu^{2+} до Cu^+ [252], что может давать вклад в появление плеча на пике с максимумом при температуре 295°C. Второй пик на кривой ТПВ, вероятно, связан с процессом восстановления Cu^+ до Cu^0 . Количество водорода, поглощенного при ТПВ образца 5CuO/SiO_2 , соответствует количеству нанесенной Cu (II), что указывает на полное восстановление меди.

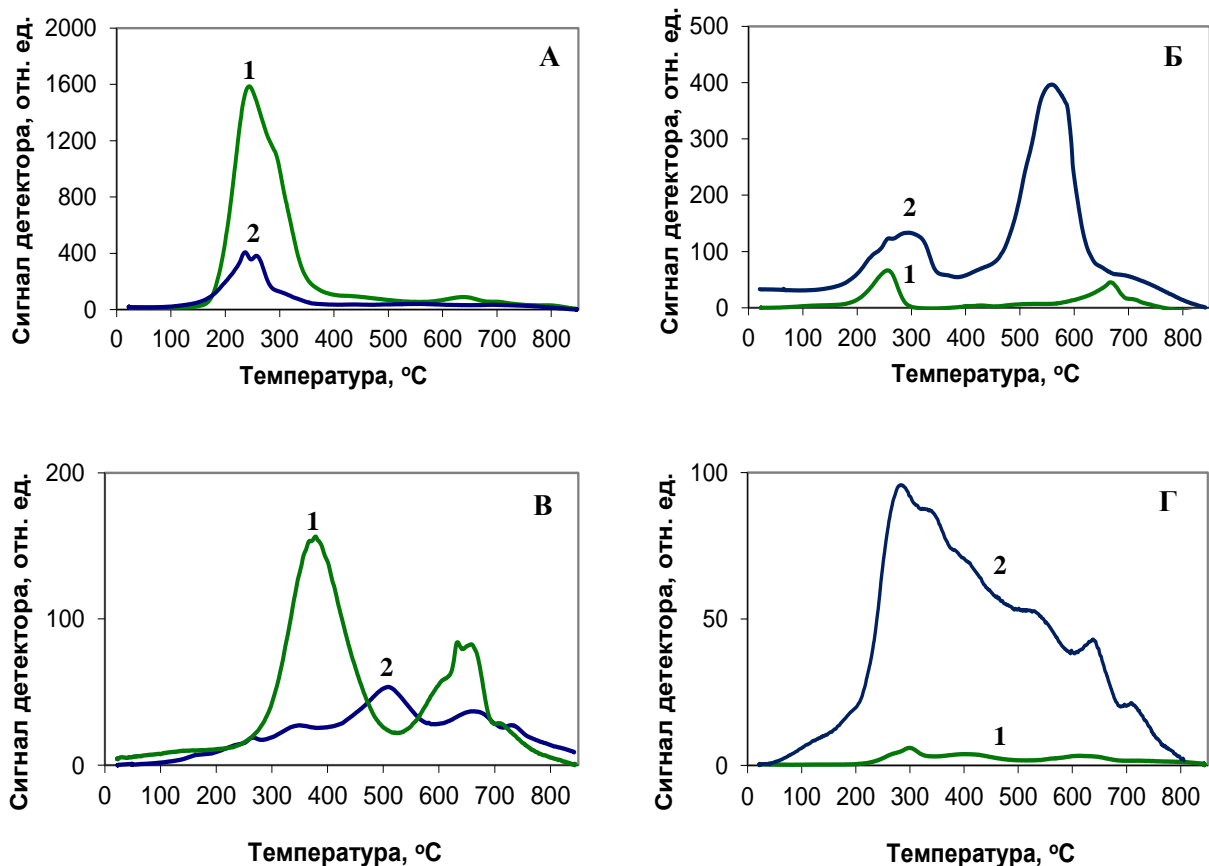


Рисунок 1. Кривые ТПВ-H₂ образцов катализаторов: А - 5CuO/SiO₂ (1) и 5Au/5CuO_x/SiO₂ (2); Б - 0.8CuO/SiO₂ (1) и 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ (2); В - 0.2CuO/SiO₂ (1) и 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂ (2); Г - 0.2CuO/SiO₂ – реокисленный на воздухе (1), 0.5CuO/SiO₂ (2).

Таблица 2. Результаты исследования образцов CuO/SiO₂ и Au/CuO_x/SiO₂ методом ТПВ-H₂

| Образец | T _{Ar} / °C ^a | T области поглощения H ₂ , (T max)/ °C | H ₂ :CuO в области восстановления | Общее поглощение H ₂ :CuO |
|--|-----------------------------------|---|--|--------------------------------------|
| 5CuO-400 | 150 | 150-400 (248, 295) 550-800 (644) | 1.11 0.11 | 1.22 |
| 0.8CuO-400 | 150 | 150-300 (260) 570-780 (674) | 0.30 0.20 | 0.50 |
| 0.5CuO-400 | 150 | 100-800 (292, 345, 542, 648) | - | 2.32 |
| 0.2CuO-400 | 150 | 200-530 (380) 530-700 (609, 640, 664) | 3.47 1.35 | 4.82 |
| 0.2CuO-400 реокисленный после ТПВ^б | 150 | 200-800 (300, 410, 627) | - | 1.44 |
| 5Au/5CuO_x | 150 | 100-400 (239, 259); 500-600 (560) | 0.25 0.05 | 0.30 |
| 0.8Au/0.8CuO_x | 80 | 150-400 (280) 400-650 (550) | 0.53 1.82 | 2.35 |
| 0.2Au/0.2CuO_x | 80 | 150-800 (160, 268, 350, 517, 670) | - | 1.12 |
| SiO₂^в | 150 | 540-850 (744) | - | 2.89·10 ⁻⁵ |

^a Температура обработки образца в токе аргона перед ТПВ

^б Образец был реокислен на воздухе

^в Поглощение H₂ (моль) на 1 г образца

Сокращение xCuO-y: x – количество Cu в образце (% масс.); y – температура прокаливания образца (°C), T max – температура, при которой наблюдается максимум поглощения водорода.

Иная ситуация наблюдается при восстановлении монометаллических медных катализаторов с малым содержанием CuO. Для образца 0.8CuO/SiO₂ характерно двухступенчатое восстановление нанесенной меди (Рисунок 1 Б). Пик с максимумом при 260°C можно отнести к восстановлению высокодисперсных и рентгеноаморфных наночастиц CuO, а также изолированных ионов Cu²⁺ до Cu⁺. Второй пик восстановления с максимумом при значительно более высокой температуре 674°C, по-видимому, относится к восстановлению ионов Cu⁺, прочно связанных с носителем, что обсуждается в литературе [253, 254]. Как видно из полученных данных, для монометаллического образца с меньшим содержанием меди 0.8CuO/SiO₂ максимумы пиков на кривой ТПВ сдвинуты в область более высоких температур, по сравнению с высокопроцентным образцом 5CuO/SiO₂, что может быть связано с большим количеством изолированных ионов Cu²⁺ в катализаторе 0.8CuO/SiO₂, которые способны более прочно связываться с носителем, что может затруднять их восстановление в случае использования SiO₂ в качестве подложки [252]. Кроме того, количество поглощённого водорода в процессе ТПВ соответствует только 50%-ому восстановлению. Это еще раз доказывает, что процесс восстановления затрудняется из-за сильного взаимодействия частиц с носителем. Однако, снижение содержания меди в монометаллическом медном катализаторе до 0.5% масс. приводит к усложнению картины восстановления нанесенной фазы CuO и увеличению поглощения водорода (Рисунок 1 Г, Таблица 2), причем количество поглощенного водорода превышает количество CuO в катализаторе почти в 2 раза. Так, например, для образца 0.2CuO/SiO₂ наблюдается почти пятикратный избыток поглощения водорода. Кривая восстановления катализатора характеризуется основным пиком с максимумом при 380°C, а также тройным пиком в области температур 530-700°C. Пик при 380°C сдвинут в область более высоких температур, по сравнению с образцами 0.5CuO/SiO₂ и 0.8CuO/SiO₂. Этот пик может быть отнесен к восстановлению кластеров CuO и изолированных ионов Cu²⁺ до Cu⁺ (7) (Рисунок 1 В, Таблица 1).

Вполне вероятно, что с уменьшением количества меди в катализаторе доля изолированных ионов Cu²⁺ увеличивается, и они прочнее связываются с носителем [252, 255], что приводит к сдвигу пика их восстановления в область более высоких температур. При этом пик на кривой ТПВ в высокотемпературной области может частично относиться к восстановлению ионов Cu⁺, а частично – к процессам, связанным, по всей видимости, с носителем. Сильное взаимодействие изолированных ионов Cu²⁺ с SiO₂ также может вызывать диффузию ионов Cu²⁺ в приповерхностные слои носителя при ТПВ и обуславливать образование силицидов, а также восстановление носителя, что объясняет завышенное поглощение водорода при восстановлении образцов 0.5CuO/SiO₂ и 0.2CuO/SiO₂, но не наблюдается для образца 0.8CuO/SiO₂. Согласно

⁷ Присутствие большего количества изолированных ионов Cu²⁺ в образце 0.2Cu/SiO₂, чем в образцах 0.8Cu/SiO₂ и 5Cu/SiO₂, было также доказано методом спектроскопии ЭПР.

литературным данным, сильное взаимодействие металл-носитель приводило к образованию силицидов в результате восстановления в токе водорода высокодисперсных образцов катализаторов Pd/SiO₂ [256] и Pt/SiO₂ [257] при температурах 500-600°C. Образование силицидов при термической обработке катализаторов Cu/SiO₂ было обнаружено в интервале температур 620-640°C, причем термическая обработка образца в токе водорода облегчала процесс образования силицидов [258]. Исходя из сказанного, пик на кривой ТПВ образца 0.2CuO/SiO₂ с максимумами 609 и 640°C, можно отнести к образованию Cu-Si.

Следует также учитывать, что завышенное поглощение водорода может быть обусловлено эффектом спилловера H₂ на кластерах восстановленной меди. Спилловер водорода усиливается с уменьшением размера наночастиц Cu, т. е. с увеличением числа низкокоординированных центров [259], и на кластерах Cu, в частности, нанесенных на SiO₂ [260]. Спилловер водорода на медьсодержащих катализаторах, нанесенных на SiO₂ и Al₂O₃ также обсуждается в работах [261, 262]. На основании полученных данных можно предположить, что существует критическая величина содержания нанесенной меди в образце, когда начинают проявляться указанные эффекты сильного взаимодействия металл-носитель.

Таким образом, для всех монометаллических медных катализаторов наблюдается двухступенчатое восстановление, характерное для катионов Cu²⁺, и высокотемпературный пик поглощения водорода с максимумом выше 600°C. Температурный интервал и положение максимумов зависят от содержания меди в образце. Однако, за исключением образца с минимальным содержанием меди 0.2 % масс., восстановление, в основном, завершалось к 400°C. Поэтому, а также во избежание возможного роста частиц Cu⁰ вследствие их спекания при термообработке, для создания восстановленных форм Cu⁰ (Cu⁺)/SiO₂ в ходе синтеза биметаллических катализаторов редокс-методом была выбрана температура 400°C. Очевидно, что при этой температуре в низкопроцентных образцах CuO/SiO₂ не происходит полное восстановление Cu²⁺ до Cu⁰ (Рисунок 1, Б-В), поэтому при реализации методики синтеза этих катализаторов редокс-методом следует учитывать процесс окисления ионов Cu⁺ до Cu²⁺, согласно полуреакции (2). Таким образом, низкопроцентные катализаторы, по всей видимости, имеют более сложный состав, включающий биметаллические структуры Au/CuO и Au/Cu²⁺, а также медь в виде изолированных ионов или кластеров Cu⁺.

Восстановленные катализаторы CuO/SiO₂ нестабильны на воздухе и реокисляются, как это также отмечалось ранее, причем реокисление происходило в течение нескольких часов при стоянии восстановленного образца на воздухе [258]. Поэтому при проведении редокс синтеза золото-медных катализаторов необходимо избегать длительной экспозиции восстановленного медного катализатора в кислород-содержащей среде. На кривой ТПВ *реокисленного* на воздухе катализатора 0.2CuO/SiO₂ наблюдаются три пика поглощения водорода, которые сдвинуты в

область более низких температур, чем при восстановлении исходного катализатора (Рисунок 1 Г, Таблица 2). При этом соотношение поглощенного водорода к количеству меди в катализаторе составляет 1.44.

Характер восстановления биметаллических катализаторов $\text{Au/CuO}_x/\text{SiO}_2$, несмотря на одно и то же соотношение Au:Cu , зависит от общего содержания металлов.

Биметаллический катализатор $5\text{Au}/5\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ поглощает водород в основном в том же температурном интервале, что и исходный катализатор $5\text{CuO}/\text{SiO}_2$, но в меньшем количестве. Полученное мольное соотношение $\text{H}_2:\text{Cu}^{2+}=0.3$ (Таблица 2) соответствует мольному соотношению $\text{Au:Cu}=0.32$ в биметаллическом катализаторе. Можно предположить, что золото осаждается лишь на наиболее активных и легко окисляемых центрах нанесенных наночастиц меди.

Форма кривой восстановления образца $5\text{Au}/5\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ несколько отличается от кривой ТПВ исходного образца $5\text{CuO}/\text{SiO}_2$. Двойной пик восстановления CuO с максимумами при 240 и 263°C сдвинут в область более низких температур, по сравнению с монометаллическим образцом $5\text{CuO}/\text{SiO}_2$. При этом, появляется плечо при 310°C и пик низкой интенсивности при 560°C, а также исчезает пик при 640°C, который наблюдался на кривых ТПВ образца $5\text{CuO}/\text{SiO}_2$. Обнаруженные эффекты можно объяснить более легким восстановлением наночастиц CuO и изолированных ионов Cu^{2+} в результате взаимодействия $\text{Au}^0\text{-CuO}$.

Для биметаллических образцов с низким содержанием металлов обнаружено завышенное поглощение водорода, превышающее необходимое количество для полного восстановления Cu^{2+} в исходных CuO/SiO_2 образцах. Так, для биметаллического катализатора $0.8\text{Au}/0.8\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ (с атомным соотношением $\text{Au:Cu}=1:3$), получено соотношение $\text{H}_2:\text{CuO}=2.6$. На кривой ТПВ наблюдаются два пика. Первый пик, с максимумом при 280°C, учитывая соотношение $\text{H}_2:\text{CuO}=0.53$, можно отнести к более сложному, чем в монометаллическом образце $0.8\text{CuO}/\text{SiO}_2$, процессу восстановления ионов Cu^{2+} до Cu^+ и наночастиц CuO разной дисперсности. Второй, наиболее интенсивный, пик поглощения водорода с максимумом при 564°C наблюдается в высокотемпературной области в интервале 400-700°C. Поглощение водорода в этой области в предыдущих случаях было отнесено нами к стадии восстановления Cu^+ до Cu^0 . Однако, полученное для этого пика соотношение $\text{H}_2:\text{CuO}=1.8$ указывает на протекание и других процессов, возможно, образования силицидов и спилловера водорода.

В результате редокс-осаждения золота на восстановленный монометаллический образец $0.2\text{CuO}/\text{SiO}_2$ в атомном соотношении $\text{Au:Cu}=1:3$ получен катализатор, поглощающий водород в мольном соотношении $\text{H}_2:\text{CuO} = 1.12$. Профиль кривой восстановления данного катализатора усложняется, по сравнению с исходным монометаллическим образцом, и наблюдаются 5 пиков (пик с максимумом при температуре выше 700°C наблюдался при ТПВ носителя SiO_2 и был

отнесен к процессам, присущим носителю). Низкотемпературные пики с максимумами до 300°C наблюдались ранее при восстановлении биметаллических частиц Au-Cu в виде сплавов, нанесенных на TiO₂, и были отнесены к восстановлению биметаллических кластеров, обогащенных медью [259, 263]. Пики с максимумами при температурах выше 300°C можно отнести к процессам восстановления изолированных ионов Cu²⁺, причем максимумы поглощения водорода сдвинуты в область более низких температур, что говорит о более легком восстановлении Cu²⁺, чем в исходном монометаллическом образце - за счет взаимодействия Au-Cu²⁺. Вполне возможно, что взаимодействие Au-Cu²⁺ ослабляет связь изолированных ионов Cu²⁺ с носителем, что обуславливает подавление процессов, вызывающих завышенное поглощение водорода при восстановлении образца 0.2CuO/SiO₂. По-видимому, в образце 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂ связь Cu²⁺-SiO₂ сильнее, чем Au-Cu²⁺, так как эффекты, наблюдаемые при восстановлении катализатора 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ и связанные с завышенным поглощением водорода, для катализатора 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂ проявляются в малой степени.

Исследование катализаторов методом РФА

Фазовый состав биметаллических катализаторов Au/CuO_x/SiO₂, приготовленных редокс-методом и по стандартной методике совместного восстановления Au и Cu с помощью NaBH₄, а также монометаллических катализаторов Au/SiO₂, CuO/SiO₂, был исследован методом РФА. Полученные результаты приведены на дифрактограммах (Рисунок 2-4) и в Таблице 3

На дифрактограмме образца монометаллического золотого катализатора 0.8Au/SiO₂ (Рисунок 1. А) помимо интенсивной основной линии Au⁰ при 2θ=38.2°, соответствующей плоскости Au (1 0 0), присутствует широкая линия слабой интенсивности при 2θ=44.4°, которая соответствует плоскости Au (2 0 0). Эти линии наблюдаются также на дифрактограммах биметаллических золотосодержащих катализаторов с содержанием золота 0.8 % масс. и более. Следовательно, рентгенофазовый анализ катализаторов, полученных редокс методом, указывает на присутствие в катализаторах фазы металлического золота после редокс-нанесения, и тем самым подтверждает восстановление Au³⁺ до Au⁰ через прямую редокс реакцию.

Синтезированные редокс методом нанесенные биметаллические частицы Au/CuO обладают повышенной термостабильностью по сравнению с нанесенными частицами золота в монометаллическом катализаторе, что было подтверждено РФА образцов после испытаний в реакции окисления этанола при температурах 50-440°C. Согласно данным РФА, средний размер частиц золота в исходном образце монометаллического золотого катализатора 0.8Au/SiO₂, составляет 8-10 нм, а после испытания катализатора в реакции окисления этанола наблюдается рост частиц золота до ~15 нм. Средний размер частиц золота в образце исходного катализатора 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ составляет также 8 нм, но, в отличие от монометаллического катализатора

0.8Au/SiO₂, средний размер частиц в биметаллическом катализаторе остается неизменным после последовательных четырех испытаний образца в реакции окисления этанола. Однако, следует отметить, что в процессе испытаний изменяется морфология кристаллов в биметаллическом катализаторе. На дифрактограмме образца исходного катализатора 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ наблюдаются только две линии при $2\theta=38.2$ и 44.4° (Рисунок 2 А), тогда как на дифрактограмме образца после испытаний наблюдаются также слабые рефлексы при $2\theta=64.6$ и 77.5° , соответствующие плоскостям Au (2 2 0) и (3 1 1) (Рисунок 2 Б). Увеличение термической стабильности наночастиц Au-CuO, по сравнению с монометаллическими наночастицами золота, при синтезе катализаторов, нанесенных на силикагель и имеющих структуру «корка-ядро», наблюдали также в работе К. Бауэра (J. Chris Bauer) [101].

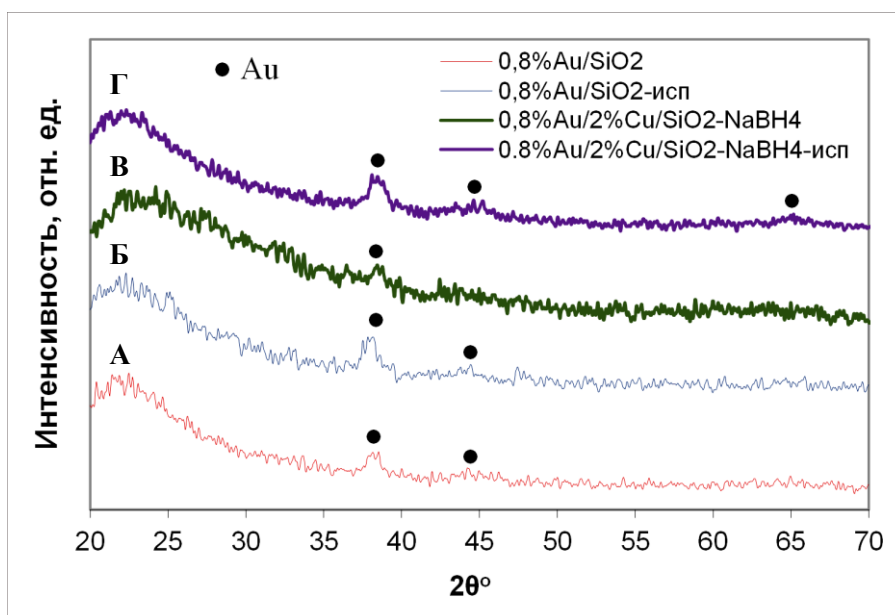


Рисунок 2. Дифрактограммы образца катализатора 0.8%Au/SiO₂: А - исходный, Б - после реакции окисления этанола, и образца 0.8%Au/2%Cu/SiO₂-NaBH₄: В - исходный, Г - испытанный в реакции окисления этанола (Г).

Результаты РФА приводят к выводу, что редокс-метод имеет явные преимущества в получении более термостабильных нанесенных биметаллических наночастиц Au/CuO_x/SiO₂, по сравнению с традиционным методом совместного восстановления прекурсоров золота и меди боргидридом натрия, использованном в работе [100]. Данные РФА (Рисунок 1 В, Г) показывают, что в случае катализатора 0.8Au/2Cu/SiO₂-NaBH₄, приготовленного этим методом, наблюдается увеличение нанесенных частиц Au почти в 2 раза после его испытания в реакции окисления этанола.

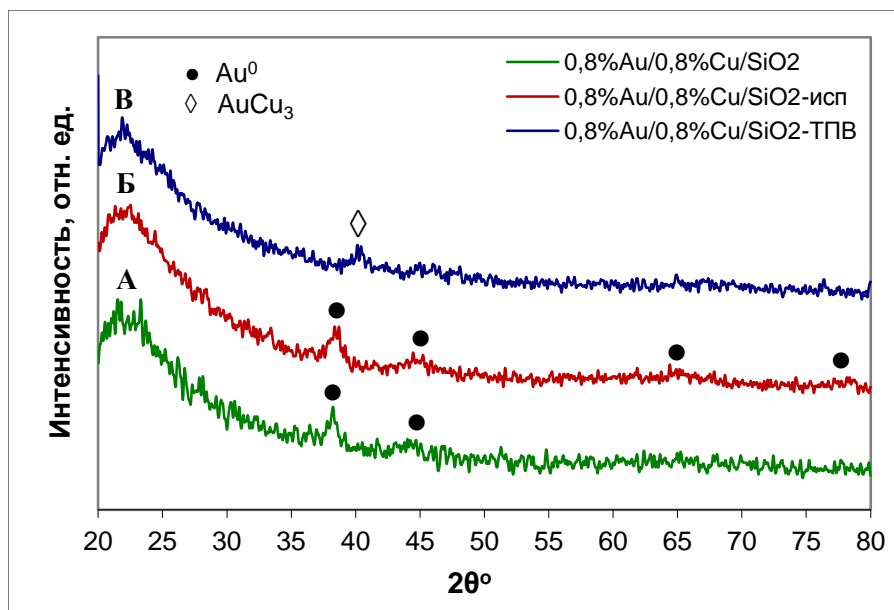


Рисунок 3. Дифрактограммы образца катализатора 0.8% Au/0.8% CuO_x/SiO₂: А - исходный, Б - после испытания в реакции окисления этанола, В - после восстановления в токе водорода при термопрограммируемом нагреве от 25 до 850°C.

РФА образцов, подвергнутых ТПВ, свидетельствует о наличии в них биметаллических частиц и контактов между фазами золота и меди при синтезе редокс-методом. Восстановление образца 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ в токе водородсодержащего газа в режиме термопрограммируемого нагрева от 25 до 850°C с последующим охлаждением до комнатной температуры приводит к исчезновению сигналов золота на дифрактограмме (Рисунок 3 В) и появлению слабого сигнала при $2\theta=40.5^\circ$, соответствующего плоскости (1 1 1) кубической фазы AuCu₃^[264]. Согласно данным фазовой диаграммы Au-Cu бинарных систем^[265], существование сплава AuCu₃ с кубической структурой возможно при температурах ниже 400°C. Вполне вероятно, что образование сплава происходит через стадии его изначального формирования при нагревании катализатора до 400°C, при дальнейшем нагревании до 850°C становится возможным образование отдельных фаз Au и Cu, и окончательное формирование фазы AuCu₃ имеет место при охлаждении системы до 400°C. Средний размер частиц образующегося сплава AuCu₃ также составляет 7-8 нм.

Увеличение содержания Au и Cu до 5% масс. в биметаллическом катализаторе при сохранении атомного соотношения Au:Cu=1:3 приводит к усилению интенсивности и сужению рефлексов фазы металлического золота на дифрактограмме (Рисунок 4 В), которые свидетельствуют об образовании хорошо окристаллизованных нанесенных наночастиц Au⁰ и увеличении их размеров. Средний размер частиц золота в катализаторе 5Au/5CuO_x/SiO₂ составляет 10-12 нм. Образование более крупных наночастиц Au в катализаторе 5% Au/5% CuO_x/SiO₂ обусловлено наличием крупных наночастиц CuO в исходном катализаторе 5% CuO/SiO₂ размером 15 нм, и при редокс-нанесении золото преимущественно осаждается на

низкокоординированных и легкоокисляемых центрах восстановленных частиц Cu, что подтверждается данными по заниженному поглощению H₂ при ТПВ.

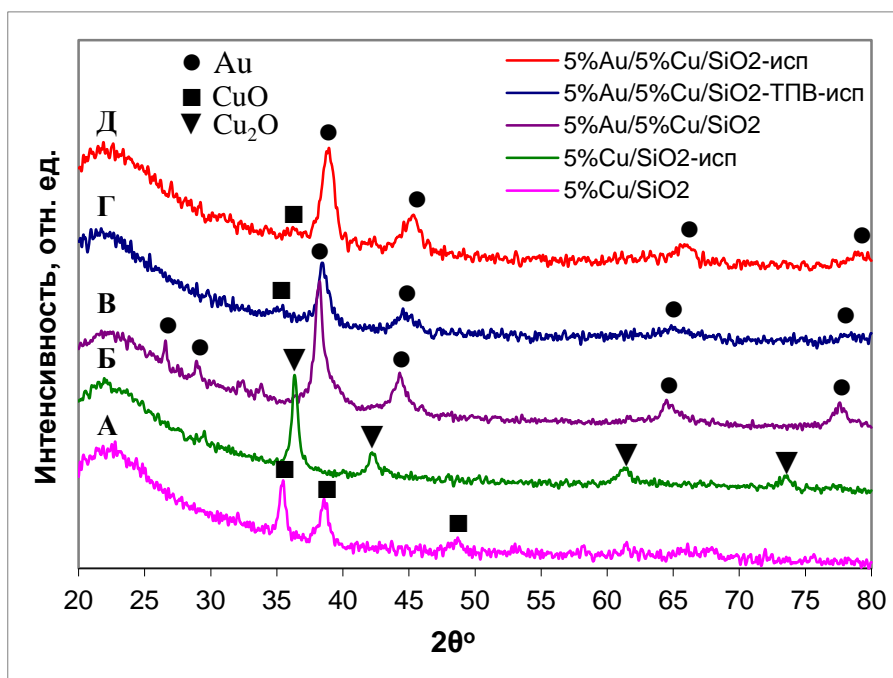


Рисунок 4. Дифрактограммы образцов катализаторов: А - 5%Cu/SiO₂: исходный; Б - 5%Cu/SiO₂ после испытания в реакции окисления этанола; В - 5%Au/5%Cu/SiO₂: исходный; Г - 5%Au/5%Cu/SiO₂, восстановленный в режиме ТПВ и испытанный в реакции окисления этанола; Д - 5%Au/5%Cu/SiO₂ после испытания в реакции окисления этанола.

Необходимо отметить, что, несмотря на относительно высокое содержание оксидной фазы меди в образце 5Au/5CuO_x/SiO₂, подтвержденное методом ТПВ-H₂ (см., Рисунок 1, Таблица 2), рефлексы фазы CuO не наблюдаются на дифрактограмме (Рисунок 4 В), что согласуется с данными, полученными для золото-медных катализаторов, синтезированных методом соосаждения зольей [100]. В то же время, для исходного монометаллического образца CuO/SiO₂ с содержанием меди 5% наблюдаются интенсивные рефлексы при $2\theta=35.5$ и 38.7° , соответствующие плоскостям (0 0 2) и (1 1 1) первичных кристаллов CuO со средним размером 14 нм.

Таким образом, можно сделать вывод, что использованная методика редокс-нанесения золота на наночастицы меди при содержании меди 5 % и атомном соотношении Au:Cu=1:3, включающая стадии синтеза нанесенного оксида меди, его восстановления до Cu⁰, и вновь ее частичное окисление за счет электрохимической реакции с окисленным золотом с получением биметаллических наночастиц Au/CuO_x без образования твердых растворов, приводит к формированию рентгеноаморфных частиц CuO_x в биметаллическом катализаторе. Уменьшение количества фазы CuO в результате восстановления образца, видимо, не является единственной причиной отсутствия рефлексов фазы CuO на дифрактограмме биметаллического образца

5Au/5CuO_x/SiO₂, поскольку для монометаллического образца CuO/SiO₂, причем с меньшим содержанием меди, 2% масс., вполне отчетливо наблюдаются рефлексы фазы CuO, при этом средний размер первичных кристаллов составляет 11 нм. Можно предположить, что имеет место формирование корочного слоя фазы CuO при образовании биметаллических частиц Au/CuO_x, что объясняет более легкое восстановление фазы CuO, чем в исходном монометаллическом катализаторе, согласно результатам ТПВ-H₂.

На дифрактограмме образца катализатора 5Au/5CuO_x/SiO₂, испытанного в реакции окисления этанола, присутствуют рефлексы фазы металлического золота, причем происходит уширение линий, что может быть обусловлено изменением формы наночастиц золота с формированием широкой контактной области вследствие пластического течения металла в условиях реакции (уменьшается минимальный размер первичных кристаллов), а также ростом напряжений внутри кристаллических наночастиц золота вследствие интеркаляции атомов меди и образования твердых растворов. Кроме того, наблюдается слабоинтенсивный уширенный сигнал фазы CuO. Однако все сигналы сдвинуты на 0.5° в область больших значений 2θ° (Рисунок 4 Д). Это свидетельствует в пользу образования твердых растворов Au-Cu в результате предварительной обработки катализаторов перед испытанием и в реакции окисления этанола при температурах 50-440 °С. Интересно, что для катализатора 5Au/5CuO_x/SiO₂, испытанного после термопрограммируемого восстановления при температурах 25-850°С, подобных сдвигов линий не происходит, но уширение линий также имеет место (Рисунок 4 Г). Вероятное уменьшение размеров частиц Au в результате термической обработки биметаллических золотосодержащих катализаторов обнаружено впервые.

Для монометаллического медного катализатора 5%Cu/SiO₂ наблюдается изменение фазового состава после его испытания в реакции. По-видимому, в реакции окисления этанола, нанесенные наночастицы CuO восстанавливаются до Cu₂O продуктами, адсорбированными на поверхности катализатора, в частности СО.

В случае низкопроцентного катализатора 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂ на дифрактограммах отсутствуют какие-либо рефлексы, вероятно, вследствие малого количества кристаллических фаз и малых размеров нанесенных частиц, ниже предела обнаружения методом РФА – для золота эта величина составляет 3 нм [229].

Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии

Морфологические характеристики низкопроцентных катализаторов, представляющих наибольший интерес, сложно исследовать методом STEM вследствие малого количества нанесенных металлов. Тем не менее, на микрофотографиях образца катализатора 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ отчетливо видны наночастицы, равномерно распределенные по поверхности

носителя (Рисунок 5). Как для свежего образца катализатора, так и для образца, испытанного в реакции окисления этанола, характерно широкое распределение частиц по размерам. После испытания катализатора в реакции происходит изменение характера этого распределения. Доля частиц со средними диаметрами 5-7 и 13-15 нм уменьшается, при этом почти в 1.5 раза увеличивается доля частиц со средним диаметром 9-11 нм, а также образуются агломераты размером более 20 нм. Тем не менее, средний размер нанесенных биметаллических частиц Au/CuO_x практически не изменяется и остается в интервале 7-9 нм как для свежего катализатора, так и после его испытания в реакции, что хорошо согласуется с данными РФА.

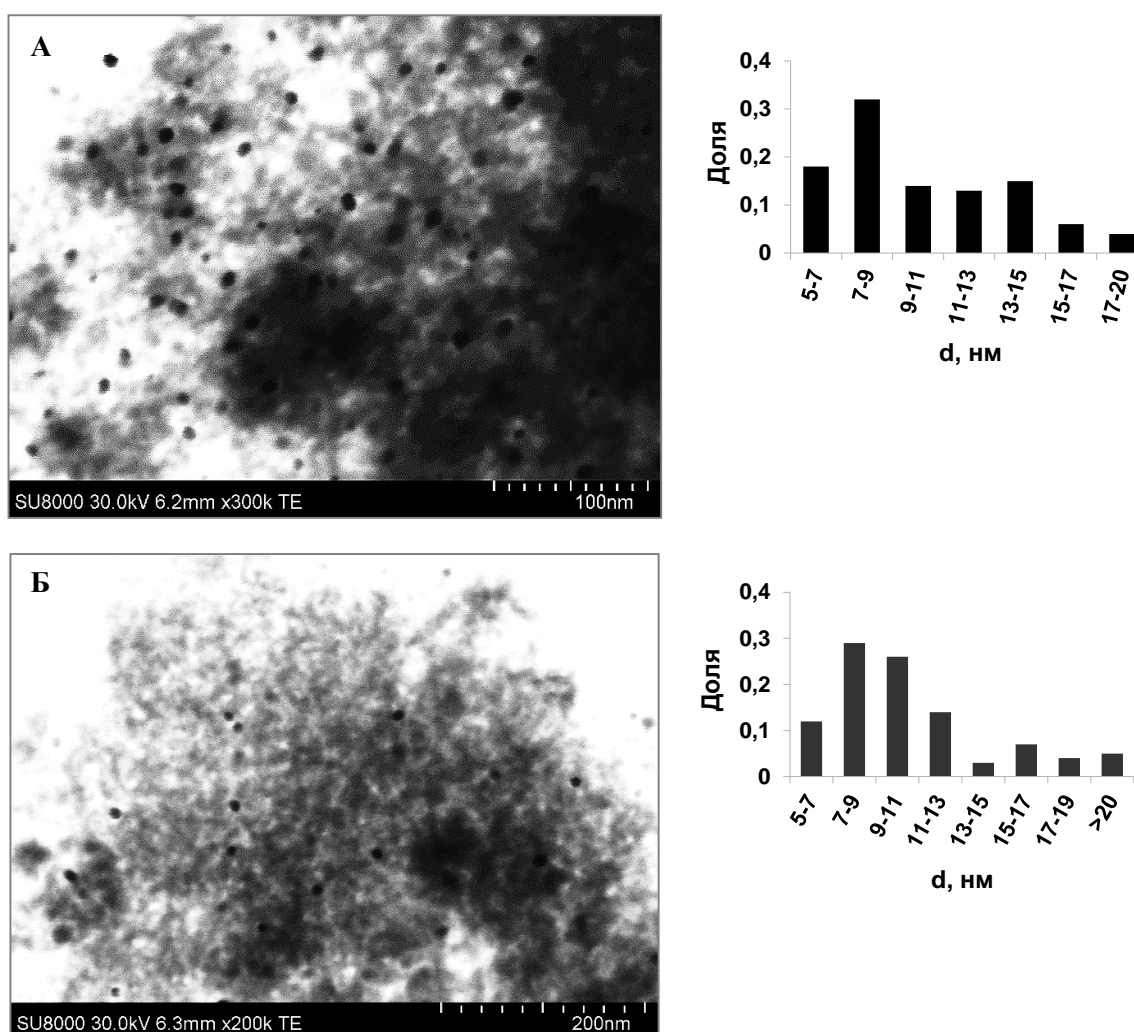


Рисунок 5. Микрофотографии катализатора: А - 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂: исходный образец; Б – образец 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂, испытанный в реакции газофазного окисления этанола; и соответствующее распределение частиц по размерам (справа).

Исследование катализаторов методом XAS

Электронное состояние нанесенных металлов в катализаторе 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ было исследовано методами абсорбционной спектроскопии рентгеновского излучения ближней и дальней структуры поглощения (XAS). Для выявления влияния методики приготовления

катализатора на электронное состояние нанесенных наночастиц также был исследован катализатор $0.8\text{Au}/2\text{CuO}/\text{SiO}_2\text{-NaBH}_4$. Результаты исследования представлены на Рисунках 6-9 и в Таблице 4. На Рисунке 6 приведены XAS спектры края поглощения Au L_3 золотосодержащих биметаллических катализаторов и золотой фольги, взятой в качестве образца сравнения. Совпадение энергии края поглощения Au L_3 для Au фольги и нанесенных наночастиц золота в образцах катализаторов в спектрах XAS подтверждает тот факт, что золото в синтезированных катализаторах находится в металлическом состоянии Au^0 , и это согласуется с результатами РФА.

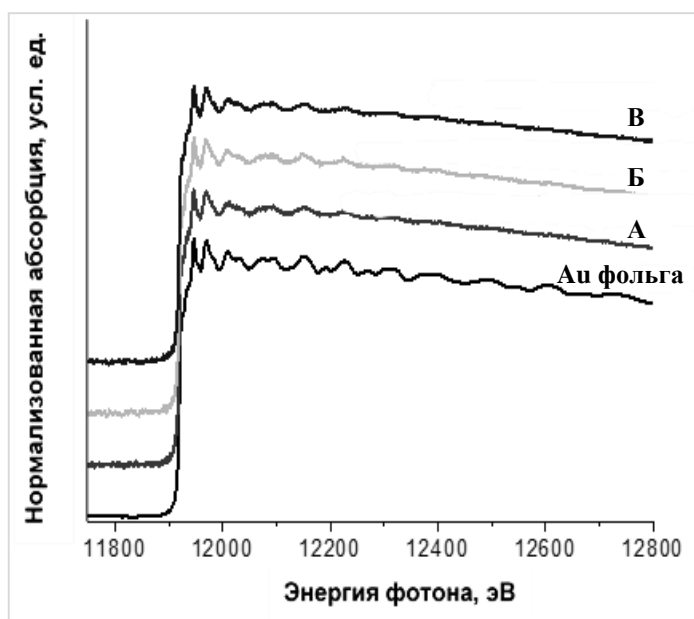


Рисунок 6. Спектры XAS края поглощения Au L_3 катализаторов $0.8\% \text{Au}/2\% \text{CuO}_x/\text{SiO}_2\text{-NaBH}_4$: А - исходный, Б - после испытания в реакции окисления этанола, и В - $0.8\% \text{Au}/0.8\% \text{CuO}_x/\text{SiO}_2$, полученного редокс-методом (В).

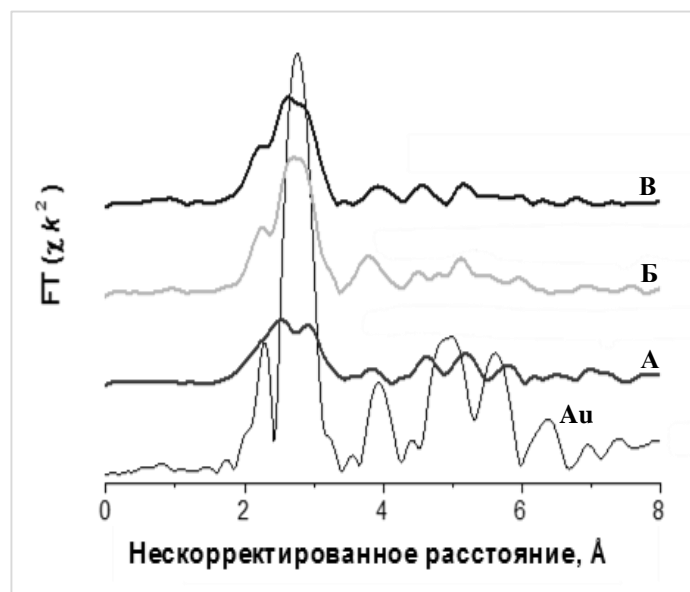


Рисунок 7. Спектры EXAFS-FT края поглощения Au L_3 катализаторов $0.8\% \text{Au}/2\% \text{CuO}_x/\text{SiO}_2\text{-NaBH}_4$: А - исходный, Б - после испытания в реакции окисления этанола, и В - $0.8\% \text{Au}/0.8\% \text{CuO}_x/\text{SiO}_2$, полученного редокс-методом.

Фурье-преобразование Au L₃ EXAFS (FT-EXAFS) осцилляций биметаллических золотосодержащих катализаторов и образца сравнения представлены на Рисунке 7. В спектре Au фольги первый двойной пик соответствует первой координационной сфере, состоящей из 12 атомов золота, отстоящих от центрального атома Au на действительном расстоянии 2.885 Å. EXAFS спектры биметаллических золотосодержащих катализаторов различаются формой сигналов и их интенсивностью, но совпадают с положением сигналов образца сравнения. Спектры EXAFS края Au L₃ биметаллических образцов можно аппроксимировать в r- и k-пространства моделью “оболочка атомов Au вокруг центрального абсорбирующего атома Au”. В Таблице 3 представлены параметры соответствия модели, найденные межатомные расстояния, координационные числа атомов Au и рассчитанный размер наночастиц Au. Как видно из полученных данных, размер частиц золота в образце 0.8Au/2CuO/SiO₂-NaBH₄ увеличивается почти в 2 раза после однократного использования катализатора в реакции, что согласуется с результатами РФА. Размер частиц Au в образце 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂, приготовленного редокс-методом, составляет порядка 4 нм. Тем не менее, присутствие в спектрах FT-EXAFS сигналов на больших расстояниях от центрального атома Au говорит о наличии более крупных частиц золота. Малые частицы золота, менее 4 нм, по всей видимости, легко спекаются в результате термической обработки катализаторов. Действительно, методом STEM было показано, что после испытания катализатора 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ в реакции доля частиц в нем размером 5-7 нм уменьшается, но увеличивается доля более крупных частиц.

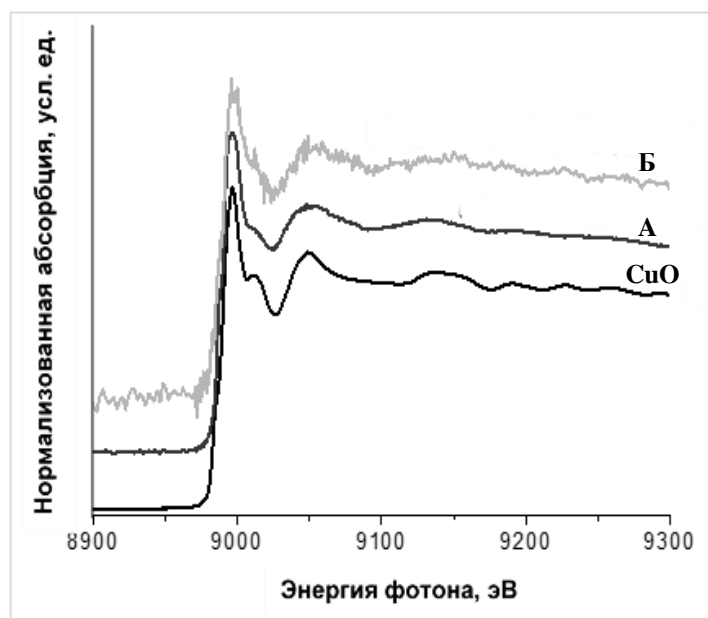


Рисунок 8. Спектры XAS края поглощения Cu K катализаторов: А - 0.8% Au/0.8% CuO_x/SiO₂, полученного редокс-методом, и Б - 0.8% Au/2% CuO_x/SiO₂-NaBH₄ после испытания в реакции окисления этанола.

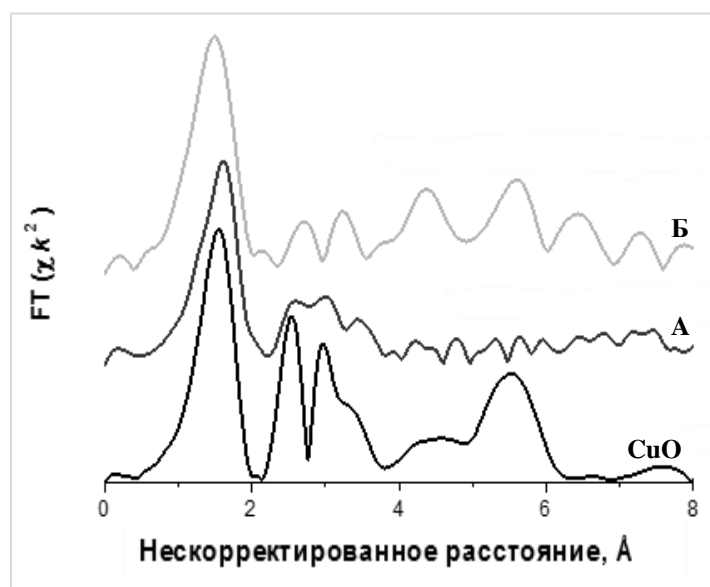


Рисунок 9. Спектры EXAFS-FT края поглощения Cu K катализаторов: А - 0.8% Au/0.8% CuO_x/SiO₂, полученного редокс-методом, и Б - 0.8% Au/2% CuO_x/SiO₂-NaBH₄ после испытания в реакции окисления этанола.

Анализ спектров XAS края поглощения Cu K образцов биметаллических катализаторов подтверждает присутствие в них меди в состоянии Cu²⁺. В спектре FT-EXAFS образца сравнения CuO первый пик соответствует первым двум координационным сферам, содержащим 4 атома O на действительном расстоянии 1.951-1.961 Å от центрального атома меди. FT-EXAFS Спектры образцов биметаллических катализаторов можно аппроксимировать в r- и k-пространствах моделью “оболочка из атомов кислорода вокруг центрального абсорбирующего атома Cu”. Параметры аппроксимации представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Результаты исследования образцов катализаторов Au/CuO_x/SiO₂ методом EXAFS-FT

| Образец | Траектория | r, Å | КЧ | σ ² ·10 ³ , Å ² | ΔE, eV | d _{Au} , Å |
|--|------------|-------------|------------|--|--------|---------------------|
| 0.8Au/2CuO/SiO₂-NaBH₄ | Au-Au | 2.85 ± 0.01 | 8.9 ± 0.5 | 9 ± 2 | 6 ± 1 | 16.4 ± 3.2 |
| 0.8Au/2CuO/SiO₂-NaBH₄-исп | Au-Au | 2.85 ± 0.01 | 9.8 ± 0.5 | 6 ± 1 | 6 ± 1 | 23.2 ± 7.0 |
| 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ | Au-Au | 2.85 ± 0.01 | 10.8 ± 0.2 | 8 ± 1 | 6 ± 1 | 42.6 ± 8.8 |
| 0.8Au/2CuO/SiO₂-NaBH₄ | Cu-O | 1.92 ± 0.02 | 3.5 ± 0.2 | 7 ± 1 | 13 ± 1 | - |
| 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ | Cu-O | 1.97 ± 0.01 | 3.4 ± 0.1 | 6 ± 1 | 15 ± 1 | - |

КЧ – координационное число; σ² - фактор Дебая-Веллера; ΔE – параметр аппроксимации потенциального поля

Отличие формы EXAFS спектра образца 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ от образца сравнения и относительно большое расстояние Cu-O могут свидетельствовать в пользу того, что медь в катализаторе 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ присутствует преимущественно не в форме оксида CuO, а, вероятно, в виде ионов Cu²⁺ связанных с носителем через кислород силанольных групп SiO₂.

Основные результаты исследования характеристик синтезированных катализаторов сведены в Таблице 4.

Таблица 4. Состав синтезированных моно- и биметаллических катализаторов Au/CuO_x/SiO₂

| Катализатор | Возможные состояния (по данным ТПВ-H ₂) | Фазовый состав (по данным РФА) | d (Au/Cu), нм (по данным РФА) |
|--|---|--|----------------------------------|
| 0.2%CuO_x | Cu ²⁺ | р.а. | н.д. |
| 2%CuO_x | CuO, Cu ²⁺ | CuO | 11 |
| 5%CuO_x | CuO, Cu ²⁺ | CuO | 14 (18 ^в) |
| 0.2%Au/0.2%CuO_x | Cu ²⁺ , Cu ⁺ | р.а. | н.д. |
| 0.2%Au/0.2%Cu-ТПВ | - | р.а. | н.д. |
| 0.2%Au/0.5%CuO_x | Cu ²⁺ , Cu ⁺ | р.а. | н.д. |
| 0.8%Au/0.8%CuO_x | CuO, Cu ²⁺ , Cu ⁺ | Au ⁰ (Au ⁰ , Cu ²⁺) ^а , | 8 (3-5) ^а / н.д. |
| 0.8Au%/0.8%Cu-ТПВ | - | AuCu ₃ | 8 (8) ^б |
| 0.8%Au/2%CuO_x | - | Au ⁰ | 8 / н.д. |
| 0.8%Au/2%CuO_x-NaBH₄ | - | Au ⁰ (Au ⁰ , Cu ²⁺) ^а | 10 (1,5-2.0) ^а / н.д. |
| 5%Au/5%CuO_x | CuO, Cu ²⁺ | Au ⁰ . | 10 / н.д. |
| 0.2%Au | - | р.а. | н.д. |
| 0.8%Au | - | Au ⁰ | 8 (15 ^в) |

^а Согласно данным EXAFS

^б Средний размер нанесенных частиц согласно данным STEM

^в Размер частиц после испытания в реакции газофазного окисления этанола при температурах 50-440°C
р.а. – рентгеноаморфная фаза; н.д. – не детектировано

На основании результатов физико-химического исследования катализаторов, синтезированных с использованием редокс-метода, можно сделать ряд заключений относительно их строения и свойств.

Наблюдаемое завышенное поглощения водорода и снижения температуры восстановления при ТПВ-H₂ низкопроцентных биметаллических катализаторов, возможно, обусловлены эффектом сильного взаимодействия Au-CuO_x, которое может приводить к спилловеру водорода при восстановлении катализатора. Однако проявление этого эффекта зависит от содержания активной фазы (золота и меди) в образце. Согласно данным РФА, восстановление катализатора 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ в режиме ТПВ сопровождается образованием сплава AuCu₃ без изменения размеров частиц, что свидетельствует о сильном контактном взаимодействии Au-CuO в исходном образце. Кроме того, как следует из результатов ТПВ анализа, XAS и некоторых литературных источников, в образце 0.8CuO/SiO₂ присутствуют изолированные ионы Cu²⁺, прочно связанные с носителем. Поэтому можно предполагать, что в восстановленном образце 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ формируется сильное контактное взаимодействие AuCu₃-SiO₂, которое может приводить к диссоциативной адсорбции водорода на поверхности

биметаллических частиц AuCu₃ при ТПВ и спилловеру водорода на носитель с его последующим частичным восстановлением, возможность которого была показана в работе [258]. Однако в катализаторе 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂ с меньшим содержанием активной фазы взаимодействие Au-Cu²⁺, вероятно, ослабляет связь изолированных ионов Cu²⁺ с носителем, что обуславливает подавление процессов, связанных с завышенным поглощением водорода при восстановлении монометаллического образца 0.2CuO/SiO₂. Тем не менее, в катализаторе 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂ связь Cu²⁺-SiO₂, по-видимому, более прочная, чем связь Au-Cu²⁺. Поэтому поглощение водорода при восстановлении катализатора 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂ существенно ниже, чем при восстановлении образца 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂

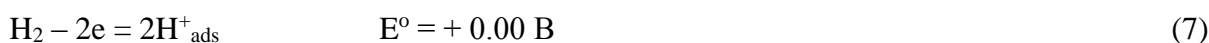
Методами РФА, ТПВ-H₂, STEM и XAS обнаружено, что: 1) в результате прямой редокс-реакции имеет место восстановление Au³⁺ до Au⁰ и окисление Cu⁰ (Cu⁺) до Cu²⁺, Cu⁺ и CuO_x, таким образом золото селективно осаждается на поверхности CuO/Cu²⁺; 2) в низкопроцентных биметаллических катализаторах медь преимущественно находится в виде кластеров или изолированных ионов Cu²⁺, связанных с SiO₂ через кислород носителя, и биметаллические частицы имеют формальный состав Au/Cu²⁺; 3) увеличение содержания металлов в катализаторах, приготовленных редокс-методом, приводит к увеличению размеров нанесенных частиц золота и изменению фазового состояния меди, т. е. медь в высокопроцентных образцах находится преимущественно в виде наночастиц CuO, а не в виде кластеров и изолированных ионов Cu²⁺; 4) биметаллические частицы Au/CuO_x обладают повышенной термостабильностью по сравнению с наночастицами золота в монометаллическом катализаторе с тем же массовым содержанием Au, так, например, средний размер частиц Au/CuO_x в катализаторе 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂ до и после его испытания в реакции окисления этанола остается равным 8 нм.

Таким образом, структура, морфология и фазовый состав синтезированных редокс-методом биметаллических катализаторов напрямую зависят от количества нанесенных металлов и атомного соотношения Au:Cu в образцах.

4.1.2. Биметаллические золото-палладиевые и золото-платиновые катализаторы

Палладиевые и платиновые наночастицы способны поглощать и удерживать большое количество водорода даже при комнатной температуре с образованием гидридов и других форм водорода [266, 267, 268]. Поэтому для них возможен синтез биметаллических катализаторов осаждением второго металла путем его восстановления предварительно адсорбированным водородом [232].

Биметаллические золото-палладиевые и золото-платиновые катализаторы были синтезированы по методике осаждения золота из раствора HAuCl_4 на поверхность наночастиц Pt или Pd через восстановление ионов $[\text{AuCl}_4]^-$ водородом, предварительно адсорбированным на поверхности наночастиц металла в исходном катализаторе, согласно реакциям (6-7):



В зависимости от требуемой температуры восстановления наночастиц металла в исходном монометаллическом катализаторе получение биметаллического катализатора осуществлялось либо непрерывно в суспензии (обе стадии), как в случае катализаторов Au/Pd/TiO_2 , либо – постадийно, а именно, через последовательное нанесение первичного металла, его восстановление водородом при повышенных температурах, и нанесение золота на наночастицы восстановленного металла в исходном катализаторе, как это было сделано при синтезе образцов Au/Pd/SiO_2 , Au/Pt/MeO_x (где $\text{MeO}_x = \text{TiO}_2$; CeO_2 ; CeZrO_x). В работе проведена оптимизация условий синтеза катализаторов в зависимости от состава катализаторов.

4.1.2.1. Катализаторы Au/Pd/TiO_2

В работе был синтезирован ряд биметаллических золото-палладиевых катализаторов с различным атомным соотношением Au:Pd (Таблица 5).

Использованная методика редокс-нанесения золота позволила количественно осадить золото из раствора HAuCl_4 на поверхности наночастиц Pd в атмосфере H_2 ; анализ пробы маточного раствора на присутствие ионов Au^{3+} дал отрицательный результат. При этом растворение Pd и его переход в раствор наблюдался только в случае нанесения золота редокс-реакцией в атмосфере аргона (см. Экспериментальную часть, Глава 3.1.3.1.2.).

Исследование катализаторов методами ТПВ-Н₂ и XANES

Состояние биметаллических частиц Au/Pd в полученных катализаторах было изучено методами ТПВ-Н₂ и XANES. Проведенные ТПВ эксперименты доказали присутствие металлического палладия в исходном катализаторе 0.5Pd/TiO₂ после обработки нанесенного прекурсора водородом в суспензии. На ТПВ-кривой восстановленного образца 0.5Pd/TiO₂ наблюдаются два максимума (Рисунок 10). Первый максимум можно отнести к растворению водорода наночастицами палладия при температурах ниже 0°C, а второй, регистрируемый при температурах 250-400°C – к восстановлению носителя TiO₂ в присутствии палладия ^[269], тогда как минимум при 60°C обычно относят к выделению водорода при разложении β-PdH ^[270]. Вследствие того, что интенсивность пика выделения водорода значительно превышает пик поглощения, можно заключить, что палладий был насыщен водородом еще в процессе обработки в суспензии.

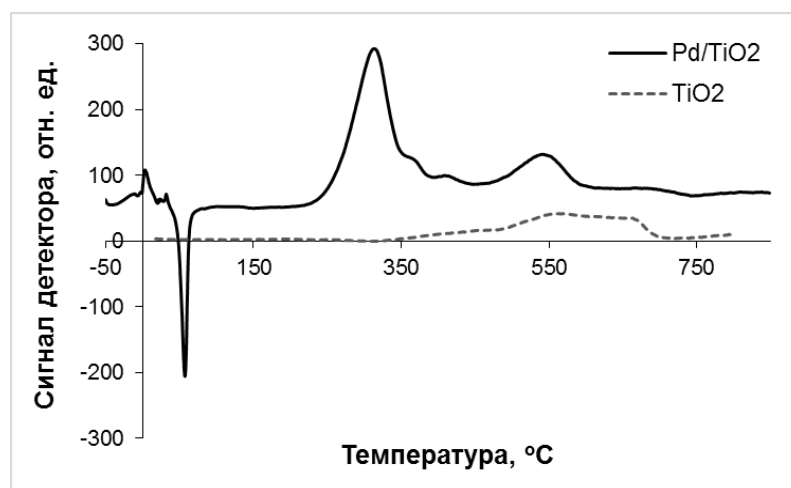


Рисунок 10. Кривые ТПВ катализатора 0.5Pd/TiO₂ и исходного носителя TiO₂

XANES исследования Au L₃ края показало, что золото в биметаллических Au/Pd катализаторах находится в металлическом состоянии и не меняет степень окисления в процессе газофазного окисления этанола (Рисунок 11).

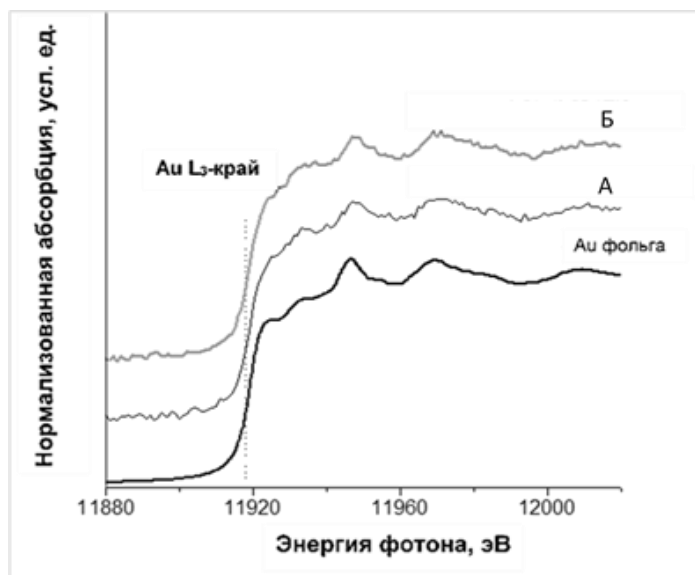


Рисунок 11. Спектры XANES края Au L₃ 0.5Au/0.5Pd/TiO₂ катализатора: (А) свежего, (Б) после испытания в газофазном окислении этанола.

Адсорбция СО на биметаллических частицах

В настоящей работе дисперсность нанесенных металлических наночастиц определяли по величине адсорбции СО в условиях, специфических для металлов платиновой группы [248]. Было установлено, что в выбранных условиях эксперимента адсорбция СО на Au/TiO₂ катализаторе не наблюдается, а средний размер частиц палладия рассчитанный на основании величины адсорбции СО на исходном образце Pd/TiO₂, согласуется с данными STEM (Таблица 4). Редокс-нанесение золота на поверхность наночастиц палладия в образце Pd/TiO₂ приводит к снижению адсорбции СО на Pd в биметаллических катализаторах при увеличении атомного соотношения Au:Pd, по сравнению с монометаллическим палладиевым образцом. Наиболее вероятно, что наблюдаемое снижение адсорбции СО связано с покрытием поверхности наночастиц Pd золотом в результате селективного осаждения Au на наночастицы Pd. Снижение адсорбции СО могло бы также быть связано с увеличением размеров частиц палладия в условиях нанесения золота редокс-методом. При этом рост частиц палладия может происходить путем растворения наиболее мелких наночастиц Pd⁰ и массопереносом Pdⁿ⁺ в растворе при низких pH реакционной смеси (pH=1-2) и при наличии ионов с высокой хелатирующей силой [232]. Однако ионы палладия не были зафиксированы в пробе маточного раствора после нанесения золота, а pH суспензии при проведении редокс-синтеза был достаточно высок, ~ 4-5 (Таблица 5), что минимизировало вероятность роста частиц Pd посредством массопереноса палладия через раствор в использованных условиях синтеза биметаллических Au/Pd/TiO₂ катализаторов.

Таблица 5. Влияние состава катализаторов Au/Pd/TiO₂ и условий их приготовления на дисперсность наночастиц Pd.

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

^a Концентрация HAuCl₄ в суспензии при редокс-нанесении золота

^б Размер биметаллических частиц Au/Pd, рассчитанный на основании STEM исследований

Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии

Исследование морфологических характеристик монометаллического катализатора 0.5Pd/TiO₂ и низкопроцентного биметаллического катализатора 0.05Au/0.5Pd/TiO₂ методом STEM показало, что как в исходном монометаллическом палладиевом катализаторе, так и в полученном редокс-методом биметаллическом образце наблюдаются равномерно нанесенные на TiO₂ наночастицы с узким распределением по размерам (Рисунок 12). Средний рассчитанный диаметр наночастиц палладия в образце 0.5Pd/TiO₂ составляет 2 нм, что согласуется с результатами определения дисперсности наночастиц Pd по адсорбции CO. В катализаторе 0.05Au/0.5Pd/TiO₂ размер полученных биметаллических частиц также варьируется в интервале 2-3 нм (Рисунок 12 А, В).

В монометаллическом палладиевом катализаторе после его испытания в газофазном окислении этанола происходит заметный рост частиц Pd, и их средний диаметр становится равным 3-5 нм (Рисунок 12 Б). В то же время, для биметаллического катализатора 0.05Au/0.5Pd/TiO₂ после его испытания в реакции рост частиц не столь значителен. Средний диаметр наночастиц Au/Pd составляет 2-4 нм (Рисунок 12 Г). Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что биметаллический Au/Pd катализатор обладает повышенной термостабильностью по сравнению с исходным монометаллическим Pd катализатором.

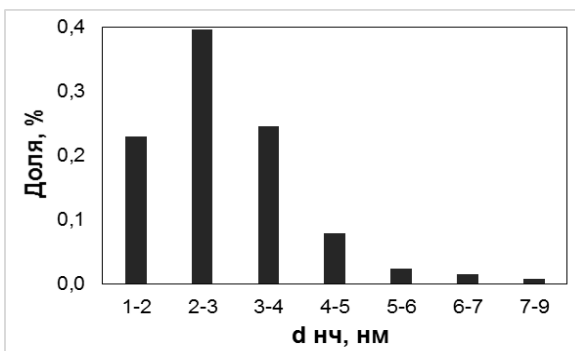
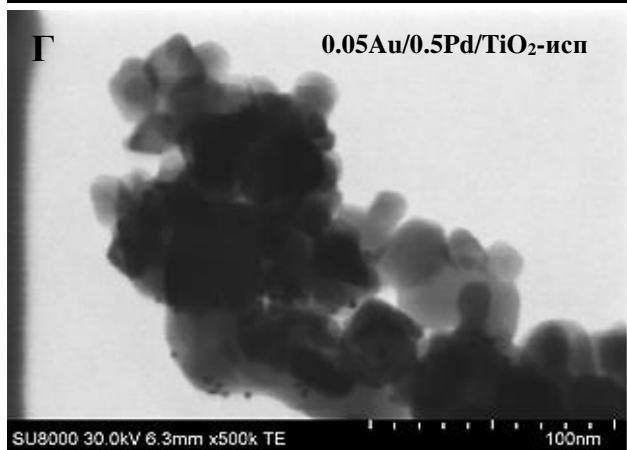
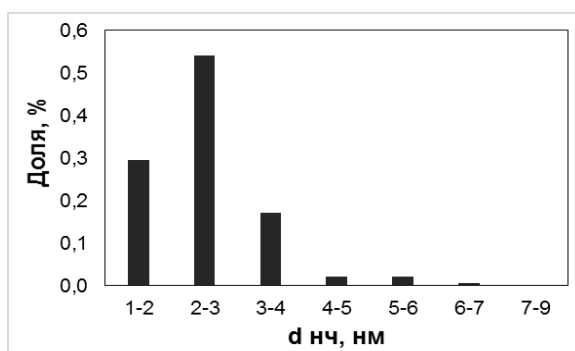
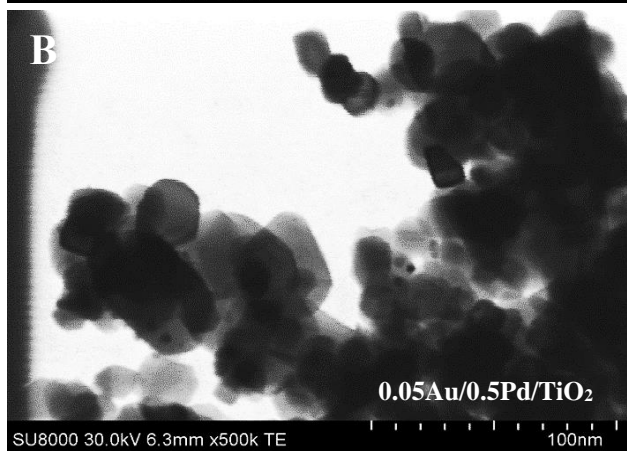
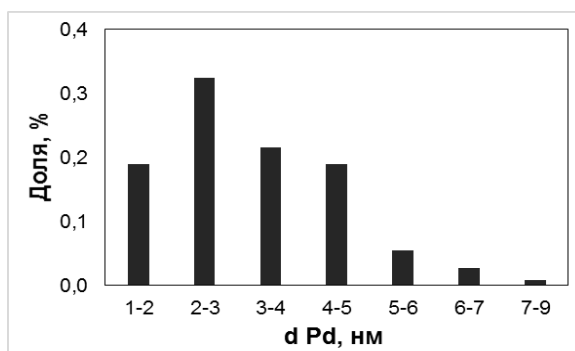
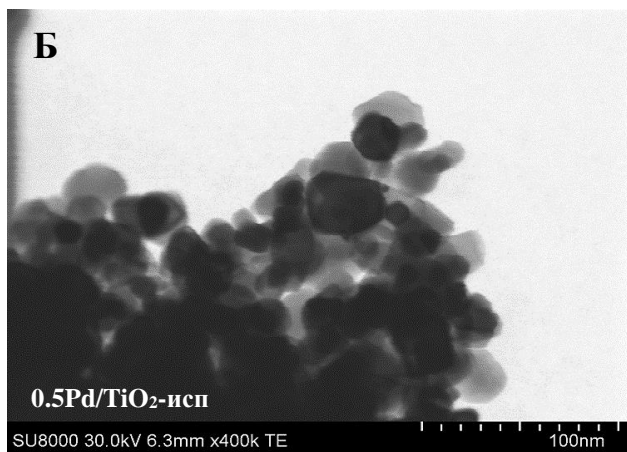
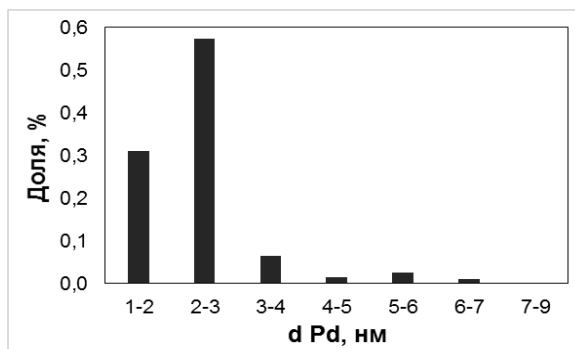
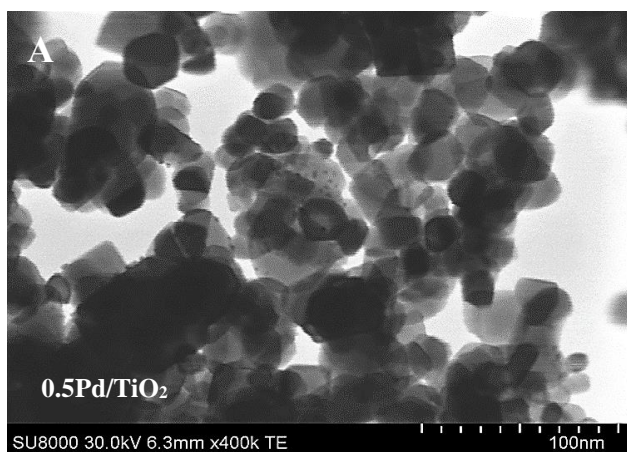


Рисунок 12. Микрофотографии образцов катализаторов: А - 0.5Pd/TiO₂; Б - 0.5Pd/TiO₂, испытанный в газофазном окислении EtOH; В - 0.05Au/0.5Pd/TiO₂; Г - 0.05Au/0.5Pd/TiO₂, испытанный в газофазном окислении EtOH.

Исследование катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО

Свойства Au/Pd/TiO₂ катализаторов были исследованы с помощью спектроскопии DRIFT адсорбированного СО на примере низкопроцентного катализатора 0.05Au/0.5Pd/TiO₂ до и после его испытания в газофазном окислении этанола. Также было проведено сравнение спектров биметаллического образца и монометаллического катализатора 0.5Pd/TiO₂ (Рисунки 13-15).

В спектре DRIFT адсорбированного СО на катализаторе 0.5Pd/TiO₂ наблюдаются две полосы при 2089 и 1955 см⁻¹ (Рисунок 13). Полоса при 2089 см⁻¹ может быть отнесена к линейной форме адсорбции СО на плоскости Pd (1 1 1) [227, 271]. При вакуумной десорбции СО происходит сдвиг этой полосы в сторону более низких значений волновых чисел, что свидетельствует о дипольном взаимодействии молекул СО, адсорбированного на гранях кристаллитов. Полоса при 1955 см⁻¹ отнесена к мостиковой форме адсорбции СО на грани Pd (1 0 0) при низких покрытиях СО [272; 227]. Необходимо отметить, что интенсивность полосы линейного карбонила Pd-CO выше интенсивности полосы, связанной с мостиковой формой адсорбции СО. При этом замечено, что первая полоса остается после вакуумной десорбции СО как при 20, так и при 60°C, что свидетельствует о достаточно прочной адсорбции СО на Pd в виде линейного карбонила, скорее всего, на дефектных центрах плоскости Pd (1 1 1), и, таким образом, подтверждает факт формирования высокодисперсных наночастиц Pd на TiO₂ при синтезе исходного монометаллического катализатора 0.5Pd/TiO₂ по выбранной методике.

В спектре DRIFT адсорбированного СО на свежем катализаторе 0.05Au/0.5Pd/TiO₂ присутствуют две полосы при 2131, 2089 см⁻¹, а также сдвоенная полоса с максимумами при 1936 и 1957 см⁻¹ (Рисунок 14). Как и в случае монометаллического Pd катализатора, полоса при 2089 см⁻¹ может быть отнесена к линейной форме адсорбции СО на плоскости Pd (1 1 1). Полоса при 1957 см⁻¹ соответствует мостиковой адсорбции СО на атомах Pd плоскости (1 0 0). В отличие от монометаллического образца 0.5Pd/TiO₂, для биметаллического катализатора 0.05Au/0.5Pd/TiO₂ характерна более низкая интенсивность полосы линейной адсорбции СО по сравнению с интенсивностью полосы мостиковой формы адсорбции СО. При этом снижается интенсивность всех полос, что может быть результатом нанесения золота на плоскости наночастиц Pd (1 1 1). Полоса при 1936 см⁻¹ не наблюдалась в спектре катализатора 0.5Pd/TiO₂ и была отнесена к мостиковой форме адсорбции СО на центрах биметаллических частиц Au/Pd, что согласуется с опубликованными данными [227]. Однако, полоса при 1936 см⁻¹ исчезает при вакуумировании образца уже при 20°C, что свидетельствует о непрочном связывании молекулы СО с центром адсорбции.

На основании литературных данных [273, 274], полосу при 2131 см⁻¹ можно отнести к линейной форме адсорбции СО на Au⁺ или Au^{δ+}, что ранее наблюдали в достаточно широком интервале волновых чисел: 2120-2191 см⁻¹ для Au⁺-СО и 2127-2152 см⁻¹ для Au^{δ+}-СО. Тем не

менее, принимая во внимание результаты XANES, подтверждающие металлическое состояние золота в биметаллическом катализаторе $0.5\text{Au}/0.5\text{Pd}/\text{TiO}_2$, полоса при 2131 см^{-1} в ИК-спектре адсорбированного CO на катализаторе $0.05\text{Au}/0.5\text{Pd}/\text{TiO}_2$ была отнесена к образованию линейного карбонила $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$. По всей видимости, центры $\text{Au}^{\delta+}$ находятся на периметре контакта биметаллической частицы и носителя TiO_2 . Этот факт косвенно подтверждается и тем, что интенсивность полос, соответствующих мостиковой форме адсорбции CO на атомах Pd^0 , превышает интенсивность полос линейного карбонила $\text{Pd}^0\text{-CO}$, в то время как, например, для гомогенных сплавов Au-Pd ранее наблюдалось увеличение интенсивности полосы линейного карбонила вследствие уменьшения числа находящихся рядом атомов Pd из-за внедрения атомов золота в кристаллическую решетку Pd [227].

Таким образом, сравнение спектров DRIFT CO, адсорбированного на биметаллическом низкопроцентном катализаторе $0.05\text{Au}/0.5\text{Pd}/\text{TiO}_2$ и монометаллическом исходном катализаторе Pd/TiO_2 свидетельствует о селективном нанесении золота на наночастицы Pd (на гранях и периметре контакта Pd-TiO₂) с образованием биметаллических частиц сложного строения.

В спектре DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе $0.05\text{Au}/0.5\text{Pd}/\text{TiO}_2$, испытанном в газофазном окислении этанола, наблюдается сдвиг всех полос, характерных для свежего образца этого катализатора (Рисунок 15). Красный сдвиг полосы $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$ и голубой сдвиг полос Pd-CO и Au/Pd-CO свидетельствуют о росте частиц в процессе обработки катализатора до реакции и/или в процессе реакции [227]. Однако, как показывают данные STEM, размер частиц Au/Pd в катализаторе $0.05\text{Au}/0.5\text{Pd}/\text{TiO}_2$ увеличивается незначительно. Тем не менее, увеличение интенсивности полосы Au-CO относительно интенсивности полос Pd-CO может быть вызвано покрытием поверхности наночастиц Pd золотом вследствие его поверхностной диффузии при 300°C (в ходе предварительной обработки катализатора и каталитического эксперимента). Кроме того, в процессе вакуумной десорбции молекул CO при 20°C в ИК-спектре полосы линейных карбониллов Au-CO и Pd-CO не исчезают, как это наблюдалось для свежего образца биметаллического катализатора, что свидетельствует о некоторой перестройке поверхности биметаллических частиц Au/Pd, т. е. о формировании новых дефектных центров адсорбции CO в результате предварительной обработки катализатора и в реакции газофазного окисления этанола.

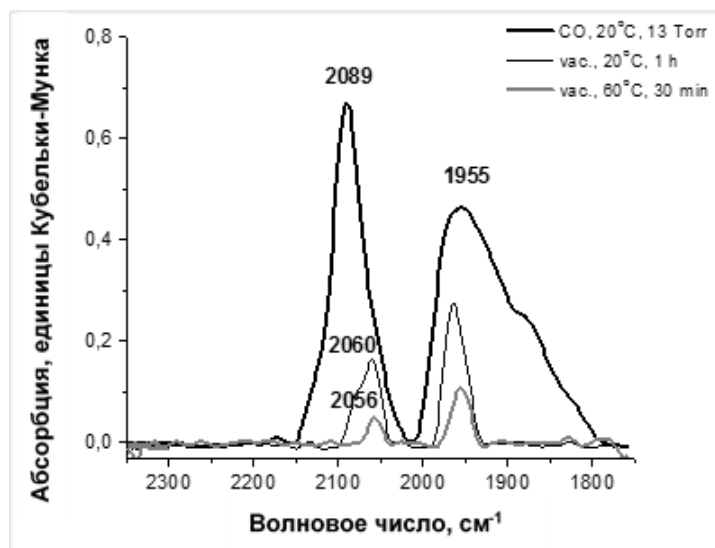


Рисунок 13. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе $0.5\text{Pd}/\text{TiO}_2$ и после вакуумирования образца при 20°C (1 ч) и 60°C (30 мин).

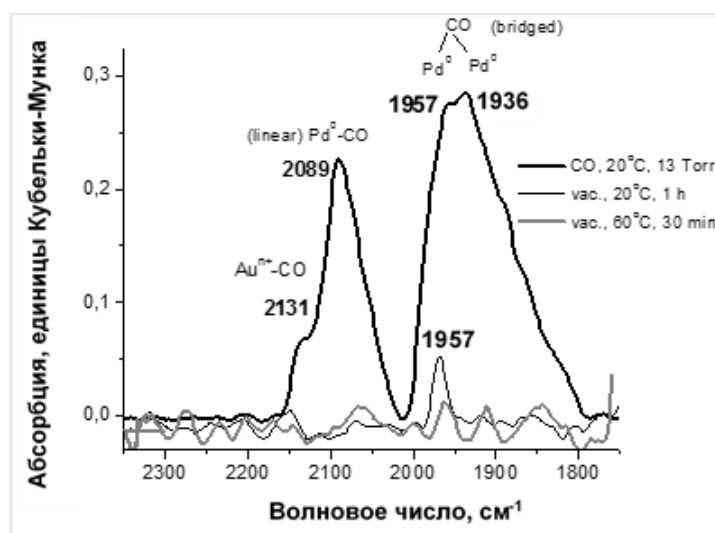


Рисунок 14. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе $0.05\text{Au}/0.5\text{Pd}/\text{TiO}_2$ и после вакуумирования образца при 20°C (1 ч) и 60°C (30 мин).

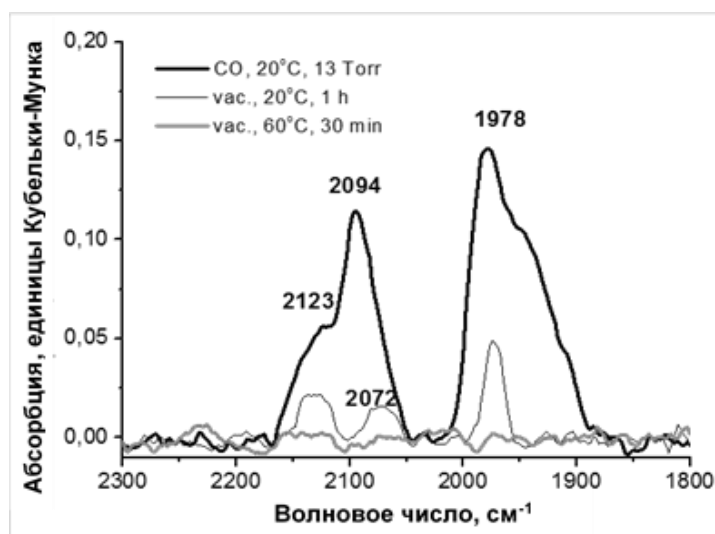


Рисунок 15. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе $0.05\text{Au}/0.5\text{Pd}/\text{TiO}_2$, испытанного в реакции окисления этанола, и после вакуумирования этого образца при 20°C (1 ч) и 60°C (30 мин).

На основании результатов исследования катализаторов методами адсорбции СО и STEM можно сделать вывод, что использованный в работе редокс-метод позволяет селективно нанести золото на поверхность наночастиц Pd с образованием высокодисперсных биметаллических частиц Au/Pd размером ~ 3 нм, характеризующихся высокой термической стабильностью. Однако, исходя из результатов исследования катализаторов ИК-спектроскопией адсорбированного СО, можно предположить, что в ходе термической обработки катализаторов происходит перестройка поверхности биметаллических частиц без изменения их размеров. Данные ИК-спектроскопии и спектроскопии EXAFS указывают на то, что золото в биметаллических катализаторах Au/Pd/TiO₂ находится в металлическом состоянии, при этом присутствуют центры Au^{δ+}, предположительно, на границе контакта биметаллической частицы Au-Pd и носителя TiO₂.

4.1.2.2. Катализаторы Au/Pt/TiO₂

Биметаллические золото-платиновые катализаторы были приготовлены с варьированием атомного соотношения Au:Pt = 0.025:1; 0.05:1, 0.5:1, 1:1. Изменение содержания золота в столь широком диапазоне предполагает варьирование его исходной концентрации в суспензии при редокс-нанесении. Поэтому при синтезе этих катализаторов было также рассмотрено влияние концентрации раствора прекурсора золота на состояние металлов в катализаторе.

Влияние условий приготовления и состава катализатора на морфологические характеристики и размер биметаллических частиц Au/Pt

На рентгенограммах платиновых и золото-платиновых образцов на носителе TiO₂ присутствуют только рефлексы носителя, что свидетельствует о высокой дисперсности нанесенных металлов.

Морфологические характеристики монометаллических катализаторов 1Au/TiO₂-DPU и 1Pt/TiO₂, а также биметаллических золото-платиновых образцов изучены методом STEM (Рисунок 16).

В катализаторе 1Au/TiO₂ частицы золота равномерно распределены по поверхности носителя, и средний размер частиц составляет ~ 5 нм (Рисунок 16 А).

Использованная методика синтеза катализатора Pt/TiO₂ позволила получить высокодисперсное и равномерное нанесение на TiO₂ наночастиц металлической платины с узким распределением по размерам и средним диаметром 2 нм (Рисунок 16 Б), что согласуется с результатами определения дисперсности платины по адсорбции СО (Таблица 5).

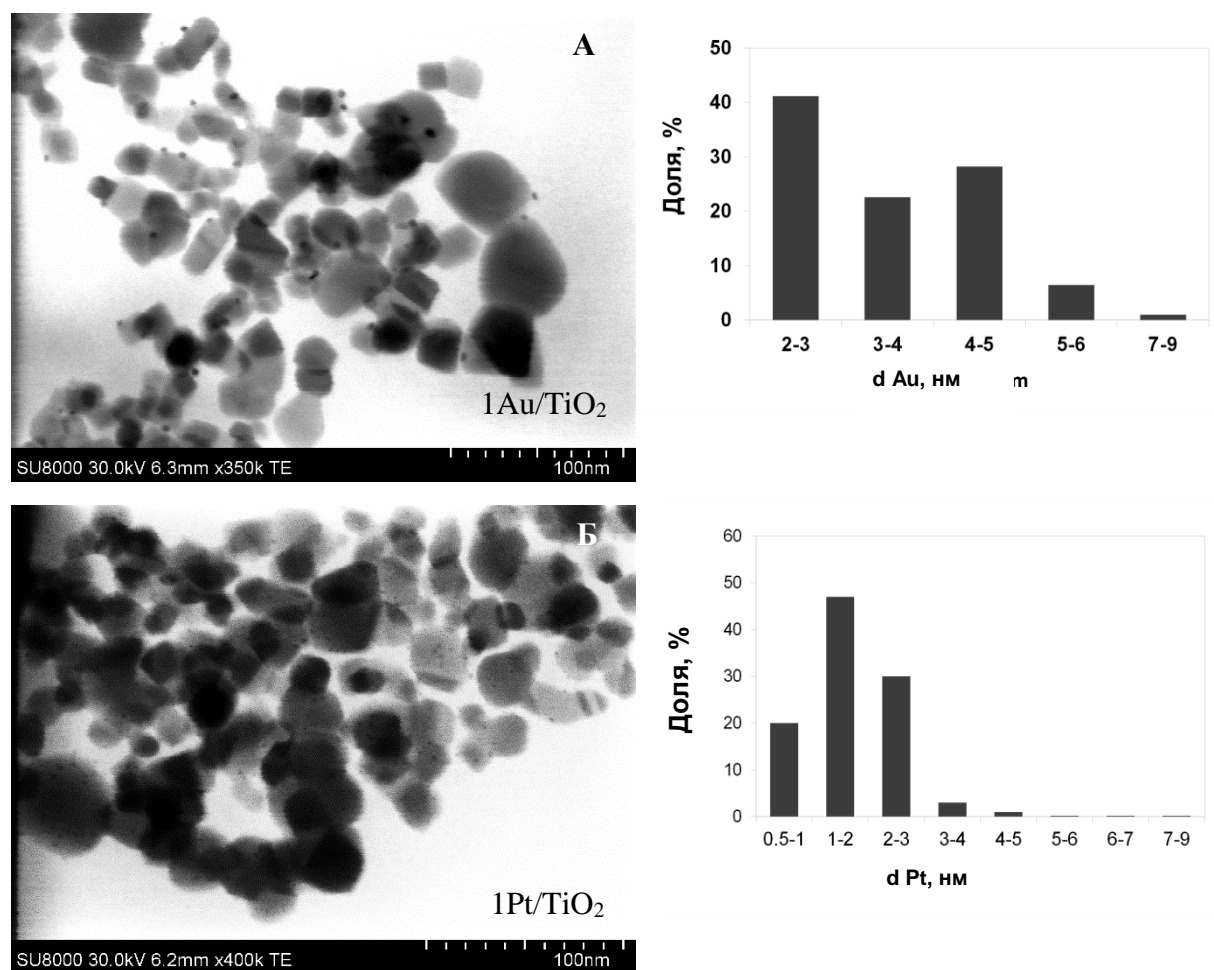


Рисунок 16. Микрофотографии монометаллических катализаторов: А - 1% Au/TiO₂ и Б - 1% Pt/TiO₂ ; статистическое распределение частиц по размерам (справа).

Нанесение небольших количеств золота (0.025 и 0.05 % масс.) на наночастицы платины редокс-методом из разбавленных растворов H₂AuCl₄ с концентрацией 0.3-0.5 мМ не меняет распределение частиц по размерам, и средний диаметр биметаллических частиц Au/Pt остается равным ~2 нм (Таблица 6). Напротив, нанесение золота на наночастицы платины при атомном соотношении Au:Pt = 1:1 в значительной степени влияет на распределение биметаллических частиц по размерам и их средний диаметр. При этом в процессе редокс-нанесения золота важную роль играет концентрация прекурсора золота H₂AuCl₄ и pH суспензии (Рисунок 17, А-В, Таблица 6). Так, редокс-нанесение золота из разбавленного раствора H₂AuCl₄ (3.37 мМ) при синтезе образца 1Au/1Pt/TiO₂-р приводит к равномерному и дисперсному распределению наночастиц Au/Pt по размерам со средним диаметром биметаллических наночастиц ~2 нм (Рисунок 17 В). При этом, согласно данным по адсорбции СО, для образцов 0.5Au/1Pt/TiO₂ и 1Au/1Pt/TiO₂-р, полученных из разбавленных растворов H₂AuCl₄ с концентрацией 2-3 мМ и pH суспензии = 2, размер наночастиц Pt уменьшается по сравнению с размером наночастиц платины в исходном катализаторе Pt/TiO₂ (Таблица 6). В случае синтеза катализатора 1Au/1Pt/TiO₂-к из раствора с

большей концентрацией HAuCl_4 (8.16 мМ) и рН суспензии равном 1 образуются биметаллические частицы с бимодальным распределением по размерам и средними диаметрами, равными 3 и 10 нм (Рисунок 17 А). На микрофотографиях катализатора 1Au/1Pt/TiO₂ видны крупные биметаллические частицы с хорошо различимой границей контакта двух монометаллических фаз (Рисунок 17 Б). Кроме того, исходя из данных по адсорбции СО, можно заключить, что использование раствора прекурсора золота с высокой концентрацией, а, следовательно, при низком рН суспензии при редокс-нанесении золота, приводит к росту частиц Pt в биметаллическом образце (Таблица 6).

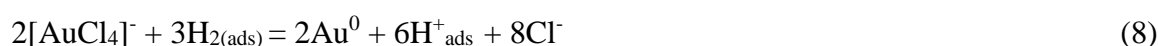
Таблица 6. Влияние состава катализаторов Au/Pt/TiO₂ и условий их приготовления на дисперсность наночастиц Pt.

| Образец | Au:Pt ат. отн. | [HAuCl ₄] ^a , ммоль/л | рН суспензии | Адсорбция СО, ммоль/г (кат) | Дисперсность Pt, % | d (Pt), нм |
|-------------|----------------|--|--------------|-----------------------------|--------------------|--------------------------|
| 1Pt | 0 | - | - | 0.025 | 49 | 2.3 (2) ^б |
| 0.025Au/1Pt | 0.025 | 0.31 | 3 | 0.025 | 49 | 2.3 (2) ^б |
| 0.5Au/1Pt | 0.50 | 2.45 | 2 | 0.033 | 64 | 1.8 |
| 1Au/1Pt-р | 1.01 | 3.37 | 2 | 0.047 | 92 | 1.2 (2) ^б |
| 1Au/1Pt-к | 1.01 | 8.16 | 1 | 0.017 | 33 | 3.4 (3 и 7) ^б |
| 1Au | - | - | - | нет | - | -(5) ^б |

^a Начальная концентрация HAuCl_4 в суспензии при редокс-нанесении золота

^б В скобках указан размер частиц Au, Pt и Au/Pt, рассчитанный на основании STEM исследований

Как было отмечено выше, редокс-синтез биметаллических Au/Pt катализаторов протекает согласно реакциям (8):



Изменение концентрации HAuCl_4 и рН суспензии при редокс-нанесении золота изменяет электродный потенциал пар $[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}^0$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}^0$ и H^+/H_2 в соответствии с уравнением Нернста (9-10).

$$E_{\text{M}^+/\text{M}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}\right) \quad (9)$$

$$E_{\text{H}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}\right) \quad (10)$$

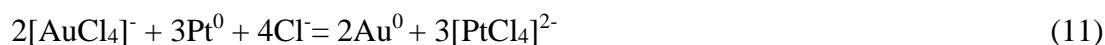
Вследствие изменения электродных потенциалов пар E_1 $[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}^0$ и E_2 $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}^0$ изменяется разность E_1-E_2 , как показано в таблице 7.

Таблица 7. Влияние условий приготовления катализаторов Au/Pt/TiO₂ с высоким и низким атомным соотношением Au:Pt на электродный потенциал пар $[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}^0$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}^0$ и механизм осаждения Au

| Катализатор | Т, К | C $[\text{AuCl}_4]^-$, мМ | рН | E _н H ⁺ /H ₂ , В | E ₁ [AuCl ₄] ⁻ /Au ⁰ , В | E ₂ [PtCl ₄] ²⁻ /Pt ⁰ , В | Нанесение Au | |
|--------------------|------|-------------------------------|----|---|---|--|--|--|
| | | | | | | | Прямая РР ^а | Восстановление водородом |
| 0.025Au/1Pt | 295 | 0.63 | 3 | -0.15 | 1.11 | 0.99 | - (E ₁ ≈E ₂) | + (E ₁ >E _н) |
| 1Au/1Pt-к | | 8.16 | 1 | -0.12 | 1.06 | 0.84 | + (E ₁ >E ₂) | + (E ₁ >E _н) |

^а РР – редокс-реакция

Из сказанного следует, что редокс-нанесение золота из концентрированных растворов при синтезе катализаторов с высоким атомным соотношением Au:Pt может протекать и через восстановление золота преадсорбированным водородом, и через прямую поверхностную редокс-реакцию (уравнения **11**, **11 а**, **11 б**).



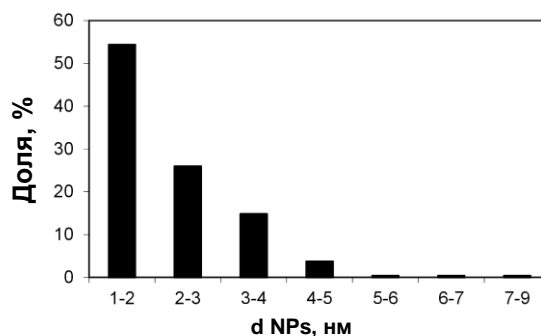
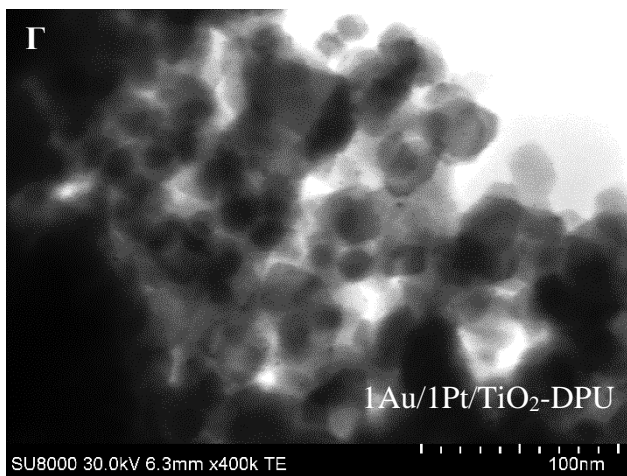
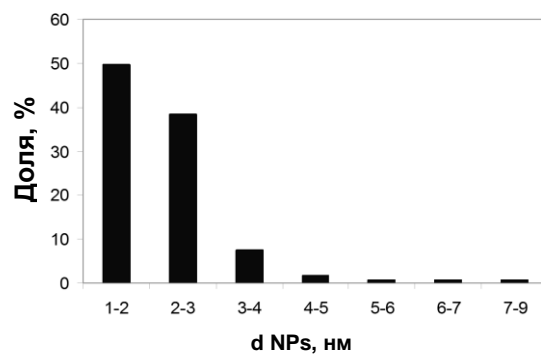
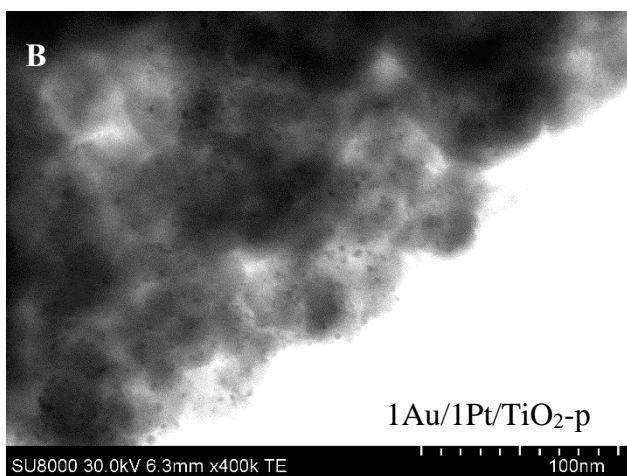
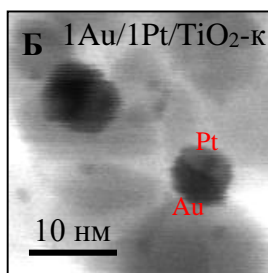
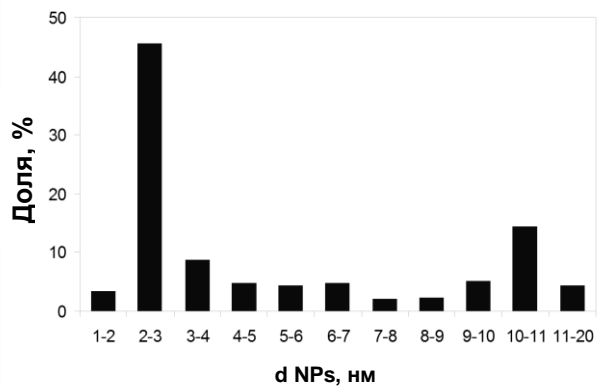
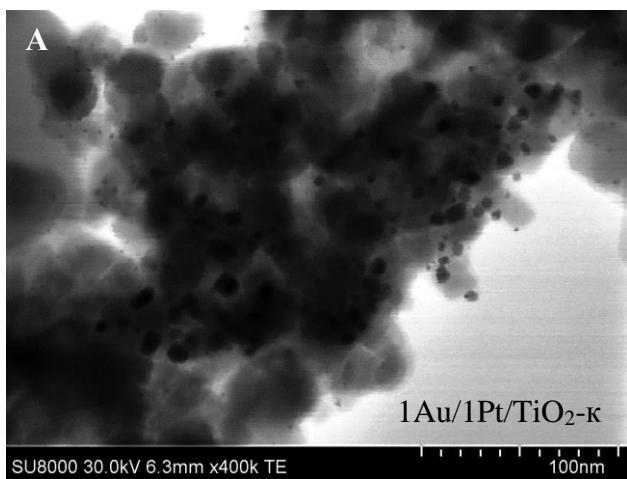


Рисунок 17. Микрофотографии биметаллических катализаторов: А - 1% Au/1% Pt/TiO₂-к; Б - 1% Au/1% Pt/TiO₂-к – увеличенное изображение биметаллических частиц; В - 1% Au/1% Pt/TiO₂-p; Г - 1% Au/1% Pt/TiO₂-DPU; распределение частиц по размерам (справа).

При этом образующиеся ионы платины могут вновь восстанавливаться на наночастицах металлической платины за счет адсорбированного водорода (уравнение **12**). Следует также отметить, что образование значительного количества ионов Cl^- в результате реакции **8** ведет к смещению равновесия в уравнении **11**. При этом процессы **8** и **12** могут происходить одновременно, и биметаллические частицы Au/Pt будут осаждаться на поверхности наночастиц Pt с частичным покрытием биметаллических частиц платиной, в частности, на границе контактного взаимодействия Au-Pt, образуя крупные агрегаты, которые наблюдаются на микрофотографиях STEM (Рисунок 17, А-Б). Однако, даже при отсутствии прямого редокс-нанесения золота, рост частиц Pt может быть связан с каталитическим действием ионов $[\text{AuCl}_4]^-$ при низких pH суспензии, а именно с растворением низкокоординированных атомов платины в присутствии ионов H^+ и Cl^- (уравнение **13**), и переходом ионов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в раствор с последующим их редокс-восстановлением на поверхности наночастиц Pt адсорбированным водородом в соответствии с уравнением **12**. При синтезе катализатора 1Au/1Pt/TiO₂-к в пробе маточного раствора, действительно, присутствовали ионы Pt^{2+} , что доказывает возможность массопереноса платины через раствор.

Как показано в работе ^[235], в случае прямого редокс-нанесения золота, оно осаждается преимущественно на низкокоординированных центрах наночастиц платины, и это ведет к росту биметаллических частиц. При этом одновременное редокс-осаждение золота через преадсорбированный водород способствует образованию дисперсных биметаллических частиц Au/Pt. Это является причиной обнаруженного бимодального распределения размеров частиц Au/Pt в катализаторе Au/Pt/TiO₂-к.

В то же время, при низких атомных соотношениях Au:Pt (0.025:1; 0.05:1) прямого редокс-нанесения золота не происходит (Таблица 7), и золото может осаждаться на всей доступной поверхности наночастиц платины через адсорбированный водород, в результате чего образуются только высокодисперсные биметаллические частицы размером около 2 нм.

При использовании разбавленного раствора HAuCl_4 (с концентрацией 2-4 мМ) даже при относительно высоком атомном соотношении Au:Pt (0.5Au/1Pt/TiO₂ и 1Au/1Pt/TiO₂-p) также образуются высокодисперсные биметаллические частицы Au/Pt (Рисунок 17 В, Таблица 7). Более того, согласно данным по адсорбции CO, наблюдается формальное редиспергирование частиц Pt^0 . Это явление может быть связано, с переходом металлической платины в раствор в виде ионов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и их электростатической адсорбцией на носителе TiO₂ при pH=2-3 ^[275], т. е. при значении pH, меньшем, чем pH изоэлектрической точки поверхности TiO₂, равным 6, когда поверхность носителя заряжена положительно ^[276]. Далее адсорбированные на носителе ионы могут восстанавливаться в среде водорода (уравнение **12**), а затем происходит редокс-нанесение золота на наночастицы Pt^0 через восстановление Au^{3+} преадсорбированным водородом (уравнение **8**).

Таким образом, обнаружено, что концентрация раствора прекурсора золота HAuCl_4 и pH суспензии при редокс-нанесении Au влияют на размер и морфологию образующихся биметаллических частиц, причем подбор концентрации HAuCl_4 и pH среды при синтезе биметаллических катализаторов Au/Pt/ TiO_2 редокс-методом является способом контролирования размеров биметаллических наночастиц Au/Pt. При использовании разбавленного раствора HAuCl_4 с концентрацией 2-4 мМ и pH суспензии равным 2-3 образуются высокодисперсные биметаллические частицы Au/Pt размером около 2 нм. Увеличение концентрации раствора HAuCl_4 всего лишь до 8 мМ при снижении pH суспензии до 1 приводит к образованию крупных биметаллических частиц размером от 5 до 20 нм.

Электронное состояние металлов в нанесенных катализаторах Au/Pt/ TiO_2

Исследование катализаторов Au/Pt/ TiO_2 методом РФЭС показало, что в зависимости от атомного соотношения Au/Pt и условий приготовления изменяются как электронное состояние нанесенных наночастиц металлов, так и распределение металлов в приповерхностном слое катализаторов. На обзорных спектрах РФЭС синтезированных катализаторов наблюдаются фотоэлектронные линии углерода C 1s. Кроме адсорбированных углеводородов, других примесей, в частности, сигналов хлорид ионов, в спектрах РФЭС исследуемых катализаторов не обнаружено (Приложение, Рисунок 2). Из-за малой концентрации золота в низкопроцентных образцах биметаллических катализаторов $0.025\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ и $0.05\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ трудно определить энергетическое положение линии Au $4f_{7/2}$.

На спектре $1\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ -р образца хорошо видны пики уровней Au 4f и Pt 4f (68-90 эВ), в то время как на обзорном спектре образца $1\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ -DPU, снятом с эквивалентным временем накопления сигнала, они мало различимы. Исходя из сравнительного анализа обзорных спектров, можно сделать вывод о том, что, по сравнению с остальными образцами, в образце $1\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ -DPU содержится меньшее количество нанесенных металлов в доступном для метода РФЭС поверхностном слое микрокристаллов (около 30 Å). Более детальный анализ электронного состояния металлов сделан на основании спектров высокого разрешения (ВР) (Рисунки 18-19).

В спектрах ВР Au 4f образцов биметаллических катализаторов, нанесенных на TiO_2 , дублет золота сдвинут в область более низких энергий связи на 0.4-0.6 эВ по сравнению с табличным значением для низкоэнергетического края $\text{Au}^0 4f_{7/2}$, равного 84.0 эВ (Таблица 8, Рисунок 18). Это свидетельствует о появлении эффективного отрицательного заряда на наночастицах золота в биметаллических образцах $1\%\text{Au}/1\%\text{Pt}/\text{TiO}_2$, полученных как по методике редокс-нанесения золота, так и по стандартной методике DPU. Данный эффект можно объяснить переносом электронной плотности от носителя на наночастицы золота [277; 278; 279; 280]. Согласно механизму осаждения золота по методике DPU, золото осаждается непосредственно на носителе,

поэтому перенос электронной плотности от TiO_2 к наночастицам Au^0 в данном случае ожидаем и описан в литературе [281]. В образце, полученном по методике редокс-нанесения золота, перенос электронной плотности от носителя к наночастицам Au может осуществляться на границе контактного взаимодействия биметаллической частицы Au/Pt с TiO_2 .

Таблица 8. Результаты РФЭС исследований золото-платиновых катализаторов.

| Катализатор | Энергия связи, эВ | | | Поверхностное атомное отношение | | | Атомное отношение |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|--------|-------|---------------------------|
| | Ti 2p _{3/2} | Au 4f _{7/2} | Pt 4f _{7/2} | Pt/Ti | Au/Ti | Au/Pt | Au/Pt |
| 0.025%Au/1%Pt/TiO₂ | 458.5 | - | 71.4 | 0.0200 | 0.0018 | 0.091 | 0.025 (3.64) ^B |
| 0.05%Au/1%Pt/TiO₂ | 458.5 | - | 71.4 | 0.0222 | 0.0025 | 0.114 | 0.05 (2.28) ^B |
| 1%Au/1%Pt/TiO₂-к^a | 458.5 | 83.4 | 72.3 | 0.0243 | 0.0142 | 0.583 | 1 (0.58) ^B |
| 1%Au/1%Pt/TiO₂-р^a | 458.5 | 83.6 | 70.7 | 0.0210 | 0.0790 | 3.762 | 1 (3.76) ^B |
| 1%Au/1%Pt/TiO₂-DPU^б | 458.5 | 83.6 | 71.4 | 0.0190 | 0.0060 | 0.316 | 1 (0.32) ^B |

^a Индекс «р» подразумевает, что золото наносили редокс-методом из разбавленных растворов HAuCl_4 ($C[\text{HAuCl}_4] = 3.05 \text{ мМ}$), индекс «к» - из концентрированных растворов HAuCl_4 ($C[\text{HAuCl}_4] = 8.16 \text{ мМ}$)

^б Нанесение золота на исходный катализатор Pt/TiO₂ осуществляли по методике нанесения золота осаждением мочевиной

^г В скобках указано отношение: Au/Pt (на поверхности)/Au/Pt (в образце)

Анализ спектров ВР Pt 4f, а также результаты исследования катализаторов методами адсорбции CO и STEM приводят к выводу, что условия редокс-нанесения золота на Pt/TiO₂, в частности концентрация растворов HAuCl_4 , влияют не только на размер и морфологию нанесенных биметаллических частиц Au/Pt, но и на зарядовое состояние Pt в катализаторах 1Au/1Pt/TiO₂. Так, в спектре ВР образца 1Au/1Pt/TiO₂-р энергия связи Pt 4f_{7/2} составляет 70.7 эВ, что на 0.4 эВ ниже табличного значения (71.1 эВ), что свидетельствует о появлении отрицательного эффективного заряда на наночастицах платины. Напротив, в спектре образца 1Au/1Pt/TiO₂-к слаборасщепленный дублет Pt 4f сдвинут в область более высоких энергий связи. Химический сдвиг составляет +1.2 эВ по сравнению с табличным значением E св Pt 4f_{7/2} для Pt⁰. Отсюда можно заключить, что в образце 1Au/1Pt/TiO₂-к наночастицы платины характеризуются электронодефицитным состоянием Pt^{δ+}. В остальных биметаллических катализаторах, даже в низкопроцентных образцах с содержанием золота не более 0.05 % масс., наночастицы платины также характеризуются электронодефицитным состоянием, но химический сдвиг составляет всего +0.3 эВ, что, находится на уровне экспериментальной ошибки метода.

В низкопроцентных образцах Au/Pt поверхностное атомное соотношение Au:Pt значительно превышает атомное соотношение металлов в объеме образца вследствие покрытия наночастиц Pt золотом. Этот эффект также наблюдается и в высокопроцентном образце 1Au/1Pt/TiO₂-р, полученном редокс-методом из разбавленных растворов HAuCl_4 . Несмотря на

тот факт, что атомное соотношение Au:Pt в образце $0.025\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ в два раза ниже, чем в образце $0.05\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$, поверхностные соотношения Au:Pt для этих катализаторов практически совпадают (Таблица 8), что свидетельствует о двукратном увеличении дисперсности золота в катализаторе $0.025\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$. По-видимому, при редокс-нанесении крайне малых количеств Au его осаждение происходит селективно на наиболее активных центрах наночастиц Pt с преадсорбированным водородом (низкокоординированные атомы, дефекты), а при увеличении концентрации наносимого Au все больше задействуется вся доступная поверхность наночастиц Pt, покрытых адсорбированным водородом.

Для образца $1\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ -к, характеризующегося бимодальным распределением частиц по размерам поверхностное атомное отношение Au:Pt почти в два раза ниже, чем атомное соотношение Au:Pt в объеме образца. Можно дать два объяснения этого результата. С одной стороны, параллельные и последовательные процессы, связанные с нанесением Au на наночастицы Pt, которые обсуждались выше (см. уравнения 8-13), приводят к частичному покрытию наночастиц Au наночастицами Pt в уже сформированной биметаллической частице. Так, в работе Парола и др. ^[282] отмечают, что с увеличением толщины слоя наночастиц Pt на поверхности наночастиц Au в катализаторах Au-Pt/SiO₂ снижается поверхностное атомное соотношение Au:Pt, определенное методом РФЭС. С другой стороны, причиной снижения поверхностной концентрации Au является образование относительно крупных биметаллических частиц и агрегатов, которые хорошо видны на микрофотографиях STEM.

Обнаруженные химические сдвиги в спектрах РФЭС ВР катализатора $1\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ -р можно объяснить переносом электронной плотности как от носителя к биметаллической частице Au/Pt, так и внутри самой биметаллической частицы (от/к Pt на/от Au). Это имеет место при редокс-нанесении золота на наночастицы платины из разбавленных растворов H₂AuCl₄, когда образуются высокодисперсные биметаллические частицы Au/Pt размером около 2 нм со средним диаметром наночастиц платины ~1 нм. Отрицательно заряженные биметаллические частицы Au-Pt наблюдали в работе ^[146] вследствие переноса электронной плотности от стабилизатора к наночастицам, имеющим структуру сплава.

Использование концентрированных растворов H₂AuCl₄ при редокс-нанесении золота ведет к образованию как высокодисперсных, так и крупных частиц Au/Pt со средним размером наночастиц Pt ~3 нм. По всей видимости, в этом случае происходит перенос электронной плотности от Pt на Au внутри биметаллической частицы и от наночастиц Pt к носителю, что обуславливает сильный положительный химический сдвиг дублета Pt 4f в спектрах РФЭС ВР образца $1\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ -к. Вполне возможно, что для Au/Pt/TiO₂ катализаторов с низким содержанием золота (<0.05 % масс.) со средним размером наночастиц Pt около 2 нм также происходит перенос электронной плотности от наночастиц Pt к носителю. Такой перенос

электронной плотности от наночастицах Pt к активному носителю и/или золоту в биметаллических Au-Pt катализаторах наблюдали ранее для катализаторов Au-Pt/CeO₂^[177] и Au-Pt/C^[283].

Таким образом, для полученных редокс-методом катализаторов Au/Pt/TiO₂ характерно появление сильного электронного взаимодействия внутри биметаллической частицы Au/Pt, а также сильного взаимодействия биметаллических частиц с носителем TiO₂. Наблюдаемые электронные эффекты, по всей видимости, зависят от размеров биметаллических частиц Au/Pt, в частности, от размеров наночастиц Pt в биметаллической частице. Можно предположить, что при размере наночастиц Pt ≤ 1 нм в биметаллических частицах Au/Pt, платина находится в состоянии Pt^{δ-}, а при размере частиц Pt ~2-5 нм – в электронодефицитном состоянии Pt^{δ+}. Следует также отметить, что для дисперсных биметаллических частиц в низкопроцентных катализаторах (Au:Pt=0.025:1; 0.05:1) и в образце с атомным соотношением Au:Pt=1, полученного редокс-нанесением золота из разбавленного раствора HAuCl₄, характерно обогащение поверхности биметаллических частиц золотом.

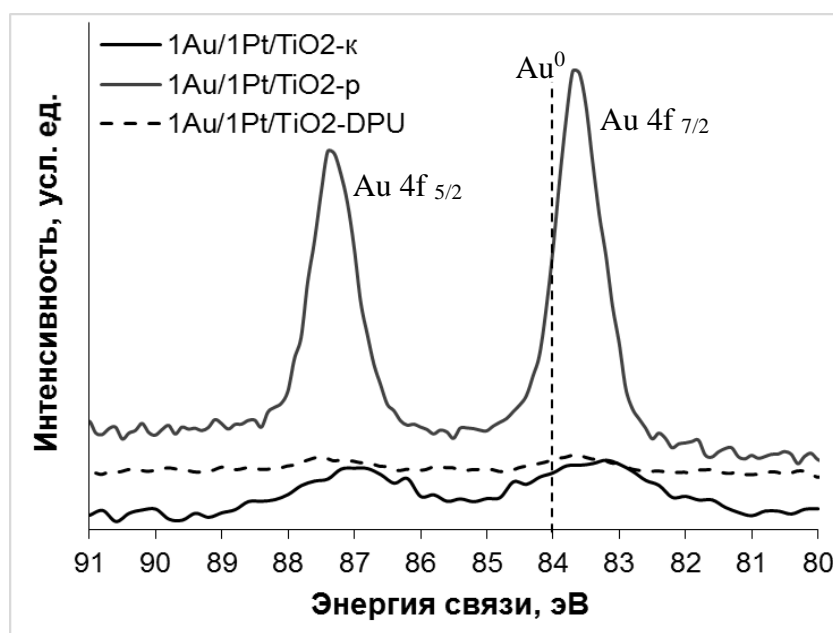


Рисунок 18. Спектры РФЭС ВР Au 4f катализаторов 1%Au/1%Pt/TiO₂

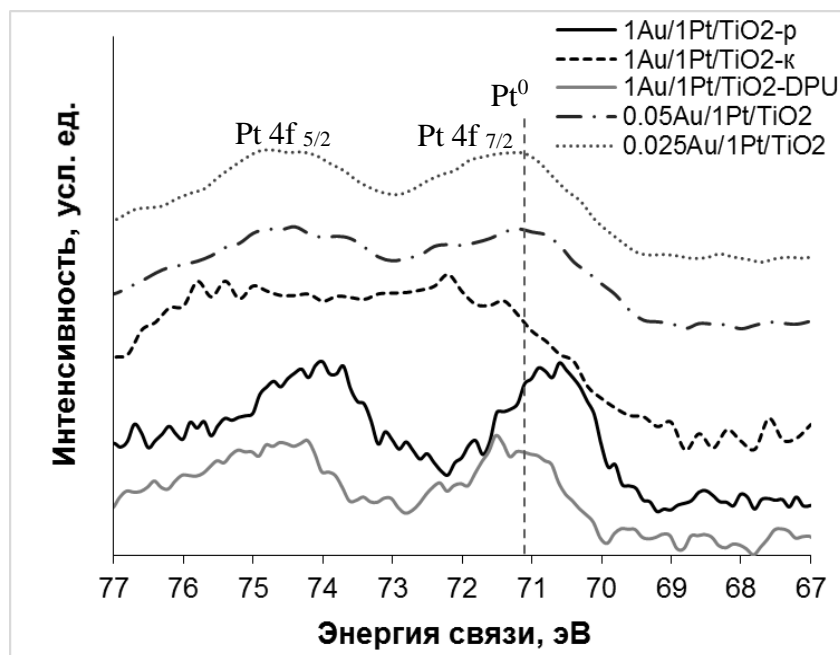


Рисунок 19. Спектры РФЭС ВР Pt 4f катализаторов Au/Pt/TiO₂.

Свойства поверхности катализаторов Au/Pt/TiO₂

Методом спектроскопии DRIFT адсорбированного СО дополнительно было исследовано влияние редокс-нанесения золота на свойства поверхности и эффект сильного взаимодействия металлов с носителем в биметаллическом катализаторе Au/Pt/TiO₂. На рисунках 20-23 представлены спектры DRIFT адсорбированного СО на монометаллическом 1Pt/TiO₂ и биметаллическом 1Au/1Pt/TiO₂-р катализаторах после их восстановления водородом *in situ* при температурах 200, 250, 300 и 400°C.

Для монометаллического Pt катализатора, восстановленного *in situ* при 200°C, в ИК-спектре наблюдаются 3 полосы при 2185, 2068 и 1837 см⁻¹ (Рисунок 20), которые можно отнести соответственно к линейной адсорбции СО на носителе (Ti⁴⁺-СО), линейной адсорбции СО на Pt⁰ и мостиковой адсорбции СО на Pt⁰ [284, 285, 286]. Восстановление образца при более высоких температурах приводит к «голубому» сдвигу полосы линейного карбонила Pt⁰-СО. Однако после восстановления катализатора 1Pt/TiO₂ при 500°C в спектре наблюдается резкое падение интенсивностей всех наблюдаемых полос, что, вероятно, обусловлено увеличением размера наночастиц Pt в процессе высокотемпературной обработки катализатора.

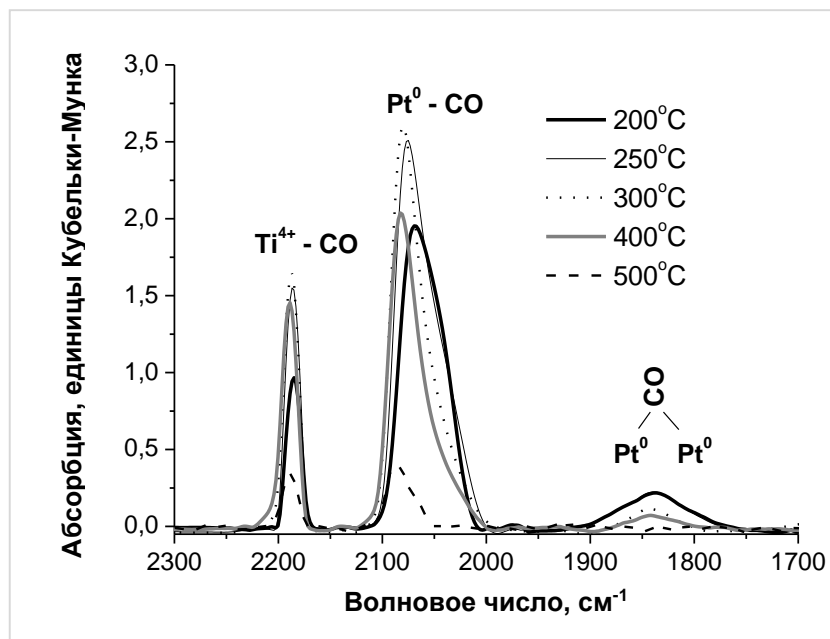


Рисунок 20. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе 1Pt/TiO₂, восстановленного *in situ* водородом при температурах 200-500°C

В ИК-спектре CO, адсорбированного на биметаллическом катализаторе 1Au/1Pt/TiO₂-p, восстановленного *in situ* при 200°C наблюдаются полосы при 2185, 2107, 2069, 1893, 1867, 1839 см⁻¹ (Рисунок 21). Новая полоса при 2107 см⁻¹ может относиться к линейному карбонилу Au⁰-CO [287]. Следует отметить, что эта полоса может также отвечать линейной адсорбции CO на отрицательно заряженных атомах золота Au⁻ [288]. Действительно, в настоящей работе методом РФЭС было доказано наличие эффективного отрицательного заряда на атомах Au в биметаллических частицах Au/Pt, нанесенных на TiO₂. Полосы при 1893 и 1867 см⁻¹, которые также не были зафиксированы в ИК-спектре монометаллического Pt катализатора, можно отнести к мостиковой форме адсорбции CO на биметаллических частицах Au/Pt [289]. Остальные полосы совпадают с полосами, присутствующими в ИК-спектре CO, адсорбированного на катализаторе 1Pt/TiO₂.

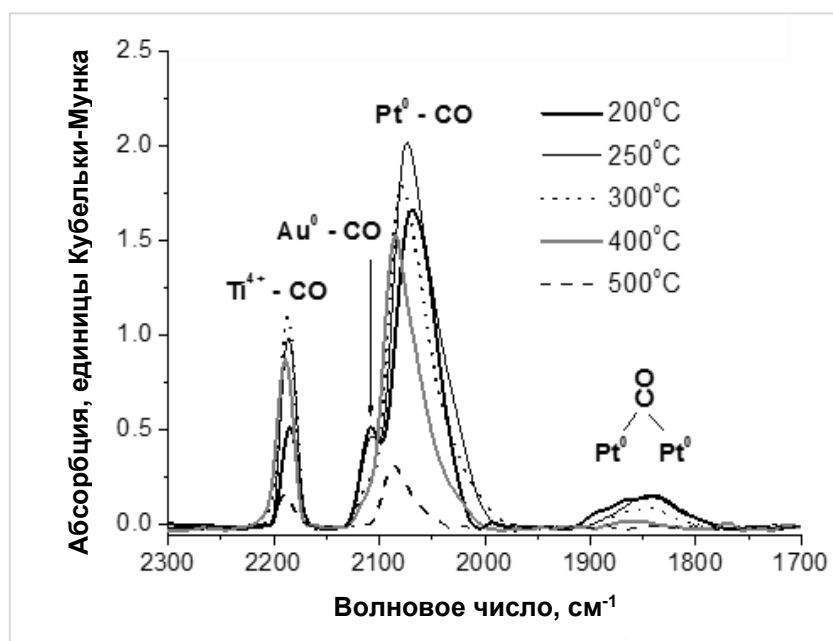


Рисунок 21. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе 1%Au/1%Pt/TiO₂-p, восстановленного *in situ* водородом при температурах 200-500°C

Следует отметить, что в ИК-спектре CO, адсорбированного на биметаллическом катализаторе, соотношение интенсивностей полос линейного карбонила Pt-CO к мостиковому карбонилу Pt-CO выше, чем в спектре монометаллического катализатора 1Pt/TiO₂. Это может свидетельствовать о снижении количества соседних атомов Pt в биметаллической частице вследствие нанесения золота на поверхность наночастиц Pt и/или образовании новых центров адсорбции CO на границе контакта Au-Pt [282]. Полученные результаты подтверждают селективное нанесение золота на наночастицы платины редокс-методом с образованием биметаллических наночастиц Au/Pt.

Увеличение температуры восстановления *in situ* биметаллического катализатора приводит к исчезновению полосы адсорбции CO на биметаллических частицах Au/Pt (при 250°C) и полосы Au-CO (при 300°C). Кроме того, наблюдается голубой сдвиг полос Pt⁰-CO вплоть до восстановления образца при 500°C, при этом интенсивность оставшихся полос резко снижается, что свидетельствует о постепенном росте нанесенных частиц в биметаллическом катализаторе и слабой адсорбции на них CO [290].

При вакуумировании в интервале температур 20-200°C как монометаллического платинового, так и для биметаллического 1Au/1Pt/TiO₂-p катализаторов, предварительно восстановленных *in situ* при 200°C (Рисунки 22-23), наблюдается красный сдвиг полосы линейного карбонила Pt⁰-CO, что свидетельствует о снижении диполь-дипольного взаимодействия молекул CO, адсорбированных на плоских дефектных гранях Pt⁰. Если учесть тот факт, что при вакуумировании указанных катализаторов даже при 200°C все еще наблюдается

полоса линейного карбонила Pt⁰-CO, то можно сделать вывод, что нанесенные в них наночастицы Pt⁰ находятся в высокодисперсном состоянии и обладают большим количеством дефектов и/или низкокоординированными атомами Pt. В то же время адсорбция CO на центрах Au в биметаллическом образце достаточно слабая, поэтому полоса Au-CO в ИК-спектре Au/Pt образца исчезает уже в результате десорбции CO при 20°C также, как и полоса, соответствующая адсорбции CO на центрах биметаллических частиц Au/Pt.

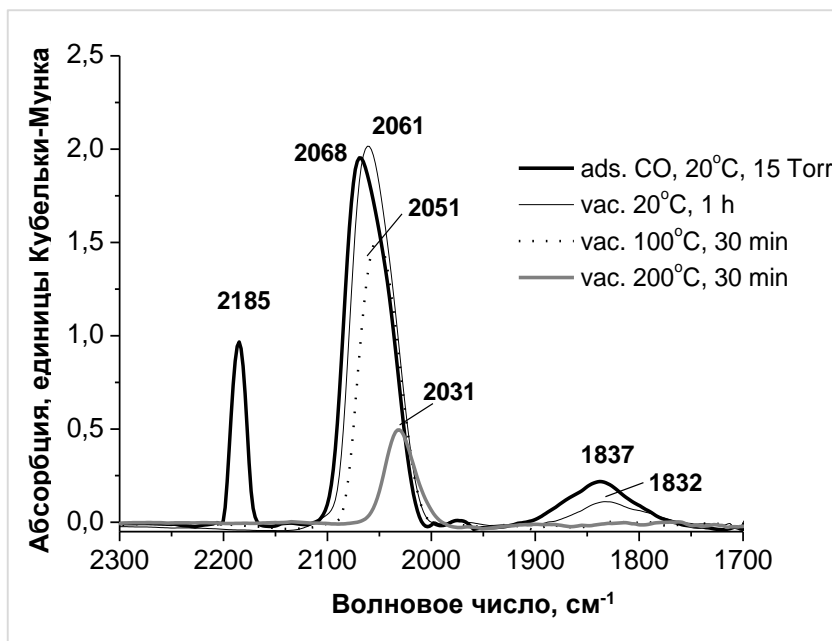


Рисунок 22. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе 1%Pt/TiO₂ до и после вакуумирования образца при 20°C (1 ч), 100°C (30 мин) и 200°C (30 мин)

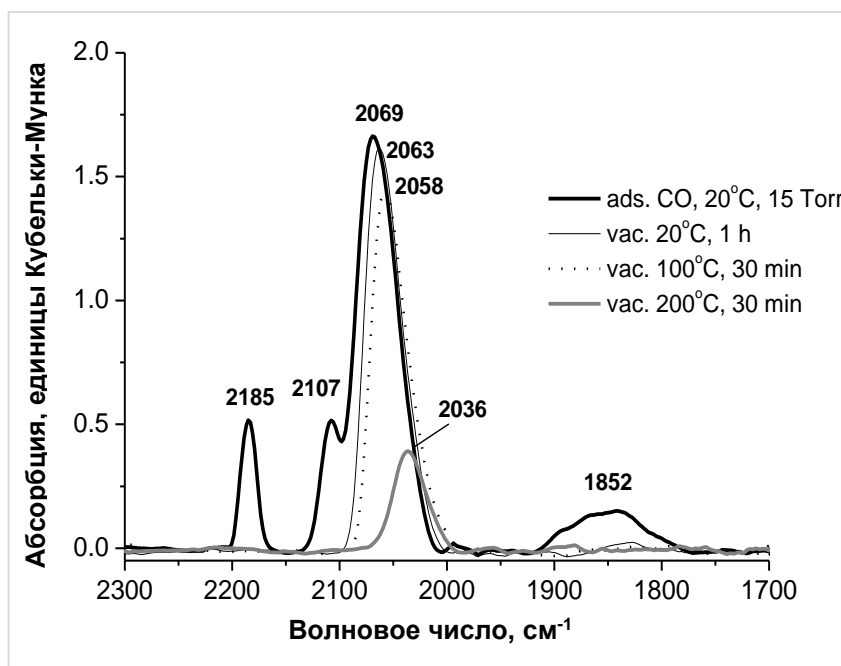


Рисунок 23. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе 1%Au/1%Pt/TiO₂-р до и после вакуумирования при 20°C (1 ч), 100°C (30 мин) и 200°C (30 мин)

Сравнение частот колебаний полосы линейного карбонила Pt⁰-CO в ИК-спектрах катализаторов 1Pt/TiO₂ и 1Au/1Pt/TiO₂, прошедших вакуумирование при 100°C в течение 30 мин (Таблица 9), показывает, что при температурах восстановления образцов ниже 300°C для катализатора 1Au/1Pt/TiO₂ положение полосы Pt⁰-CO сдвигается в область более высоких значений волновых чисел, чем для монометаллического Pt образца. Это может быть обусловлено наличием золота на поверхности наночастиц Pt. Однако при температурах восстановления образцов 300-400°C частота колебания Pt⁰-CO в ИК-спектрах обоих катализаторов увеличивается, что, вероятно, связано с увеличением размера нанесенных частиц. Однако для биметаллического катализатора частота колебания Pt⁰-CO становится несколько ниже, чем для катализатора 1Pt/TiO₂. Возможно, это объясняется меньшей скоростью роста частиц в биметаллическом катализаторе при высокотемпературной обработке, по сравнению с монометаллическим образцом. Следовательно, можно предположить, что биметаллические наночастицы Au/Pt обладают более высокой термостабильностью по сравнению с наночастицами Pt. Как отмечалось выше, аналогичный результат наблюдался и в случае катализаторов Au/Pd/TiO₂, также синтезированных редокс-методом. Высокая термическая стабильность биметаллических частиц Au/Pt была также доказана методом STEM при сравнении размеров частиц биметаллического катализатора до и после его использования в реакции жидкофазного окисления 1,2-пропандиола при повышенных температуре и давлении кислорода (Приложение, Рисунок 1).

Таблица 9. Влияние температуры восстановления катализаторов 1%Pt/TiO₂ и 1%Au/1%Pt/TiO₂ на частоту валентных колебаний линейного карбонила Pt-CO в спектрах DRIFT

| Температура восстановления катализатора водородом <i>in situ</i> , °C | Частота валентных колебаний линейного карбонила Pt-CO ^a , см ⁻¹ | |
|---|---|--------------------------|
| | 1Pt/TiO ₂ | 1Au/1Pt/TiO ₂ |
| 200 | 2051 | 2058 |
| 250 | 2051 | 2056 |
| 300 | 2069 | 2063 |
| 400 | 2072 | 2068 |
| 500 | Нет полосы | Нет полосы |

^a CO адсорбировали (15 мм. рт. ст.) при комнатной температуре, затем образец вакуумировали в течение 30 мин при температуре 100°C

Как было показано выше (при обсуждении результатов исследования катализаторов Au/Pt/TiO₂ методом РФЭС) редокс-нанесение золота на наночастицы Pt способствует усилению эффекта сильного взаимодействия Pt с носителем TiO₂, и это согласуется с результатами исследования катализаторов методом спектроскопии DRIFT адсорбированного CO. Сравнение

соотношения интенсивностей полос Ti^{4+} -CO и линейного карбонила Pt^0 -CO в спектрах для монометаллического платинового катализатора и биметаллического катализатора 1Au/1Pt/TiO₂ (Рисунки 24-25) показывает, что с увеличением температуры восстановления образцов от 200 до 500°C соотношение интенсивностей $I(Ti^{4+}-CO)/I(Pt^0-CO)$ в случае катализатора 1Pt/TiO₂ монотонно растет в присутствии CO в газовой фазе (Рисунок 24).

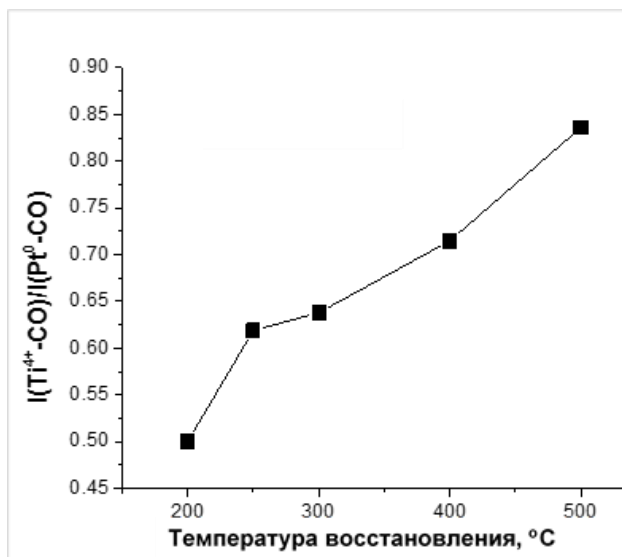


Рисунок 24. Зависимость соотношения интенсивностей $I(Ti^{4+}-CO)/I(Pt^0-CO)$ от температуры восстановления катализатора 1Pt/TiO₂

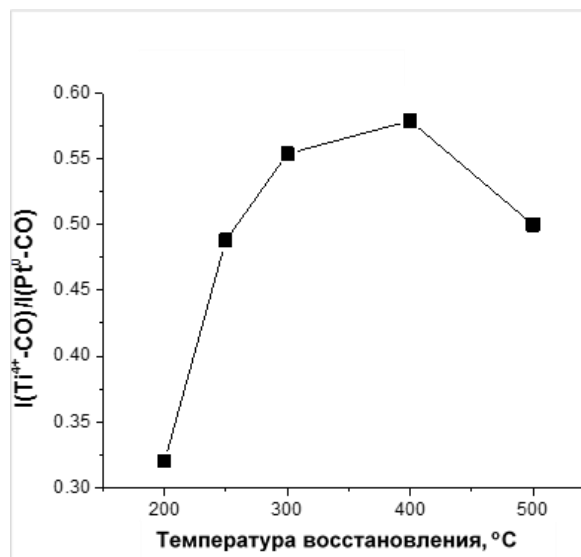


Рисунок 25. Зависимость соотношения интенсивностей $I(Ti^{4+}-CO)/I(Pt^0-CO)$ от температуры восстановления катализатора 1Au/1Pt/TiO₂

В то же время, по мере повышения температуры восстановления образца 1Au/1Pt/TiO₂-р до 300°C, соотношение интенсивностей $I(Ti^{4+}-CO)/I(Pt^0-CO)$ в ИК-спектрах увеличивается, но при приближении температуры восстановления к 400°C рост указанного соотношения несколько замедляется, а затем это соотношение падает при увеличении температуры восстановления до 500°C. При этом получаемое для биметаллического катализатора соотношение интенсивностей $I(Ti^{4+}-CO)/I(Pt^0-CO)$ во всем интервале исследуемых температур значительно ниже, чем для монометаллического платинового образца (Рисунок 25).

Наблюдаемые различия между монометаллическим платиновым и биметаллическим катализаторами могут быть обусловлены более высокой скоростью восстановления ионов носителя Ti^{4+} до Ti^{3+} в биметаллическом образце. Катионы Ti^{3+} не образуют соответствующих карбониллов, и их невозможно напрямую наблюдать в ИК-спектрах адсорбированного CO. По всей видимости, именно поэтому для катализатора 1Au/1Pt/TiO₂-р фиксировалось падение соотношения интенсивностей $I(Ti^{4+}-CO)/I(Pt^0-CO)$.

Таким образом, метод спектроскопии DRIFT адсорбированного CO дает дополнительное подтверждение селективного нанесения золота на частицы платины редокс-методом с образованием биметаллических наночастиц Au/Pt, а также позволяет обнаружить усиление

взаимодействия биметаллических частиц Au/Pt с носителем TiO₂, по сравнению с взаимодействием Pt-TiO₂ в монометаллическом катализаторе.

Исследование катализаторов методом ТПВ-H₂

Влияние нанесения золота на редокс-свойства катализатора 1Pt/TiO₂ было исследовано методом ТПВ-H₂. На Рисунке 26 представлены кривые ТПВ исходного монометаллического платинового катализатора 1Pt/TiO₂ и биметаллических образцов 1Au/1Pt/TiO₂ с разной дисперсностью биметаллических частиц.

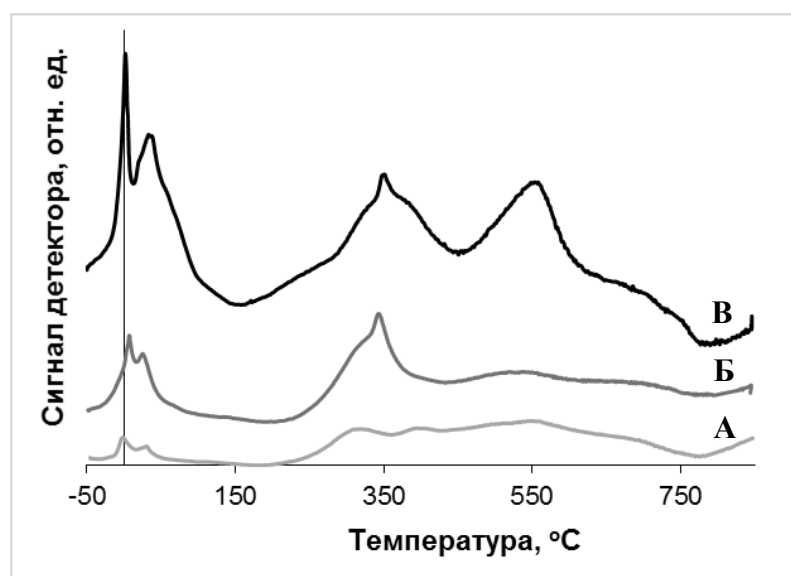


Рисунок 26. Кривые ТПВ катализаторов: А - 1Pt/TiO₂; Б - 1Au/1Pt/TiO₂-к; В - 1Au/1Pt/TiO₂-р.

В присутствии наночастиц Pt и биметаллических наночастиц Au/Pt объемное восстановление TiO₂ начинается при температуре 200°C. Кроме того, на кривых ТПВ для всех катализаторов наблюдается низкотемпературный пик в интервале -50-200°C, причем его интенсивность возрастает при переходе от монометаллического катализатора 1Pt/TiO₂ к биметаллическому образцу 1Au/1Pt/TiO₂-р, характеризующемуся малым размером биметаллических частиц, равномерно распределенных по поверхности TiO₂. Указанный низкотемпературный пик на кривых ТПВ, по всей видимости, можно отнести к восстановлению TiO₂ на границе контакта частиц и носителя. Как видно из приведенных данных (Рисунок 26, Таблица 10), нанесение золота способствует увеличению поглощения водорода при ТПВ вследствие интенсификации восстановления TiO₂. Чем меньше размер нанесенных биметаллических частиц Au/Pt, тем больше поглощается водорода, возможно, за счет увеличения границы контактной области наночастиц Au/Pt с носителем. Обнаруженный результат

согласуется с данными ИК спектроскопии и подтверждает наличие сильного взаимодействия между биметаллическими частицами Au/Pt и TiO₂ и появление эффекта спилловера водорода.

Таблица 10. Характеристики восстановления катализаторов Pt/TiO₂ и Au/Pt/TiO₂

| Катализатор | Температурный интервал, °С | Поглощение H ₂ , мкмоль H ₂ /г кат. |
|-----------------------------|----------------------------|---|
| TiO ₂ | 50-850 | 54.8 |
| 1Pt/TiO ₂ | -50-200 200-850 | 3.55 83.5 |
| 1Au/1Pt/TiO ₂ -к | -50-200 200-850 | 14.7 138.5 |
| 1Au/1Pt/TiO ₂ -р | -50-200 200-850 | 48.3 212.3 |

4.1.2.3. Катализаторы Au/Pt/CeZrO_x и Au/Pt/CeO₂

4.1.2.3.1. Синтез и характеристика смешанных Ce-Zr оксидных систем

В настоящей работе смешанные Ce-Zr оксидные носители были использованы в качестве подложек для Au, Pt и Au/Pt катализаторов селективного окисления глицерина в молочную кислоту. Одной из наиболее важных характеристик церий-циркониевых носителей является их высокая емкость по кислороду, которая определяет общее количество доступного реакционноспособного кислорода, позволяющее наиболее эффективно проводить процессы окисления. При этом удельная поверхность смешанных Ce-Zr оксидных носителей и емкость по кислороду зависят как от методики их синтеза, так и от соотношения оксидов церия и циркония в носителе [291, 292, 293, 294], а также от условий термообработки носителей. Все эти факторы влияют на фазовый состав смешанных оксидных систем.

С точки зрения фазовых представлений, CeO₂ образует кристаллическую фазу с кубической структурой флюорита (параметр решетки 5.41 Å), в которой каждый катион окружен 8 атомами кислорода. Церий имеет два валентных состояния (III и IV), стабильных в твердой фазе в виде соответствующих катионов. Вследствие близких значений эффективных ионных радиусов Ce⁴⁺ (0.97 Å) и Ce³⁺ (1.14 Å) возможно их взаимозамещение в кубической решетке и появление вследствие этого подвижных атомов кислорода.

Чистый ZrO₂ стабилен в виде двух кристаллических фаз – моноклинной при температуре ниже 1170°C и тетрагональной - при более высокой температуре. Эффективный ионный радиус Zr⁴⁺ составляет 0.84 Å, а каждый катион окружен 7 (моноклинная структура) или 8 (тетрагональная структура) атомами кислорода. Третья кристаллическая фаза – кубическая – может стабилизироваться либо нагреванием до температуры 2370°C, либо внедрением в решетку

стабилизирующих катионов, например, Ca^{2+} или Ce^{4+} с образованием твердых растворов – структур с неупорядоченным расположением катионов. Введение в структуру ZrO_2 до 12 мол.% Се способствует кристаллизации тетрагональной фазы ^[295]. Для получения чистой фазы с кубической структурой в системе Се-Zr-О необходимо, чтобы в ней содержалось более 50 мол.% Се. При этом параметр решетки уменьшается линейно с увеличением мольной доли Zr и остается неизменным после термообработки образцов вплоть до 1050°C ^[295], что указывает на высокую термостабильность этих твердых растворов. При этом для смешанных церий-циркониевых оксидов характерна повышенная емкость по кислороду ^[296].

Наибольшая удельная поверхность и емкость по кислороду вне зависимости от используемой методики синтеза смешанных Се-Zr оксидных систем наблюдалась при молярном соотношении Се:Zr = 6:4, поэтому в данной работе были синтезированы Се-Zr оксидные системы номинального состава $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$.

В работах ^[293, 239] показано, что использование спиртовых растворов прекурсоров – солей Се и Zr – позволяет получать оксидные системы с большей удельной поверхностью, чем при использовании водных растворов. В настоящей работе церий-циркониевые подложки номинального состава $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ были синтезированы двумя разными методами: 1- соосаждением из спирт-содержащих растворов и 2 - осаждением цитратных комплексов из водных растворов. Носители, полученные методами 1 и 2, обозначены, соответственно, Се-Zr-I и Се-Zr-II (Таблица 11).

Условия синтеза носителей CeZrO_x

Образец Се-Zr-II был синтезирован по методике, описанной в работе ^[239], где приведены условия термической обработки, необходимой для получения оксидной фазы. Образец Се-Zr-I синтезирован по методике, аналогичной той, которая предложена для синтеза Се-Zr-Y-О системы в работе ^[238]. Как показывает анализ литературных данных, процесс формирования оксидных фаз в системе $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ из осадков, получаемых в результате соосаждения прекурсоров смешением водно-этанольных растворов оксалата циркония и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ не изучен. Для определения условий, необходимых для формирования оксидных фаз из синтезированного по такой методике осадка в данной работе был проведен термический анализ высушенного образца Се-Zr-I (Рисунок 27). Полученные данные по температурным интервалам и весовым характеристикам сведены в таблице 11.

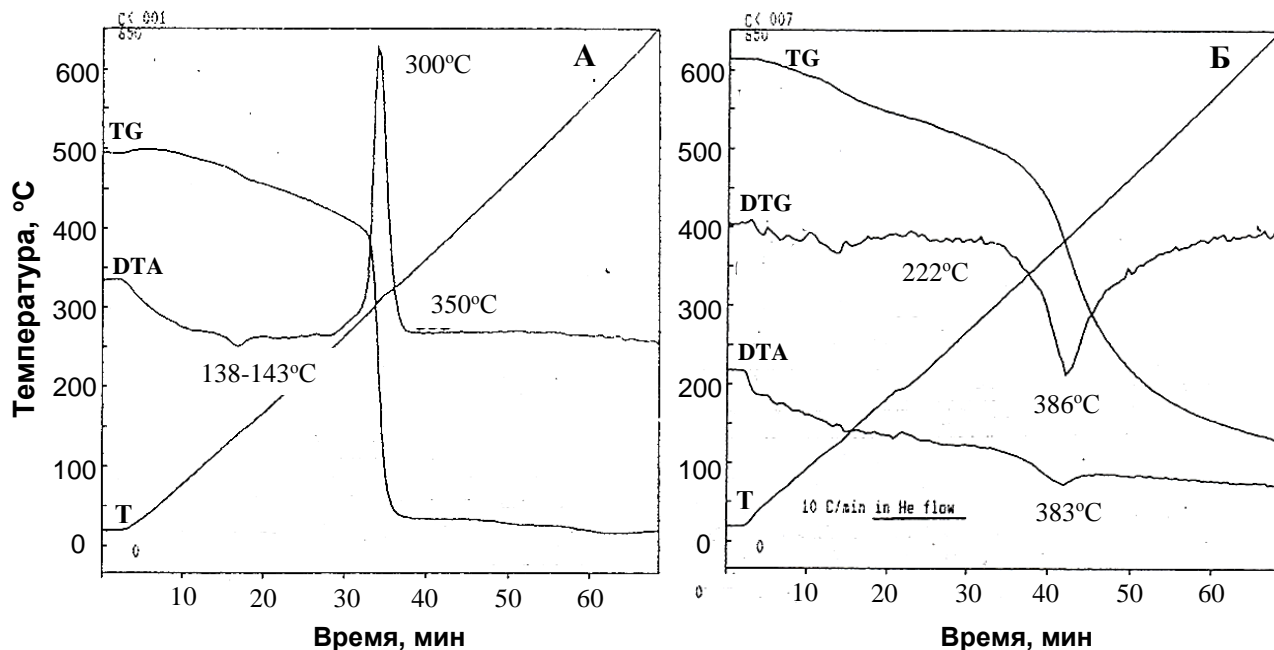


Рисунок 27. Диаграмма термического разложения для носителя Ce-Zr-I: А - в потоке воздуха; Б - в потоке гелия.

Как видно из рисунка 27 А, процесс разложения осадка на воздухе начинается уже при небольшом нагреве выше комнатной температуры и протекает медленно, что сопровождается небольшой потерей массы, вплоть до 280°C. При этом наблюдаются размытые, слабовыраженные эндоэффекты, тогда как в области 280-350 °С проявляется интенсивный экзоэффект, сопровождающийся большой потерей массы в узком интервале температур. При температуре выше 350°C какие-либо тепловые эффекты отсутствуют, но масса образца еще немного снижается.

Иная картина наблюдается при термическом разложении осадка в потоке гелия, особенно при температурах выше 250 °С (Рисунок 27 Б), когда потеря массы ускоряется, но в меньшей степени, и протекает вплоть до 650°C с эндо-эффектом. Такое поведение образца позволяет предположить, что в нем содержится соль органической кислоты, вероятнее всего, оксалат церия (III), который, как известно ^[297], разлагается с поглощением тепла в инертной среде и окисляется на воздухе с выделением тепла в тех температурных интервалах, которые мы наблюдали.

Хотя в настоящей работе в качестве исходного вещества была использована другая соль, а именно, церий аммоний нитрат (IV), ее восстановление до нитрата церия (III) может проходить сразу при смешении с оксалатом циркония, как и последующее осаждение оксалата церия (III), что мы и наблюдали в эксперименте. Поскольку оксалат циркония растворим в водно-этанольной смеси, то более вероятным является осаждение циркония путем его гидролиза до дигидроксоциркониила при повышении рН смеси в конце соосаждения.

Таблица 11. Результаты термического разложения сухого осадка Ce-Zr-I.

| Среда | Температурный интервал реакций, °С | Максимум ДТГ, °С | Максимум ДТА, °С | Знак теплового эффекта | Потеря массы, % | Вероятные процессы и продукты разложения |
|--------|------------------------------------|------------------|------------------|------------------------|-----------------|---|
| Воздух | 21 – 170 | 145 | 140 | «-» | 3,4 | $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot H_2O \rightarrow$ |
| | 170 – 350 | 306 | 308 | «+» | 36 | $Ce_2(C_2O_4)_3$ |
| | 350 – 650 | - | - | - | 1,3 Σ 40,7 | $Ce_2(C_2O_4)_3 \rightarrow$ $2CeO_2 + CO_2$ |
| Гелий | 22 – 95 | 82 | 383 | «-» | 2,1 | $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot H_2O \rightarrow$ |
| | 95 – 200 | 122 | | | 4,7 | $Ce_2(C_2O_4)_3$ |
| | 200 – 285 | 222 | | | 2,9 | $Ce_2(C_2O_4)_3 \rightarrow$ |
| | 285 – 650 | 386 | | | 34,1 Σ 43,8 | $Ce_2O_2CO_3$ $Ce_2O_2CO_3 \rightarrow$ $2 CeO_2$ |

Таким образом, результаты термического анализа показывают, что разложение образца предпочтительно проводить на воздухе при температурах выше 350°C. Нами была выбрана температура 400°C и продолжительность термообработки 4 часа с тем, чтобы обеспечить максимальную степень разложения при минимальном спекании частиц оксидов. Так как исходный сухой осадок представлял собой тонкий легкий порошок, прокаливание которого в потоке воздуха практически неосуществимо, то порошкообразный образец носителя помещали в фарфоровый тигль слоем менее 1 см и прокаливали в муфеле при конвективном доступе воздуха.

Фазовый состав синтезированных носителей CeZrOx

На рисунке 28 представлены результаты рентгенофазового анализа синтезированных носителей. Из данных РФА исходного высушенного образца Ce-Zr-I следует, что образец рентгеноаморфен: на его рентгенограмме отсутствуют какие-либо четкие линии кристаллических фаз (Рисунок 28 А). В то же время, на рентгенограмме образца, прокаленного при 400 °С (Рисунок 28 Б), видны четкие уширенные линии, положение которых соответствует чистому CeO₂ кубической структуры с параметром решетки $a=5,41 \text{ \AA}$ и средним размером первичных кристаллов 5-6 нм (Таблица 12). Другие линии на рентгенограмме отсутствуют, что указывает либо на аморфность фазы оксида циркония, либо на ее малое содержание в образце.

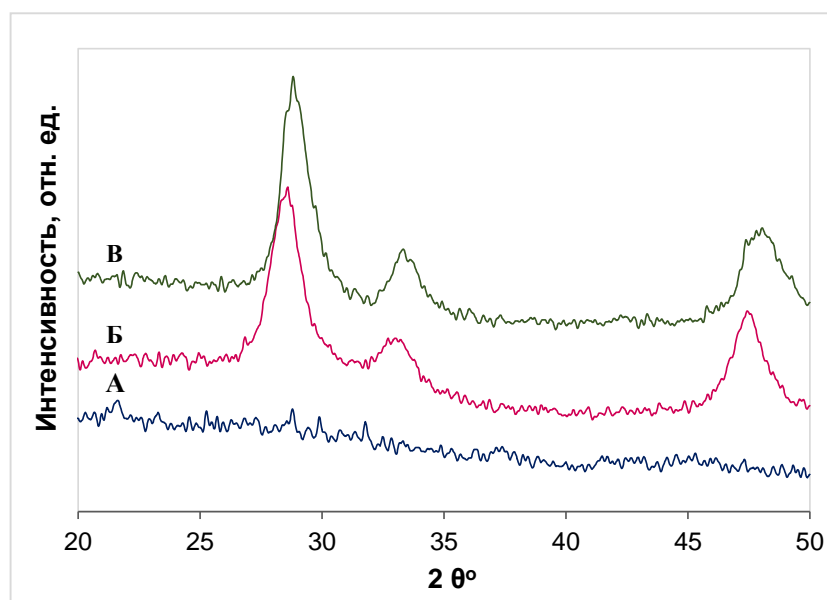


Рисунок 28. Дифрактограммы синтезированных образцов носителей Ce-Zr: А - Ce-Zr-I; Б - Ce-Zr-I, прокаленный при 400°C; В - Ce-Zr-II, прокаленный при 500°C.

На рентгенограмме образца Ce-Zr-II (Рисунок 28 В) также присутствуют только рефлексы кубической фазы, но они смещены по сравнению с линиями чистой фазы CeO₂. Рассчитанный параметр решетки $a=5,36 \text{ \AA}$, тогда как для чистого CeO₂ $a=5,41 \text{ \AA}$, что указывает на замещение ионов Ce⁴⁺ на меньшие ионы Zr⁴⁺ в структуре кубической фазы. Следовательно, образец Ce-Zr-II представляет собой твердый раствор на базе кубической структуры CeO₂ со средним размером первичных кристаллов 7 нм (Таблица 12).

Таблица 12. Основные структурные характеристики синтезированных носителей CeZrO_x

| Образец | Методика синтеза | Фазовый состав | $a, \text{ \AA}$ | $D_{\text{РФА}}, \text{ нм}^a$ | $D_{\text{STEM}}, \text{ нм}^b$ | $S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$ |
|------------------|---|--|------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| Ce-Zr-I | Соосаждение прекурсоров Ce и Zr из спирт-содержащих растворов | CeO ₂ | 5.41 | 6 | 4-6 | 73 |
| Ce-Zr-II | Метод осаждения цитратных комплексов | Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂ | 5.36 | 7 | 4-6 | 65 |
| CeO ₂ | (коммерческий) | CeO ₂ | 5.41 | 50 | 30 | 37 |

^a Средний размер первичных кристаллитов рассчитывали по уширению рентгеновских дифракционных линий в соответствии с уравнением Дебая-Шерера.

^b Средний размер наночастиц синтезированных носителей рассчитывали на основании микрофотографий STEM.

Влияние фазового состава Ce-содержащих носителей на условия их восстановления

Методом ТПВ-Н₂ были исследованы редокс-свойства синтезированных носителей и коммерческого CeO₂ (Рисунок 29).

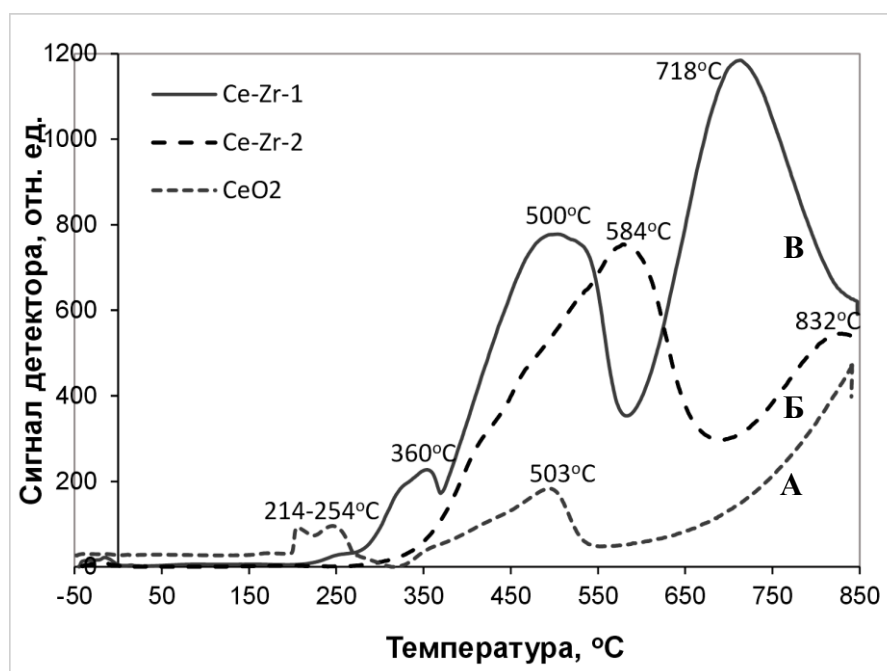


Рисунок 29. ТПВ-диаграмма восстановления CeO₂ (Alfa-Aesar) (А) и синтезированных носителей: Ce-Zr-II (Б), Ce-Zr-I (В).

На ТПВ-диаграммах носителя CeO₂ присутствуют два пика поглощения водорода с максимумами при температурах 503°C и выше 850°C, которые соответствуют восстановлению оксида церия сначала на поверхности, а затем в объёме. При этом происходит не очень интенсивное поглощение водорода, связанное, вероятно с затрудненным восстановлением носителя вследствие низкой дисперсности частиц CeO₂ (Таблица 13).

Таблица 13. Поглощение водорода при восстановлении синтезированных Ce-Zr носителей и CeO₂

| Катализатор | $\Delta t, ^\circ\text{C}$ | Поглощение H ₂ , ммоль/г | H ₂ :Ce, моль/моль |
|------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| Ce-Zr-I | 200 - 850 | 1.94 | 0.44 |
| Ce-Zr-II | 250 - 850 | 1.23 | 0.29 |
| CeO ₂ | 200 - 850 | 0.33 | 0.10 |

Для носителя Ce-Zr-II также наблюдаются два пика с температурными максимумами при 584°C и 832°C. Первый пик можно отнести к многостадийному процессу восстановления твердого раствора Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂, включающего восстановление Ce⁴⁺ до Ce³⁺ и супероксидного кислорода O²⁻ [298, 299]. Второй пик, по-видимому, соответствует объемному восстановлению Ce⁴⁺

до Ce^{3+} и решеточного кислорода, что имело место для твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ с содержанием церия более 50 % мол. ^[300].

На рисунке 29 видно, что пики поглощения водорода для носителя Ce-Zr-I расположены в области более низких температурах, чем для Ce-Zr-II, с максимумом при 500°C, что совпадает с максимумом пика поверхностного восстановления чистого CeO_2 и с максимумом при 718°C. При этом также наблюдается дополнительный низкотемпературный пик при 360°C. Наличие этого пика связано, по-видимому, с тем, что носитель Ce-Zr-I содержит, как минимум, две фазы, одна из которых (ZrO_2) рентгеноаморфна и может восстанавливаться при более низких температурах, и, по-видимому, пик при 360°C соответствует восстановлению высокодисперсной фазы ZrO_2 . При этом высокотемпературный пик объемного восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} и решеточного кислорода с максимумом при 718°C сдвинут в область более низких температур почти на 100°C по сравнению с чистым CeO_2 и носителем Ce-Zr-II.

На основании полученных данных можно предположить, что подвижность ионов кислорода в носителе Ce-Zr-I больше, чем в CeO_2 и Ce-Zr-II. Это также подтверждается данными по количеству поглощенного водорода при восстановлении образцов носителей (Таблица 13).

4.1.2.3.2. Синтез и характеристика катализаторов Au/Pt/CeZrO_x и Au/Pt/CeO₂

Катализаторы Au/Pt/CeZrO_x с различным атомным соотношением Au:Pt (0.025:1; 0.05:1; 0.5:1; 1:1) были приготовлены с использованием двух типов синтезированных в настоящей работе носителей CeZrO_x, а также коммерческого CeO_2 . Методом ТПВ-Н₂ были исследованы характеристики восстановления исходных монометаллических высушенных образцов PtO_x/CeZrO_x и PtO_x/CeO₂ с целью определения температуры их восстановления для последующего редокс-нанесения золота. Кроме того, были исследованы редокс-свойства синтезированных биметаллических катализаторов Au/Pt/CeZrO_x (Рисунок 30, Таблица 14).

На кривых ТПВ (Рисунок 30 А, Б) монометаллических платиновых образцов, нанесенных на подложки Ce-Zr-I и Ce-Zr-II, наблюдаются основные пики поглощения водорода с максимумами при температурах 186 и 194°C, соответственно, для первого и второго типа носителя. Данные пики можно отнести к восстановлению оксо-гидрокси комплексов Pt^{4+} , если учесть тот факт, что Pt наносили из раствора H_2PtCl_6 . При этом общее количество водорода, поглощенного при восстановлении образцов, оказалось завышенным в 15-20 раз (Таблица 13). Это может быть обусловлено протекающим одновременно восстановлением носителя в местах контакта с металлической платиной в результате спилловера водорода, вызванного эффектом сильного взаимодействия наночастиц восстановленной Pt с носителем ^[301]. Для образца Pt/Ce-Zr-I интенсивность пика, относящегося к восстановлению Pt^{4+} , несколько ниже, чем для образца,

нанесенного на подложку Ce-Zr-II, представляющей собой твердый раствор $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$. При этом для образца Pt/Ce-Zr-I наблюдается интенсивный высокотемпературный пик при 670°C , который сдвинут почти на 50°C в область более низких температур по сравнению с носителем Ce-Zr-I и соответствует объемному восстановлению фазы CeO_2 .

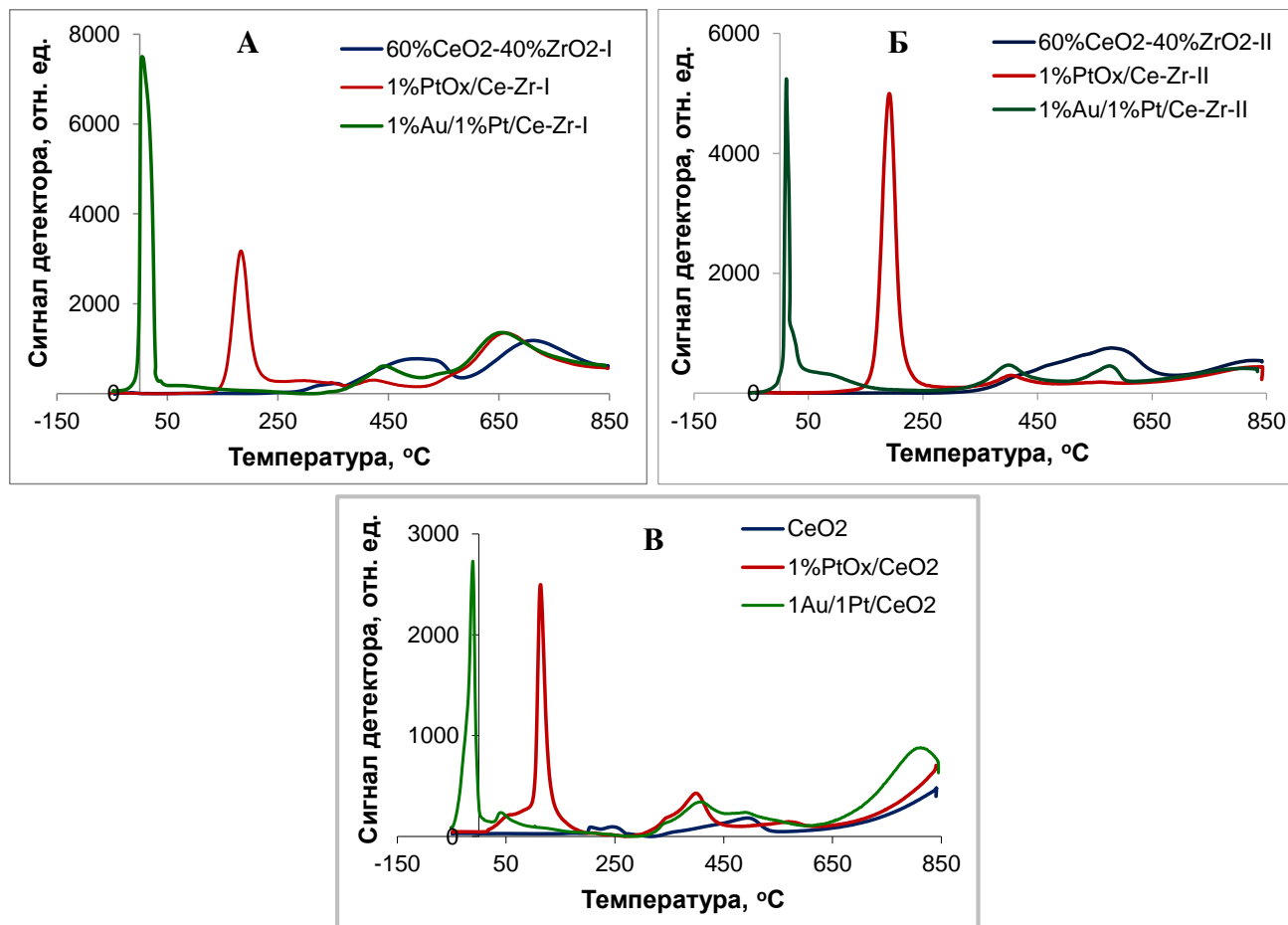


Рисунок 30. Кривые ТПВ невосстановленных образцов PtO_x , нанесенных на носители: А - Ce-Zr-I; Б - Ce-Zr-II; В - CeO_2 , а также биметаллических катализаторов А - 1% Au/1% Pt/Ce-Zr-I; Б - 1% Au/1% Pt/Ce-Zr-II; В - 1% Au/1% Pt/ CeO_2 .

Таким образом, в присутствии нанесенных наночастиц платины восстановление носителя Ce-Zr-II, представляющего собой твердый раствор состава $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, происходит при более низких температурах, чем в случае носителя с сегрегированными оксидными фазами Ce-Zr-I, но менее интенсивно, если судить по количеству поглощенного водорода (Таблица 14).

Пики поглощения H_2 с максимумами при 413 и 418°C для катализаторов 1Pt/Ce-Zr-I и 1Pt/Ce-Zr-II соответственно, по всей видимости, обусловлены поверхностным восстановлением Ce^{3+} до Ce^{4+} .

Следует отметить, что в образце Pt/ CeO_2 восстановление прекурсора платины Pt^{4+} происходит при более низких температурах, чем в образцах с Ce-Zr носителем. Кроме того, характерно то, что поверхностное восстановление CeO_2 в катализаторе 1Pt/ CeO_2 наблюдается

при более низких температурах, чем в исходном носителе. При этом также имеет место завышенное поглощение водорода по сравнению со стехиометрией, относящейся к восстановлению Pt^{4+} до Pt^0 , что может объясняться эффектом спилловера водорода на наночастицах металлической Pt и восстановлением носителя ^[301].

Таблица 14. Редокс-характеристики катализаторов Pt/CeZrO_x и Au/Pt/CeZrO_x

| Катализатор | Т интервал поглощения H ₂ , °С | Т max, °С ^a | Поглощение H ₂ , ммоль/г | Поглощение H ₂ :Pt ⁴⁺ , моль/моль |
|--------------------------------|---|---|-------------------------------------|---|
| 1Pt/Ce-Zr-1 | 50-370 370-850 | 186 418; 670 | 2.42 | 23.6 (4.7) ^b |
| 1Au/1Pt/Ce-Zr-1 | -25-250 250-850 | 9; 93 448; 659 | 2.53 | - |
| 1Pt/Ce-Zr-II | 50-300 300-850 | 194 413; ~850 | 1.56 | 15.3 (3.3) ^b |
| 1Au/1Pt/Ce-Zr-II | -25-250 250-850 | 12; 26 (плечо) 93 (плечо) 401; 583; ~850 | 1.53 | - |
| 1Pt/CeO₂ | 12-250 250-850 | 114 406; >850 | 0.97 | 9.4 (6.1) ^b |
| 1Au/1Pt/CeO₂ | -25-250 250-850 | -11; 48; 409; 813 | 1.17 | - |

^a Температура, при которой наблюдается максимальное поглощения водорода

^b В скобках указано поглощение H₂, рассчитанное с учетом поглощения H₂ исходным носителем (см. Таблица 12)

При проведении ТПВ биметаллических катализаторов Au/Pt/CeZrO_x и Au/Pt/CeO₂ также происходит интенсивное поглощение водорода, причем его количество для 1Au/1Pt/Ce-Zr-II практически совпадает с количеством водорода, поглощенного при восстановлении соответствующего монометаллических платинового катализатора, а в случае катализаторов 1Au/1Pt/Ce-Zr-I и Au/Pt/CeO₂ – превышает его (Рисунок 30, Таблица 14). При этом максимумы пиков основного поглощения H₂ для катализаторов 1Au/1Pt/Ce-Zr-I и 1Au/1Pt/Ce-Zr-II наблюдаются уже при температурах 9 и 12 °С соответственно, что согласуется с результатами исследования катализаторов Au/Pt/TiO₂ методом ТПВ-H₂, однако увеличение поглощения водорода катализаторами Au/Pt, нанесенными на Ce-содержащие носители, не столь значительно. (см. Глава 4.1.2.2.). В случае катализатора Au/Pt/CeO₂ низкотемпературный пик восстановления зафиксирован уже при -11°С. Подобные результаты ранее не были описаны в литературе. Например, для наночастиц золота, нанесенных на CeO₂, пик поглощения H₂ наблюдали при температурах 25-200°С ^[302, 303, 304].

На кривых ТПВ катализаторов Au/Pt/CeZrO_x и Au/Pt/CeO₂ также присутствуют высокотемпературные пики объемного восстановления носителей, которые наблюдаются для соответствующих монометаллических платиновых образцов (Таблица 14). При восстановлении

катализатора Au/Pt/CeO₂ высокотемпературный пик поглощения H₂, наблюдаемый при $t > 850^{\circ}\text{C}$ для монометаллического катализатора Pt/CeO₂, сдвигается в область более низких температур и его максимум наблюдается при 813°C (Рисунок 30, Таблица 14).

Полученные данные приводят к выводу, что нанесение золота на наночастицы Pt редокс-методом может значительно облегчать спилловер водорода и, соответственно, восстановление носителей в биметаллических катализаторах, что, вероятно, связано как с контактным взаимодействием Au-Pt в биметаллических наночастицах, так и взаимодействием биметаллических частиц с носителем, аналогично тому, что наблюдалось и для биметаллических частиц Au/Pt, нанесенных на TiO₂.

Влияние фазового состава носителя на морфологические характеристики катализаторов

На рентгенограммах платиновых и золото-платиновых образцов на CeO₂ и Ce-Zr носителях присутствуют только рефлексы носителей, что свидетельствует о высокой дисперсности нанесенных металлов.

Морфологические характеристики монометаллических платиновых и биметаллических Au/Pt катализаторов были изучены методом STEM (Рисунок 31-33). На микрофотографиях образцов катализаторов на синтезированных Ce-Zr носителях наблюдаются частицы носителя округлой формы размером 4-6 нм, а коммерческий CeO₂ представляет собой хорошо окристаллизованные крупные частицы размером ~ 50 нм, что подтверждает результаты РФА.

Для монометаллических платиновых катализаторов характерно равномерное распределение нанесенных частиц Pt на поверхности носителя. Катализатор Pt/CeO₂ характеризуется широким распределением частиц Pt по размерам и их размер составляет 1-5 нм (Рисунок 31 А).

Следует отметить, что плохой контраст изображения носителя и нанесенных частиц металлов вследствие близких значений атомных весов элементов Ce и Pt, а также наличие рентгеноаморфной фазы ZrO₂ затрудняют расчет распределения частиц по размерам, особенно для образцов, нанесенных на Ce-Zr-I. Средний расчетный размер наночастиц Pt в образце Pt/Ce-Zr-I приближенно равен 2-3 нм (Рисунок 32 А), а для образца Pt/Ce-Zr-II характерно бимодальное распределение частиц по размерам. Средний диаметр частиц Pt в катализаторе Pt/Ce-Zr-II составляет 2 и 5 нм (Рисунок 33 А).

На микрофотографиях биметаллического катализатора 1Au/1Pt/CeO₂ наблюдаются частицы размером ~ 1-4 нм, равномерно распределенные по поверхности носителя (Рисунок 31 Б). В образце 1Au/1Pt/Ce-Zr-I присутствуют биметаллические частицы малых размеров, около 2-3 нм (Рисунок 32 Б). Для биметаллического образца 1Au/1Pt/Ce-Zr-II характерно бимодальное

распределение частиц по размерам со средним диаметром 3 и 6 нм (Рисунок 33 Б). Как видно из Рисунков 31-33, при синтезе биметаллических катализаторов Au/Pt на Ce-содержащих носителях, происходит перераспределение частиц по размерам.

Можно предположить, что бóльшая дисперсность биметаллических наночастиц Au/Pt, нанесенных на Ce-Zr-I приводит к более сильному контактному взаимодействию биметаллических частиц с носителем, а как следствие, к более интенсивному поглощению водорода, по сравнению с образцом 1Au/1Pt/Ce-Zr-II, что наблюдалось при ТПВ этих катализаторов. Кроме того, возможно, что низкая дисперсность носителя CeO₂ обуславливает более слабое взаимодействие частиц Au/Pt с носителем, чем для частиц Au/Pt, нанесенных на высокодисперсные Ce-Zr подложки.

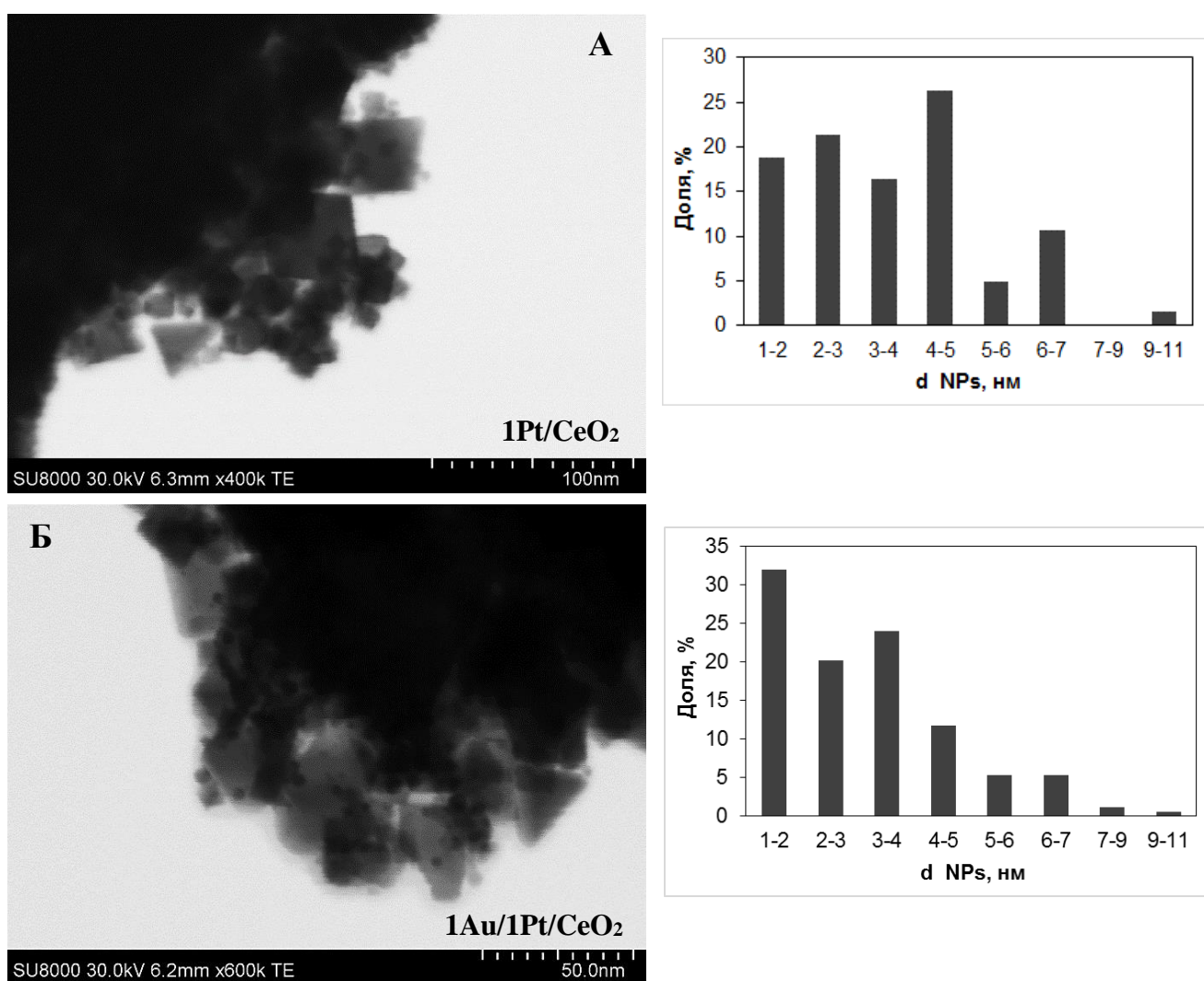


Рисунок 31. Микрофотографии катализаторов: А - 1%Pt/CeO₂; Б - 1%Au/1%Pt/CeO₂; распределение частиц по размерам (справа).

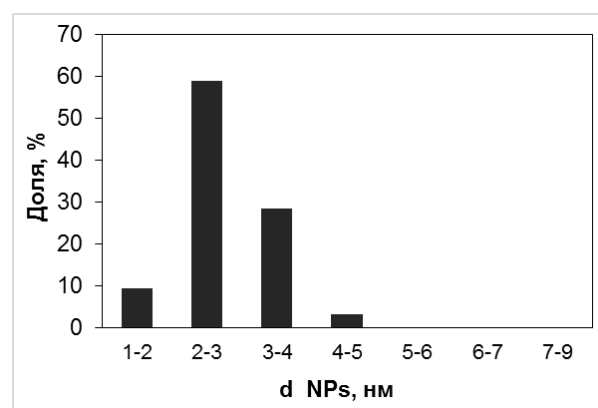
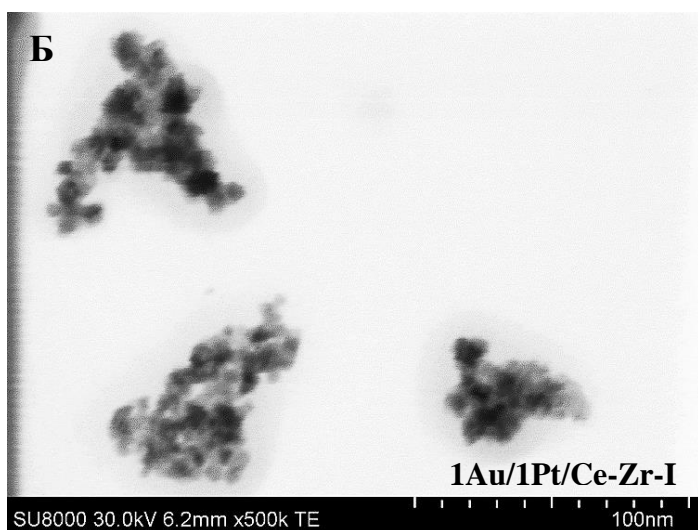
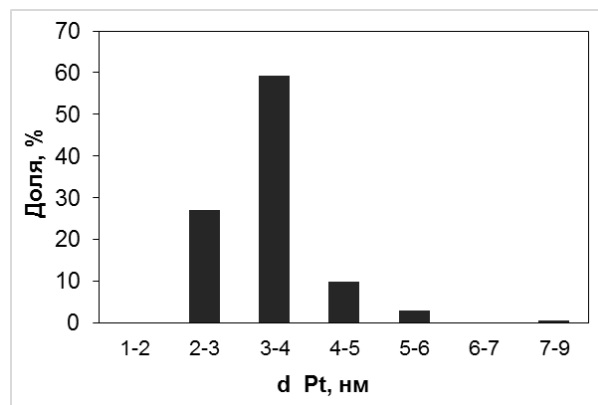
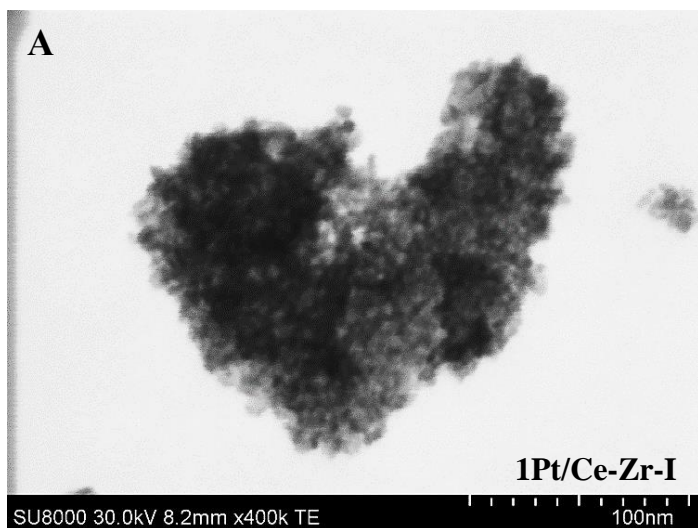


Рисунок 32. Микрофотографии катализаторов: А - 1%Pt/Ce-Zr-I; Б - 1% Au/1%Pt/Ce-Zr-I; распределение частиц по размерам (справа).

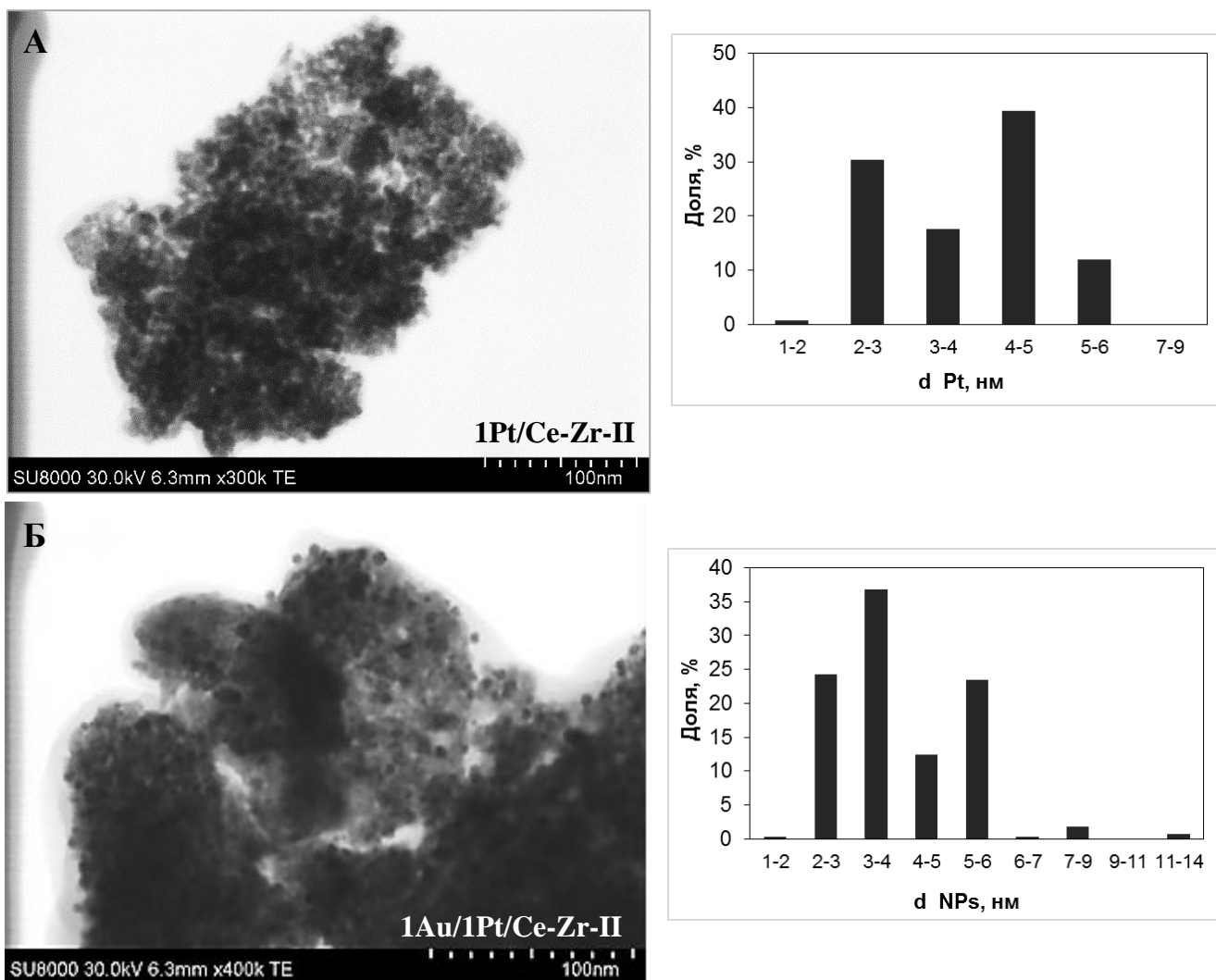


Рисунок 33. Микрофотографии катализаторов: А - 1%Pt/Ce-Zr-II; Б - 1% Au/1%Pt/Ce-Zr-II; распределение частиц по размерам (справа).

Электронное состояние нанесенных частиц

Для проверки предположения о наличии сильных контактных взаимодействий в биметаллических катализаторах, нанесенный на Ce-содержащие носители, образцы 1Au/Ce-Zr-I, 1Au/1Pt/Ce-Zr-I и 1Au/1Pt/CeO₂ были исследованы методом РФЭС.

Обзорные спектры представлены в Приложении (Рисунки 3-6). Согласно полученным данным, элементный состав образцов включает O, Ce, Zr, Au, Pt и C (углерод – адсорбированные углеводороды). При этом какие-либо примеси, адсорбированные на поверхности катализатора, в том числе, и хлорид-ионы, не были обнаружены. Из полученных данных следует, что соотношение Zr/Ce на поверхности биметаллического катализатора 1Au/1Pt/Ce-Zr-I в 3 раза ниже, чем в образце 1Au/Ce-Zr-I, из чего можно заключить, что наночастицы платины находятся на поверхности дисперсной фазы ZrO₂. На обзорном спектре образца 1Au/1Pt/CeO₂-р хорошо видны структуры Au 4f и Pt 4f, а также группа пиков в районе 880-925 эВ, соответствующая основному уровню Ce 3d (Приложение, Рисунок 1).

Спектры РФЭС высокого разрешения (ВР) исследованных образцов, нанесенных на носители CeO_2 и CeZrO_x , приведены на Рисунках 34-38 и в Таблице 15.

Таблица 15. Результаты РФЭС исследований серии золото-платиновых катализаторов

| Катализатор | Энергия связи, эВ | | | Поверхностное атомное отношение | Атомное отношение |
|--|-------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------|
| | Ce 3d | Au 4f _{7/2} | Pt 4f _{7/2} | | |
| 1%Au/1%Pt/CeO₂-p ^{a, 6} | 880-925 | 83.9 | 71.4 | 3.611 | 1 |
| 1%Au/ZrO₂-CeO₂ | 880-925 | 83.6; 84.8 ^b | - | - | - |
| 1%Au/1%Pt/ZrO₂-CeO₂ | 880-925 | 83.6 ^b | 71.1; 72.5 ^b | - | 1 |

^a Индекс «р» подразумевает, что золото наносили редокс-методом из разбавленных растворов HAuCl_4 ($[\text{HAuCl}_4] = 3.05 \text{ mM}$)

⁶ Для расчета поверхностного отношения Au/Pt в качестве референса использовали Ce 4d остовный уровень

^b Значения указаны с учетом деконволюции пиков в РФЭ-спектрах ВР

Спектры Au 4f (Рисунок 34-35), полученные для образцов 1Au/Ce-Zr-I и 1Au/1Pt/Ce-Zr-I, существенно различаются. На спектре ВР образца 1Au/Ce-Zr-I (Рисунок 34) присутствуют два дублета: дублет 1-1' с $E_{\text{св}} \text{ Au } 4f_{7/2} = 83.6 \text{ эВ}$, что на 0,4 эВ меньше табличного значения $E_{\text{св}} \text{ Au } 4f_{7/2} = 84.0 \text{ эВ}$, и дублет 2-2' с $E_{\text{св}} \text{ Au } 4f_{7/2} = 84.8 \text{ эВ}$. Для второго дублета Au 4f 2-2', обнаруженного в спектре образца 1Au/Ce-Zr-I, химический сдвиг составляет +0.8 эВ, что свидетельствует о появлении положительного эффективного заряда, обусловленного, по-видимому, неполным восстановлением прекурсора золота при прокаливании образца после его нанесения золота по методике DPU.

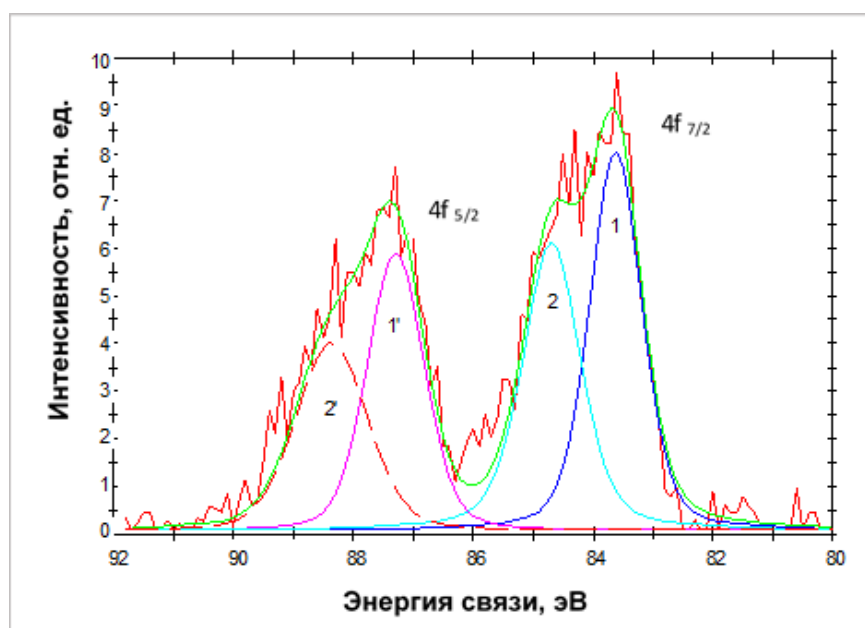


Рисунок 34. Спектр РФЭС ВР Au 4f образца 1Au/Ce-Zr-I: дублет 1 – 53 %, дублет 2 – 47 %

В спектре образца 1Au/1Pt/Ce-Zr-I наблюдается один дублет 1-1' с $E_{св} Au\ 4f_{7/2} = 83.6\ эВ$ (Рисунок 35). Дублет 1-1' для обоих образцов сдвинут в область более низких энергий связи на 0.4 эВ по сравнению с табличным значением для металлического золота, что, возможно, связано с переносом электронной плотности на атомы золота. Это наблюдалось и для Au/Pt катализаторов, нанесенных на TiO_2 . Однако, в образце биметаллического катализатора, нанесенного на CeO_2 , золото находится в металлическом состоянии, поскольку в спектре ВР энергия связи ($E_{св}$) Au $4f_{7/2}$ совпадает в пределах погрешности с табличным значением для Au^0 и составляет 83.9 эВ (Таблица 15, Приложение: Рисунок 7).

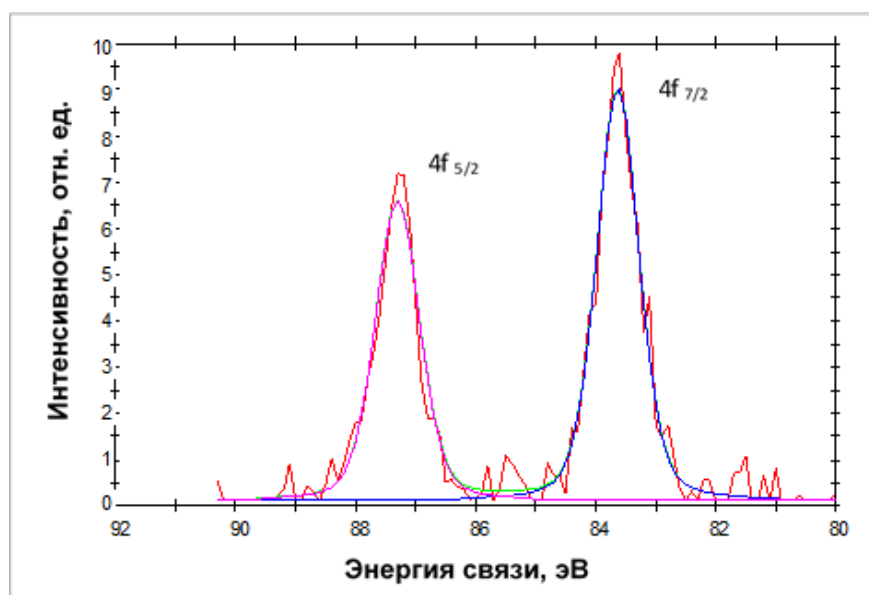


Рисунок 35. Спектр РФЭС ВР Au 4f образца 1Au/1Pt/Ce-Zr-I.

В спектре ВР Pt 4f образца 1Au/1Pt/Ce-Zr-I (Рисунок 36) присутствуют два дублета: дублет 1-1' с $E_{св} 4f_{7/2} 71,1\ эВ$, точно совпадающий со справочным значением для металлической платины, и дублет 2-2' с $E_{св} 4f_{7/2} = 72.5\ эВ$, который сдвинут в область более высоких энергий связи, как и в спектре рассмотренного выше образца 1Au/1Pt/ TiO_2 -к, что означает появление положительного эффективного заряда $Pt^{\delta+}$, но меньшего, чем для PtO с $E_{св} Pt\ 4f_{7/2} = 73.8\ эВ$. При этом доля платины, имеющей эффективный положительный заряд $Pt^{\delta+}$, составляет 75%. Низкая расщепленность дублета Pt 4f в спектре CeO_2 -нанесенного образца также свидетельствует о присутствии некоторого количества наночастиц платины с эффективным положительным зарядом и в образце 1Au/1Pt/ CeO_2 (Приложение, Рисунок 7).

Следует отметить, что в спектре РФЭС ВР образца катализатора 1Au/1Pt/Ce-Zr-I $E_{св} Zr\ 3d_{5/2}$ равна 181.9 эВ, что на 0.4 эВ меньше табличного значения для ZrO_2 , тогда как, в монометаллическом Au образце эта величина совпадает с табличным значением (Рисунок 37-38).

Анализ спектров РФЭС оксида церия достаточно сложен и не существует единой теории для их интерпретации, однако, можно отметить, что спектр основного уровня Ce 3d в исследуемых катализаторах имеет вид, характерный для образцов с высокой долей состояний Ce⁴⁺.

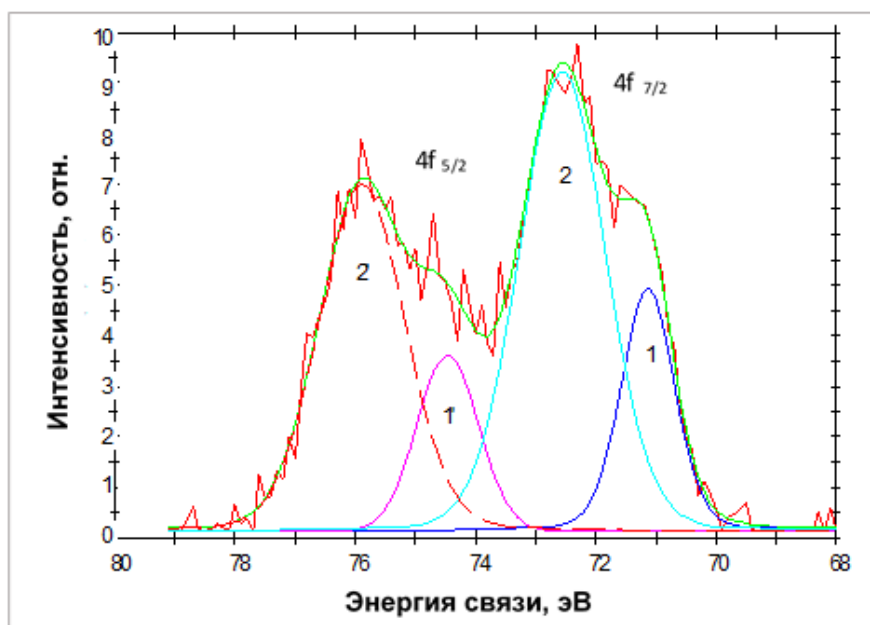


Рисунок 36. Спектр РФЭС ВР Pt 4f образца 1Au/1Pt/Ce-Zr-I: дублет 1 – 25 % дублет 2 – 75 %.

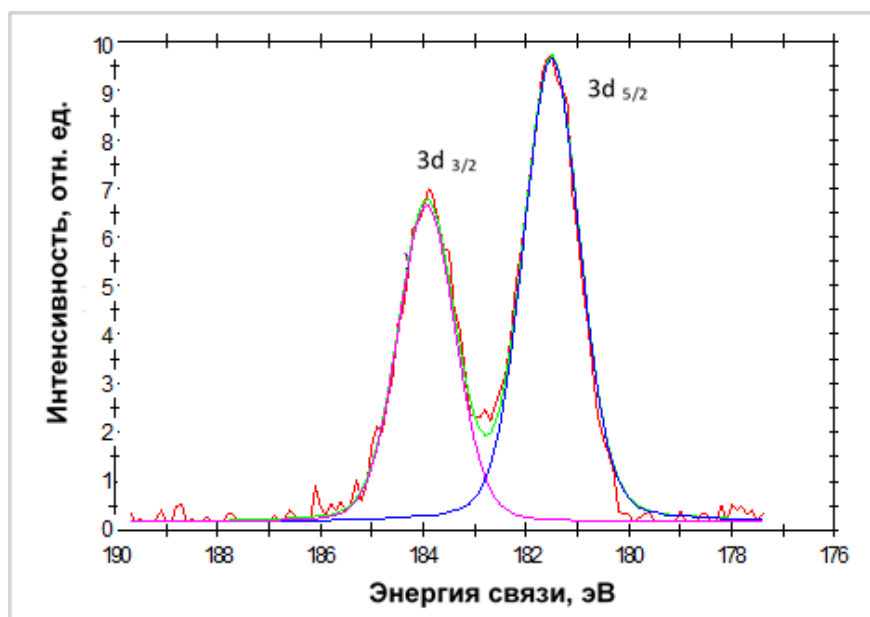


Рисунок 37. Спектр РФЭС ВР Zr 3d образца 1Au/Ce-Zr-I.

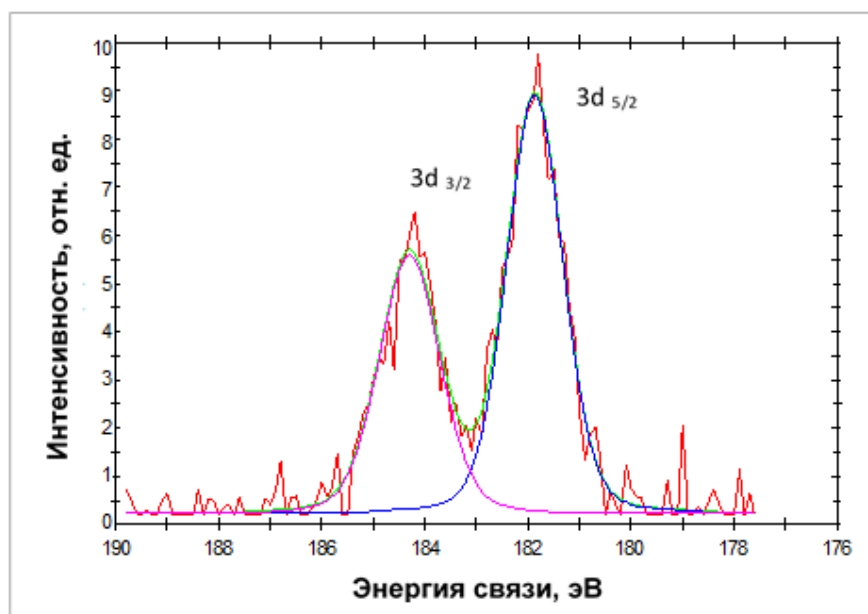


Рисунок 38. Спектр РФЭС ВР Zr 3d образца 1Au/1Pt/Ce-Zr-I.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что взаимодействие Au с Pt в биметаллическом катализаторе 1Au/1Pt/Ce-Zr-I приводит к смещению электронной плотности от атомов Pt к атомам Au, что наблюдается и для биметаллических Au/Pt катализаторов, нанесенных на TiO₂. Можно предположить, что в биметаллическом катализаторе, нанесенном на подложку Ce-Zr-I, на границе контактной области возникает взаимодействие биметаллических частиц Au/Pt с ZrO₂, и происходит перенос электронов от ZrO₂ к Au. Также возможен перенос электронной плотности от наночастиц Pt на носитель CeO₂. При этом в монометаллическом катализаторе 1Au/Ce-Zr-I наночастицы золота, по все видимости, локализуются преимущественно на CeO₂, а электронное взаимодействия наночастиц Au с ZrO₂ не наблюдается.

Причиной отрицательного сдвига энергии связи для наночастиц золота могут служить различные факторы. В работе ^[305] рассматривают влияние разной формы наночастиц золота, образующихся на поверхности оксидного носителя, на их поверхностное зарядовое состояние. Вместе с тем, авторы не исключают эффект переноса электронной плотности с носителя на нанесенную частицу вследствие сильного взаимодействия металл-носитель.

В отличие от катализаторов 1Au/1Pt/TiO₂ и 1Au/1Pt/ZrO₂/CeO₂, для катализатора 1Au/1Pt/CeO₂-р с тем же поверхностным атомным соотношением Au:Pt перенос электронной плотности на наночастицы золота не наблюдается, и возможно, что в этом образце практически отсутствуют как взаимодействие между Au и Pt, так и взаимодействие биметаллических частиц с носителем. В частности, это может объясняться меньшей дисперсностью нанесенных частиц как в исходном монометаллическом образце Pt/CeO₂, так и в полученном на его основе биметаллическом катализаторе 1Au/1Pt/CeO₂, по сравнению с катализаторами, нанесенными на

дисперсные подложки TiO_2 и Ce-Zr-I , в результате чего контактная область взаимодействия частиц Au/Pt с носителем CeO_2 снижается.

Обобщенные результаты по синтезу и физико-химическим свойствам Au/Pt катализаторов приведены в Приложении (Таблица 1). На основании результатов проведенных исследований катализаторов Au/Pt/MeO_x ($\text{MeO}_x = \text{TiO}_2$; CeO_2 , CeZrO_x) различными физико-химическими методами, можно сделать следующие выводы:

1. Редокс-метод позволяет селективно нанести золото на поверхность наночастиц металлической Pt с образованием биметаллических частиц Au/Pt , что было подтверждено методами ИК-спектроскопии DRIFTS-CO и РФЭС;

2. По данным методов STEM и адсорбции CO, дисперсность биметаллических частиц Au/Pt , образующихся на поверхности носителя при редокс-нанесении золота, зависит от pH реакционной среды и концентрации ионов Cl^- , а следовательно, от концентрации водного раствора кислоты HAuCl_4 , используемой в качестве прекурсора золота. При синтезе катализаторов Au/Pt/TiO_2 снижение pH среды до 1-2 и увеличение концентрации HAuCl_4 до 8 мМ приводит к образованию крупных биметаллических частиц размером ~ 10 нм;

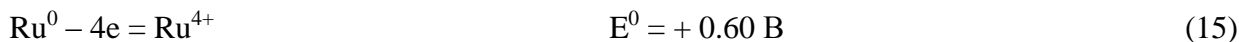
3. При одинаковых условиях синтеза размер биметаллических частиц Au/Pt зависит от природы и характеристик носителя;

4. Для катализаторов Au/Pt/TiO_2 и Au/Pt/Ce-Zr-I методами DRIFTS-CO, ТПВ- H_2 и РФЭС обнаружено сильное взаимодействие между Au и Pt в биметаллической частице, а также между частицами Au/Pt и носителем с переносом электронной плотности. Для катализатора Au/Pt/CeO_2 такое взаимодействие практически отсутствует. Степень взаимодействия Au-Pt внутри биметаллических частиц и биметаллических частиц Au/Pt с носителем изменяется в ряду: $\text{Au/Pt/TiO}_2 > \text{Au/Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-I} > \text{Au/Pt/CeO}_2$.

4.1.3. Биметаллические катализаторы $\text{Au/RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Катализаторы $\text{Au/RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются примером системы, которая может быть получена путем окисления системы $\text{Au/Ru}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, синтезированной редокс методом. Редокс синтез при этом может быть осуществлен нанесением золота на исходный восстановленный образец $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ как через прямую поверхностную редокс-реакцию вследствие разности потенциалов пар $\text{E}_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0}$ и $\text{E}_{\text{Ru}^{n+}/\text{Ru}^0}$ ($n=3; 4$) (Уравнения 14-16), так и через восстановление золота водородом, преадсорбированным на поверхности $\text{Ru}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Уравнения 12, 14). Следует отметить, что согласно фазовой диаграмме бинарной системы Au-Ru , эти металлы не образуют

твердых растворов внедрения в интервале температур 400-2330°C [306]. Таким образом, прокаливание катализаторов даже при высоких температурах не приведет к образованию сплавов.



В настоящей работе редокс-методом (PP) были синтезированы биметаллические катализаторы 1%Au/Ru/ θ -Al₂O₃ с содержанием Ru 1 и 5% масс. Для получения оксидной фазы RuO₂ эти образцы прокаливали при различных температурах: 300, 500, 700°C.⁸ Ввиду необходимости проведения длительной высокотемпературной обработки катализатора выбрана θ -модификация Al₂O₃ во избежание снижения удельной поверхности носителя в результате фазовых переходов Al₂O₃ под действием высоких температур, а как следствие – спекания нанесенных частиц металлов. В качестве катализаторов сравнения были приготовлены образцы 1%Au/RuO₂/ θ -Al₂O₃-DPU, для которых нанесение золота на исходный образец RuO₂/ θ -Al₂O₃ осуществлялось методом осаждения золота из раствора прекурсора мочевиной (DPU).

Исследования катализаторов методом ТПВ-H₂

Для успешного проведения синтеза редокс-методом необходимо знать условия получения и стабильность восстановленных монометаллических наночастиц рутения в присутствии кислорода при комнатной температуре. Методом ТПВ-H₂ был исследован процесс восстановления исходных монометаллических катализаторов RuO₂/ θ -Al₂O₃. Из полученных результатов (Рисунок 39, Таблица 16) следует, что полное восстановление исходных монометаллических катализаторов RuO₂/ θ -Al₂O₃ с массовым содержанием рутения 1 и 5% происходит при температуре 300°C. Эта температура была выбрана для восстановления образцов перед редокс осаждением золота. С целью исследования стабильности восстановленных образцов на воздухе дополнительно в системе ТПВ проводили эксперименты с их реокислением кислород-содержащей смесью. Как видно из представленных результатов (Таблица 16, Рисунок 40), при комнатной температуре происходит очень медленное реокисление нанесенных частиц рутения. За сутки реокисляется всего лишь 10% рутения. Наблюдаемый сдвиг кривых восстановления реокисленных образцов в область более низких температур указывает на то, что окислению подвергается преимущественно поверхность частиц рутения (Рисунок 40).

⁸ Катализаторы, полученные редокс-методом, маркированы символом «PP», а температура прокаливания катализатора указана после дефиса.

Следовательно, процессы восстановления монометаллического образца и редокс нанесения золота можно выделить в две независимые стадии синтеза катализаторов.

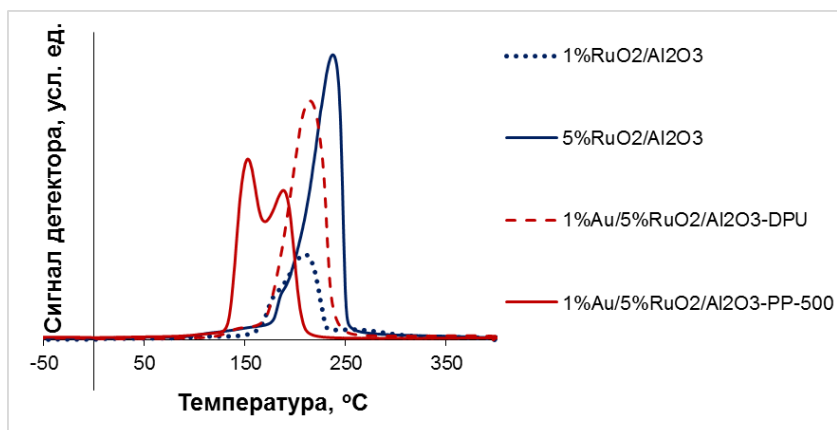


Рисунок 39. Кривые ТПВ для монометаллических катализаторов $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и биметаллических образцов на их основе, полученных методами редокс-нанесения золота и DPU

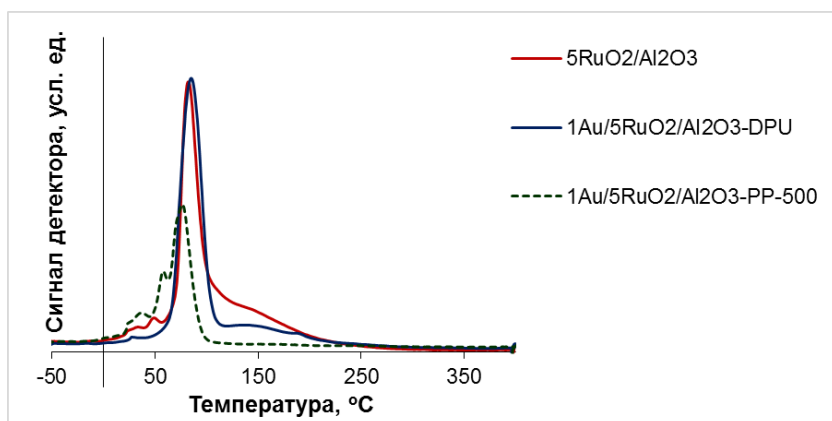


Рисунок 40. Кривые ТПВ для реокисленных монометаллических катализаторов $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и биметаллических образцов на их основе, полученных методами редокс-нанесения золота и DPU

Таблица 16. Характеристики восстановления катализаторов $\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Au}/\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

| Образец | Поглощение H_2 , моль/г | H_2/Ru | Поглощение H_2 , моль/г ^a | H_2/Ru ^a |
|---|----------------------------------|------------------------|---|-------------------------------------|
| 5RuO₂/θ-Al₂O₃-10 | $13.0 \cdot 10^{-4}$ | 2.81 | $1.47 \cdot 10^{-4}$ | 0.32 |
| 1%Au/5RuO₂/θ-Al₂O₃-DPU | $12.0 \cdot 10^{-4}$ | 2.61 | $1.37 \cdot 10^{-4}$ | 0.30 |
| 1%Au/5RuO₂/θ-Al₂O₃-PP-500 | $9.55 \cdot 10^{-4}$ | 2.06 | $7.10 \cdot 10^{-5}$ | 0.15 |

^a Поглощение водорода после реокисления катализаторов в атмосфере кислорода

Методом ТПВ- H_2 были также исследованы характеристики восстановления биметаллических образцов $\text{Au}/\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных с использованием методик редокс-нанесения золота и DPU. Из полученных данных (Рисунки 39-40, Таблица 16) следует, что нанесение золота методом DPU на образец $\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ очень слабо влияет на температуру и характер восстановления оксида рутения. А нанесение золота на поверхность наночастиц Ru^0 редокс-методом с последующим окислением Ru до RuO_2 (для получения биметаллического катализатора $1\%\text{Au}/5\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PP-500}$) приводит к изменению формы и смещению кривой восстановления RuO_2 в область более низких температур почти на 80°C . Такой эффект позволяет заключить, что золото наносится непосредственно на частицы рутения; подобный эффект снижения температуры восстановления оксидных подложек после нанесения наночастиц золота

был ранее описан в работе [307]. Кроме того, по величине поглощения водорода образцом катализатора 1%Au/5RuO₂/θ-Al₂O₃-PP-500 видно, что прокаливание образца 1Au/5Ru/θ-Al₂O₃ при температуре 500°C, действительно, ведет к полному окислению частиц металлического рутения до RuO₂ (Таблица 16).

Нанесение золота редокс-методом способствует восстановлению оксида рутения при более низких температурах, чем в образцах 5RuO₂/θ-Al₂O₃ и 1%Au/5RuO₂/θ-Al₂O₃-DPU, и после их реокисления в системе ТПВ (Рисунок 41). Однако, при этом количество поглощенного водорода для катализатора 1%Au/5RuO₂/θ-Al₂O₃-PP-500 в 2 раза меньше (Таблица 16), т. е. редокс нанесение золота на поверхность металлического Ru ингибирует окисление его поверхности при контакте восстановленного образца с кислородом. Различия, наблюдаемые для образцов, вероятно, обусловлены тем, что для катализатора, полученного редокс-методом, имеет место блокировка поверхности восстановленного металлического рутения более стабильным золотом.

Исследование катализаторов методом РФА

Методом РФА было исследовано влияние температуры прокаливания полученных Au/Ru катализаторов на их фазовый состав и размер нанесенных частиц. На рисунке 41 приведены дифрактограммы исходного катализатора 1Au/5Ru/θ-Al₂O₃ и после его прокаливания при 300°C и 500°C, а также образца 1Au/1Ru/θ-Al₂O₃, прокаленного при 500°C.

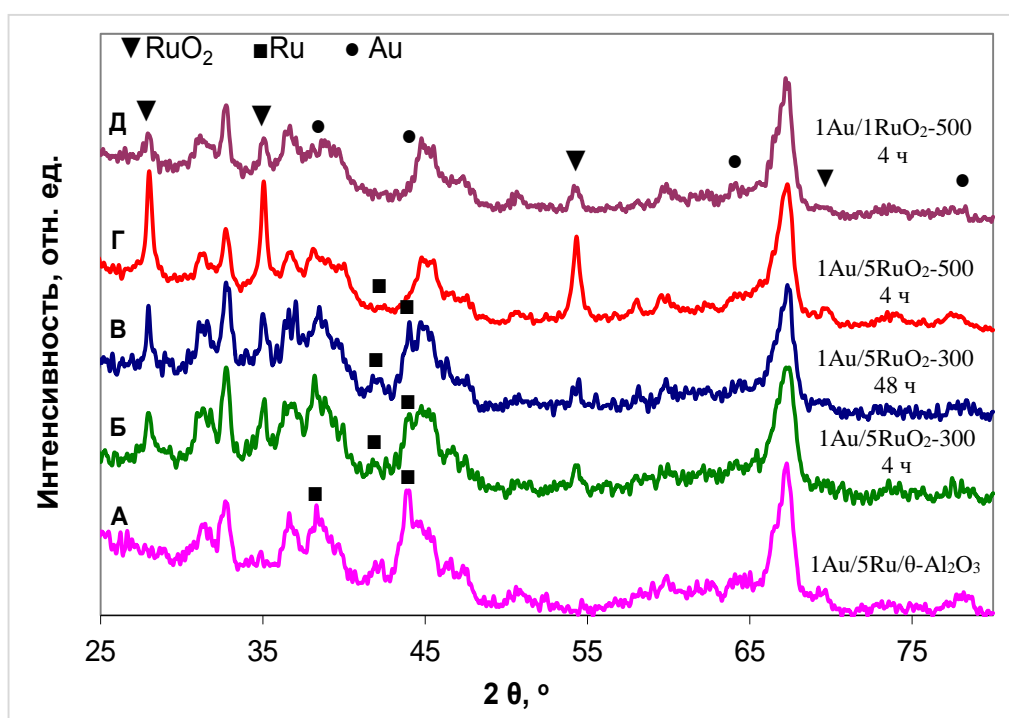


Рисунок 41. Дифрактограммы катализатора 1Au/5Ru/θ-Al₂O₃ (А), прокаленного при 300°C в течение 4 ч (Б), прокаленного при 300°C в течение 48 ч (В), прокаленного при 500°C в течение 4 часов (Г), и катализатора 1Au/1Ru/θ-Al₂O₃, прокаленного при 500°C в течение 4 ч (Д)

На дифрактограмме катализатора $1\text{Au}/5\text{Ru}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного редокс-методом, наблюдаются рефлексы фаз Au^0 и Ru^0 (Рисунок 41 А), что подтверждает восстановление нанесенного RuO_2 до наночастиц металла Ru^0 при обработке в водороде при 300°C , а также редокс осаждение золота в виде наночастиц металла при комнатной температуре. Следует отметить, что для непрокаленных образцов PP наблюдается наложение рефлексов фаз Au^0 и Ru^0 вследствие чего расчет размеров частиц затруднен.

Прокаливание катализаторов $1\text{Au}/5\text{Ru}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $1\text{Au}/1\text{Ru}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 500°C приводит к окислению металлического Ru до RuO_2 , что согласуется с результатами ТПВ- H_2 , тогда как прокаливание образцов при меньшей температуре, даже в течение продолжительного времени (48 ч), недостаточно для полного превращения фазы Ru^0 в RuO_2 , и на дифрактограммах наблюдаются рефлексы фаз как RuO_2 , так и металлического рутения (Рисунок 41 Б, В, Г).

Рассчитанные размеры частиц Au в образцах $\text{Au}/\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных редокс-методом (PP) и методом DPU, заметно отличаются (Таблица 17). Так, в катализаторах $\text{Au}/\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных редокс-методом, размер частиц золота не превышает 7 нм, в том числе и в прокаленных образцах. Для катализаторов того же состава, приготовленных по методике DPU, характерно образование крупных частиц золота размером более 40 нм. С другой стороны, в монометаллическом катализаторе $\text{Au}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученном методом DPU, размер частиц золота $d(\text{Au}) < 3$ нм. На это указывает отсутствие рефлексов золота на рентгенограмме образца (предел обнаружения Au^0 методом РФА – 3 нм). Образование крупных частиц Au на $\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, вероятно, обусловлено тем, что при осаждении золота из растворов HAuCl_4 методом DPU центры адсорбции анионов $[\text{AuCl}_{4-x}\text{OH}_x]^-$ и дальнейшей нуклеации прекурсора золота находятся на поверхности $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Очевидно, что при приготовлении образцов $\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ адсорбция анионов $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и формирование фазы RuO_2 происходит на тех же центрах, что и формирование частиц прекурсора Au. Вследствие этого, после нанесения RuO_2 в образце уменьшается число таких центров, что в свою очередь приводит к увеличению размера частиц осаждаемого прекурсора Au.

В образцах $\text{Au}/\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PP}$ размер частиц золота остается неизменным и при увеличении содержания рутения в катализаторах, и при увеличении температуры прокаливания образцов. Это свидетельствует в пользу того, что, во-первых, золото осаждается на поверхности металлического рутения, а не на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; во-вторых, полученные редокс-методом биметаллические катализаторы $\text{Au}/\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладают высокой термостабильностью.

Размер частиц RuO_2 во всех катализаторах составляет 14-20 нм (Таблица 17), таким образом, можно исключить влияние размера частиц RuO_2 на редокс свойства и на каталитическую активность синтезированных образцов.

Таблица 17. Результаты РФА катализаторов RuO₂/θ-Al₂O₃ и Au/RuO₂/θ-Al₂O₃

| № | Катализатор | Температура прокаливания, °С | Фазовый состав | d Au/RuO ₂ (Ru), нм |
|----|---|------------------------------|--|--------------------------------|
| 1 | 1RuO ₂ /θ-Al ₂ O ₃ | 300 ^a | RuO ₂ | - /14 |
| 2 | 5RuO ₂ /θ-Al ₂ O ₃ | 300 ^a | RuO ₂ | - /20 |
| 3 | 1Au/5Ru/θ-Al ₂ O ₃ -PP | - | Au ⁰ , Ru ⁰ | ~6 |
| 4 | 1Au/1Ru/θ-Al ₂ O ₃ -PP | - | Au ⁰ , Ru ⁰ | ~6 |
| 5 | 1Au/5RuO ₂ /θ-Al ₂ O ₃ -PP-300 | 300 (4 ч) | Au ⁰ , Ru ⁰ , RuO ₂ | 7/18 |
| 6 | 1Au/5RuO ₂ /θ-Al ₂ O ₃ -PP-300 | 300 (48 ч) | Au ⁰ , Ru ⁰ , RuO ₂ | 7/18 |
| 7 | 1Au/5RuO ₂ /θ-Al ₂ O ₃ -PP-500 | 500 | Au ⁰ , RuO ₂ | 7/18 |
| 8 | 1Au/1RuO ₂ /θ-Al ₂ O ₃ -PP-500 | 500 | Au ⁰ , RuO ₂ | 7/н.д. |
| 9 | 1Au/1RuO ₂ /θ-Al ₂ O ₃ -DPU | 300 | Au ⁰ , RuO ₂ | 10/14 |
| 10 | 1Au/5RuO ₂ /θ-Al ₂ O ₃ -DPU | 300 | Au ⁰ , RuO ₂ | >40/20 |
| 11 | Au/θ-Al ₂ O ₃ | 300 | н.д. | н.д. |

^a Указана температура прокаливания нанесенного прекурсора (NH₄)₃[Ru(C₂O₄)₃] для получения фазы RuO₂

Таким образом, полученные результаты можно рассматривать как экспериментальное доказательство высказанных выше предположений о том, что:

- 1) При синтезе катализаторов редокс-методом имеет место селективное осаждение наночастиц золота на поверхности наночастиц Ru (или RuO₂ после реокисления) с образованием биметаллических частиц Au/Ru или Au/RuO₂;
- 2) В образующихся биметаллических частицах возникает сильное взаимодействие Au-Ru (или Au-RuO₂).

4.2. Каталитические свойства биметаллических золотосодержащих катализаторов, полученных редокс-методом

4.2.1. Газофазное селективное окисление этанола

Реакции селективного окисления спиртов в газовой фазе особенно привлекательны с точки зрения их промышленного применения, поскольку при реализации газофазных процессов возможно использование проточных установок непрерывного действия. Кроме того, окисление спиртов в газовой фазе позволяет избежать использования растворителей. Однако при проведении газофазных процессов неизбежно встает вопрос об энергетических затратах, а также о селективности получения целевого продукта и, конечно, стабильности катализатора в условиях реакции.

Как было показано в обзоре, катализаторы на основе наночастиц золота весьма активны в реакциях окисления, в частности, спиртов различного строения [4, 96, 126, 308]. Большим преимуществом золотосодержащих катализаторов является то, что они позволяют проводить процессы окисления при сравнительно низких температурах и с высокой селективностью. Кроме того, синергетический эффект взаимодействия золота со вторым металлом в биметаллических катализаторах позволяет улучшить как эффективность процесса, так и стабильность катализатора. Особенно интересны в данном случае низкопроцентные биметаллические катализаторы с содержанием золота и/или второго металла менее 1 %, которые остаются наименее изученными.

4.2.1.1. Окисление этанола в ацетальдегид на катализаторах Au/CuO_x/SiO₂

В настоящей работе рассмотрены каталитические свойства приготовленных редокс-методом биметаллических катализаторов Au/CuO_x/SiO₂, в том числе и низкопроцентных, в реакции газофазного окисления этанола в ацетальдегид. Ацетальдегид широко применяется в органическом синтезе в качестве электрофильного агента, в реакциях альдольной конденсации, а также – в синтезе гетероциклических соединений [309]. В промышленности ацетальдегид используется при производстве поливинилацетата; его также применяют в производстве ацетатов целлюлозы, уксусной и пероксиуксусной кислот, уксусного ангидрида, этилацетата, глиоксаля, 2-этилгексанола, алкиламинов, бутанола, пентаэритрита, алкилпиридинов, 1,3-бутиленгликоля.

Реакцию окисления этанола на синтезированных катализаторах Au/CuO_x/SiO₂ проводили в присутствии кислорода воздуха на специально сконструированной установке в реакторе

проточного типа со стационарным слоем катализатора в интервале температур 50-440°C (подробное описание эксперимента приведено в Главе 3.3.1 экспериментальной части). Выбор SiO_2 в качестве носителя обусловлен его относительной инертностью, что позволило исключить побочные реакции, катализируемые самим носителем. Вместе с тем, SiO_2 обладает развитой удельной поверхностью, механической прочностью и термостабильностью.

Основным продуктом газофазного окисления этанола является ацетальдегид (АА), при этом основной побочный продукт – CO_2 . Максимальный выход ацетальдегида достигается при температурах 225-250°C, а селективность по АА варьируется от 70 до 100% в зависимости от состава катализатора. Увеличение температуры реакции выше 300°C приводит к полному окислению этанола. Характерно, что для всех золотосодержащих катализаторов, синтезированных в настоящей работе, 50%-я конверсия этанола со 100% селективностью по АА наблюдается при температурах 200-225°C (Рисунки 42-43), причем на низкопроцентном катализаторе 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂ удается получить 50% превращения этанола уже при 188°C (Рисунок 42). Для сравнения активности и селективности полученных биметаллических золото-медных катализаторов была выбрана температура 250°C.

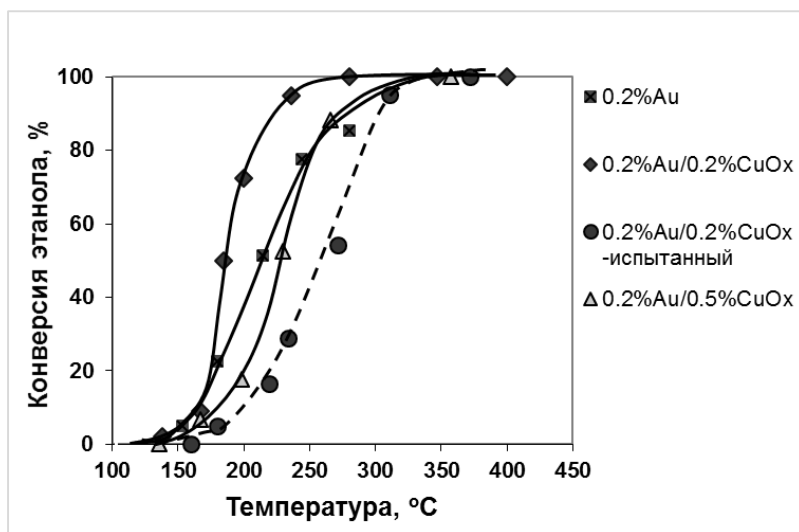


Рисунок 42. Зависимость конверсии этанола от температуры для катализаторов с содержанием золота 0.2% масс.

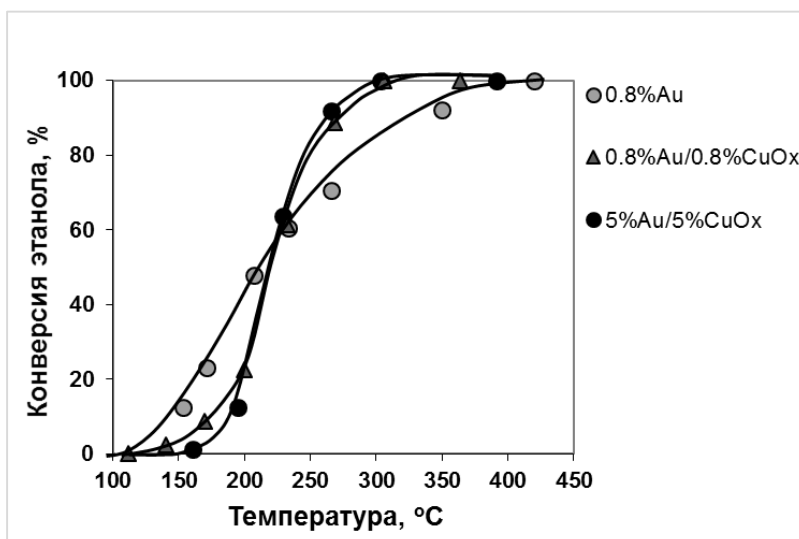


Рисунок 43. Зависимость конверсии этанола от температуры для катализаторов с содержанием золота 0.8 и 5% масс.

Необходимо отметить, что проведение реакции при температуре 250°C и ниже 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, как было показано в работах ^[93, 198, 201].

Согласно полученным данным, увеличение содержания золота в монометаллическом катализаторе Au/SiO_2 приводит к снижению его удельной каталитической активности в образовании АА из этанола (Рисунки 44-45). Это, в первую очередь, может быть вызвано увеличением размеров наночастиц золота, что было показано методом РФА. Вместе с тем было установлено, что увеличение содержания оксида меди (II) в монометаллическом катализаторе CuO/SiO_2 способствует повышению конверсии этанола, но, в то же время, снижается селективность образования ацетальдегида за счет интенсификации реакции глубокого окисления этанола до CO_2 (Рисунок 46).

В случае биметаллических катализаторов, увеличение содержания нанесенных металлов (Au+Cu) при сохранении атомного соотношения Au:Cu приводит к снижению удельной каталитической активности образцов (Рисунки 44-45, Таблица 18). В то же время, при повышении содержания меди в биметаллическом катализаторе (атомное соотношение $\text{Au:Cu}=1:8$) происходит снижение конверсии этанола, удельной активности катализатора и селективности образования АА (Рисунки 44-46).

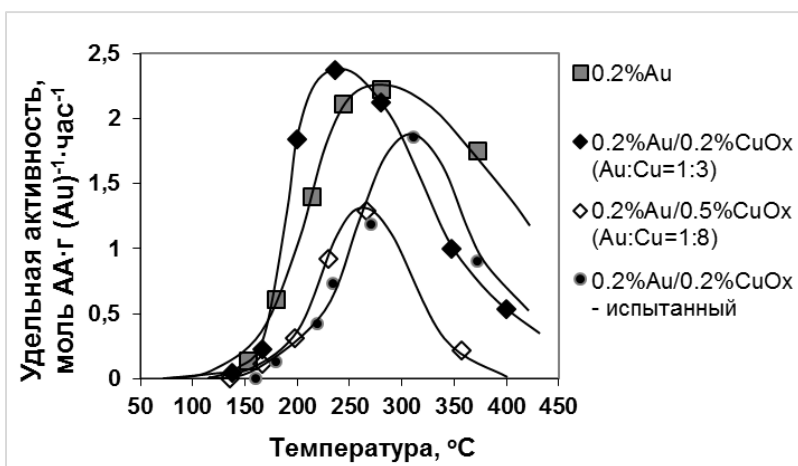


Рисунок 44. Зависимость удельной активности катализаторов с содержанием золота 0.2% масс. от температуры.

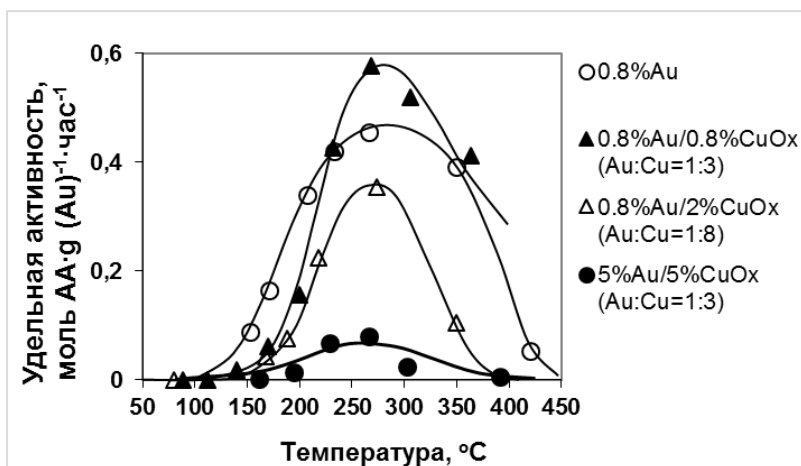


Рисунок 45. Зависимость удельной активности катализаторов с содержанием золота 0.8 и 5 % масс. от температуры.

Как видно из Рисунка 46, биметаллические катализаторы $\text{Au/CuO}_x/\text{SiO}_2$ с атомным соотношением $\text{Au:Cu}=1:3$ характеризуются более высокими значениями конверсии этанола и селективности образования АА по сравнению с монометаллическими катализаторами Au/SiO_2 и Cu/SiO_2 , содержащими те же количества нанесенных металлов. Из этого можно заключить, что в биметаллическом катализаторе проявляется синергетический эффект взаимодействия Au-CuO и Au-Cu^{2+} .

Исходя из максимальных значений удельной активности (при 250°C) для биметаллических золото-медных катализаторов (Рисунки 44-45, Таблица 18), их можно расположить в следующий ряд:

$0.2\text{Au}/0.2\text{CuO}_x/\text{SiO}_2 > 0.2\text{Au}/0.5\text{CuO}_x/\text{SiO}_2 > 0.8\text{Au}/0.8\text{CuO}_x/\text{SiO}_2 > 0.8\text{Au}/2\text{CuO}/\text{SiO}_2 > 5\text{Au}/5\text{CuO}/\text{SiO}_2$

Наиболее активным и селективным в превращении этанола в АА является низкопроцентный катализатор $0.2\text{Au}/0.2\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$, который обеспечивает практически полную конверсию этанола и 100% селективность по АА уже при температурах $225\text{-}250^\circ\text{C}$.

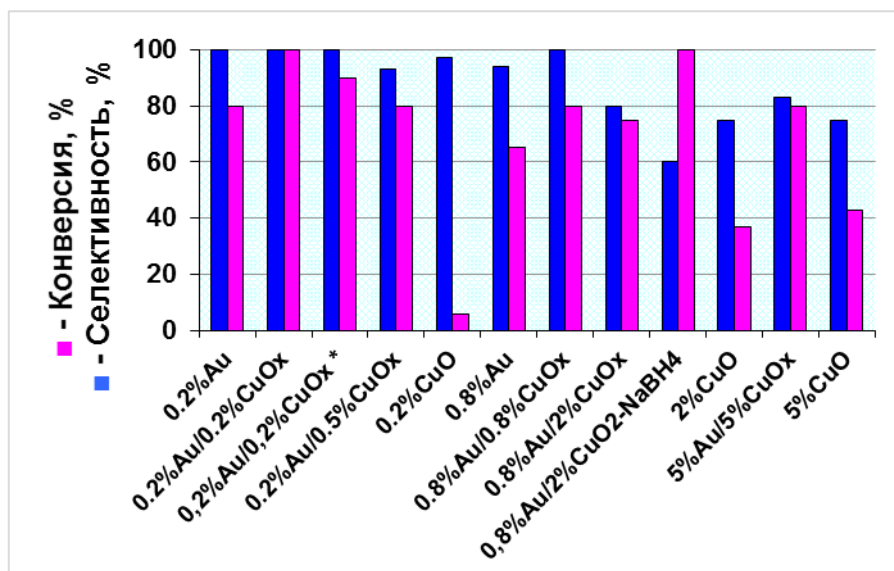


Рисунок 46. Конверсия этанола и селективность образования ацетальдегида при температуре 250°C (или *225°C) для полученных биметаллических и монометаллических катализаторов.

Снижение активности полученных биметаллических катализаторов с увеличением содержания Au и Cu (при сохранении атомного соотношения Au:Cu), можно объяснить как увеличением размеров биметаллических частиц, что подтверждается данным РФА, так и изменением фазового состояния меди. Действительно, в высокопроцентных биметаллических катализаторах с содержанием меди более 0.8% масс. медь находится преимущественно в оксидной фазе CuO, нанесенной в виде наночастиц. В низкопроцентных образцах (<0.8% масс.) более вероятно, что медь находится в виде кластеров и изолированных ионов Cu²⁺, если судить по результатам исследований катализаторов методами ТПВ-Н₂ и XAS. Повышение атомного содержания меди в биметаллических Au-Cu катализаторах приводит к увеличению содержания оксидной фазы CuO, и, как было отмечено в случае монометаллических медных образцов, это, в свою очередь, ведет к интенсификации полного окисления этанола и падению селективности образования АА.

Полученные данные указывают на очевидную связь между структурой 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 18. Таким образом, полученные результаты приводят к выводу, что именно синергетический эффект взаимодействия Au-Cu²⁺ и малый размер нанесенных биметаллических частиц обуславливают высокую активность и селективность низкопроцентных биметаллических катализаторов Au/CuO_x/SiO₂ в окислении этанола в АА.

Таблица 18. Удельная активность в образовании АА и предполагаемый фазовый состав биметаллических катализаторов Au/CuO_x/SiO₂.

| Катализатор | t = 250°C Удельная активность, моль (АА)·г ⁻¹ Au (Cu)·ч ⁻¹ | d (Au/Cu), нм (по данным РФА) | Фазовый состав (по данным РФА и ТПВ-Н ₂) |
|---|--|-------------------------------------|--|
| 0.2%Au | 2.20 | р.а. | н.д. |
| 0.2%Au/0.2%CuO_x | 2.40 | р.а. | Au ⁰ /Cu ²⁺ |
| 0.2%Au/0.5%CuO_x | 1.25 | р.а. | н.д. / CuO, Cu ²⁺ |
| 0.8%Au | 0.43 | 8 (15) ^a | Au ⁰ |
| 0.8%Au/0.8%CuO_x | 0.55 | 8 (3-5) ^б / р.а. | Au ⁰ /CuO, Au ⁰ /Cu ²⁺ ^б |
| 0.8%Au/2%CuO_x | 0.37 | 8 / р.а. | Au ⁰ /CuO |
| 0.8%Au/2%CuO_x -NaBH₄ | 0.30 | 10 / р.а. | Au ⁰ /CuO |
| 5%Au/5% CuO_x | 0.08 | 10 / р.а. | Au ⁰ /CuO |
| 0.2%CuO_x | 0.30 | р.а. | Cu ²⁺ |
| 2%CuO_x | 0.06 | 11 | CuO, Cu ²⁺ |
| 5%CuO_x | 0.03 | 14 (18) ^б | CuO |
| 0.2%Au/0.2% CuO_x-ТПВ | 0.80 | р.а. | н.д. |
| 0.2%Au/0.2% CuO_x-исп | 1.00 | р.а. | Au ⁰ /Cu ²⁺ |
| 0.8Au%/0.8% CuO_x-ТПВ | 0.32 | 8 | AuCu ₃ |
| 0.8Au%/0.8% CuO_x-исп | 0.42 | 8 / р.а. | Au ⁰ /CuO, Au ⁰ /Cu ²⁺ |

^{a, б} После испытания катализатора в реакции.

^б Согласно данным EXAFS.

р.а. – рентгеноаморфная фаза, н.д. – не детектировано.

Если сравнить активность и селективность по АА катализаторов 0.8Au/2CuO_x/SiO₂, приготовленных редокс-методом и по стандартной методике ^[100] (образец 0.8Au/2CuO/SiO₂-NaBH₄), то можно заметить, 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 (Рисунок 46, Таблица 18).

Как показывают экспериментальные данные, низкопроцентный катализатор 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂ теряет свою первоначальную активность после первого испытания в реакции, проводимой в интервале температур 50-440°C. Однако при последующих четырех испытаниях, проводимых в том же температурном интервале, дальнейшего падения активности не происходит. В этом случае полное превращение этанола достигается при температуре 300°C, и максимум удельной активности сдвигается в область более высоких температур и также наблюдается при 300°C. Однако значение удельной активности при 250°C для катализатора 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂ в повторных экспериментах остается на уровне 1 моль (АА)·г⁻¹(Au)·ч⁻¹, что почти совпадает или превышает значения удельной активности для других биметаллических образцов (Рисунки 44-45).

Наблюдаемое снижение активности катализаторов, вероятно, связано с ростом в ходе реакции биметаллических частиц, размером менее 4-5 нм, существование которых было подтверждено методом EXAFS и для образца с более высоким содержанием металлов – $0.8\text{Au}/0.8\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$. Для этого катализатора методом STEM (см. Глава 4.1.1) было также показано, что в процессе реакции снижается доля частиц с размерами 5-7 нм, и увеличивается доля частиц размером 9-11 нм. В то же время, по данным STEM и РФА, средний размер частиц остается равным ~ 8 -10 нм. Можно предположить, что частицы таких размеров достаточно стойки к спеканию и проявляют высокую активность в газофазном окислении этанола, что согласуется с литературными данными по окислению этанола на нанесенных золотых катализаторах [93, 310]. Таким образом, полученные нами данные приводят к выводу, что низкопроцентный образец $0.8\text{Au}/0.8\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ обладает высокой стабильностью и не теряет исходной активности даже после четырех последовательных испытаний в реакции окисления этанола.

Иная ситуация наблюдается при проведении реакции окисления этанола на восстановленных (после эксперимента по ТПВ) катализаторах $0.2\text{Au}/0.2\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ и $0.8\text{Au}/0.8\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$. Восстановление катализаторов в режиме термопрограммируемого нагрева в токе H_2 до 850°C приводит к снижению как их активности в окислении этанола, так и селективности образования АА (Рисунок 47).

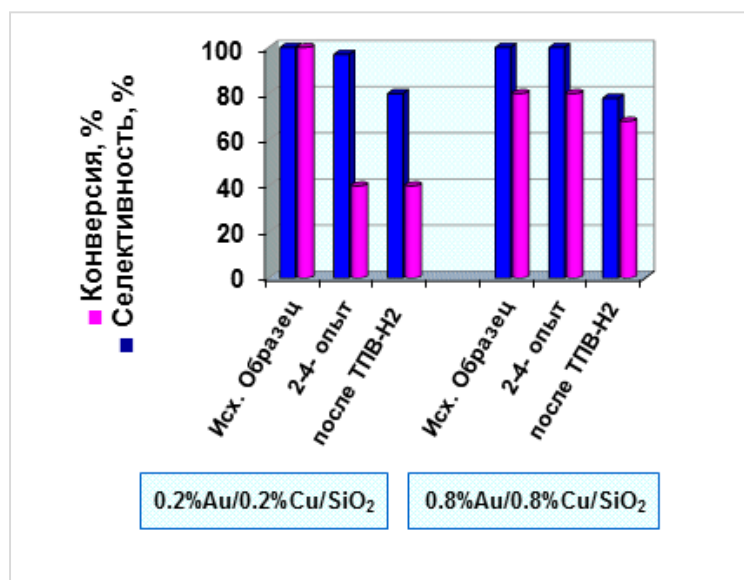


Рисунок 47. Стабильность низкопроцентных биметаллических катализаторов $\text{Au}/\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ катализаторов, выраженная через конверсию этанола и селективности по АА при температуре реакции 250°C .

Согласно данным РФА, высокотемпературное восстановление катализатора $0.8\text{Au}/0.8\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ приводит к изменению его фазового состава, а именно, образуется сплав AuCu_3 (что, вероятно, происходит и в образце $0.2\text{Au}/0.2\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$), однако при этом размер частиц в катализаторе не изменяется и остается равным 8 нм (Таблица 18). Отсюда можно сделать вывод, что наночастицы сплава типа AuCu_3 не проявляют высокой каталитической активности в

реакции окисления этанола, а активными являются биметаллические структуры Au/Cu²⁺, характеризующиеся сильным взаимодействием Au-Cu²⁺. Следует отметить, что похожая ситуация наблюдалась и для катализаторов Au-IrO_x/SiO₂, в которых сильное взаимодействие Au и IrO_x обуславливало высокую активность биметаллических катализаторов в окислении этанола, причем роль золота заключалась в активации кислорода, а на поверхности частиц IrO_x происходила активация С-Н связи [102]. По-видимому, в синтезированных редокс-методом биметаллических структурах Au/Cu²⁺ и Au/CuO изолированные ионы Cu²⁺ и частицы CuO также играют роль активатора С-Н связи, облегчая прохождение лимитирующей стадии реакции окисления этанола.

Таким образом, редокс-синтез можно рассматривать как простой и вместе с тем универсальный метод для получения биметаллических катализаторов Au/CuO_x/SiO₂ с различным содержанием металлов, в том числе и низкопроцентных образцов, которые оказались наиболее активными. Редокс-синтез позволяет селективно наносить наночастицы золота Au⁰ на наночастицы CuO, кластеры или изолированные ионы Cu²⁺, что было доказано методами ТПВ-Н₂, STEM, XAS. При этом обеспечивается прочное контактное взаимодействие Au⁰-CuO и Au⁰-Cu²⁺, обуславливающее возникновение синергетического эффекта, проявляющегося в реакции окисления этанола. Низкопроцентные катализаторы Au/CuO_x/SiO₂ демонстрируют высокую окислительную активность и селективность в превращении этанола в ацетальдегид, причем наиболее заметный синергетический эффект взаимодействия Au-Cu²⁺ наблюдается для образца 0.2Au/0.2CuO_x/SiO₂. Используя данный катализатор, можно получать ~ 120 г АА с 1 г нанесенного золота при полной конверсии этанола и 100% селективности по АА при температуре 250°C и атмосферном давлении. Наибольшей стабильностью и также высокой активностью обладает низкопроцентный катализатор 0.8Au/0.8CuO_x/SiO₂.

4.2.1.2. Газофазное селективное окисление этанола на катализаторах Au/Pd/TiO₂ и Au/Pd/SiO₂

Золото-палладиевые катализаторы проявляют высокую активность в реакции окисления различных субстратов, начиная от окисления СО, синтеза пероксида водорода [311, 312] до окисления алифатических и ароматических [313, 314], а также многоатомных спиртов [315]. Однако, на сегодняшний день, отсутствуют работы по газофазному окислению этанола на Au/Pd катализаторах.

В настоящей работе, в качестве продолжения темы газофазного окисления этанола кислородом воздуха на низкопроцентных биметаллических золотосодержащих катализаторах, были исследованы золото-палладиевые катализаторы с различным атомным соотношением

Au:Pd (0.054:1; 0.54:1; 0.18:1; 1.08:1), нанесенные на TiO₂ и SiO₂ и приготовленные редокс-методом с преадсорбированным водородом. Условия проведения реакции окисления этанола были те же, что и в случае использования катализаторов Au/CuO_x/SiO₂ (описание эксперимента приведено в Главе 3.3.1.). При выполнении исследования в качестве носителей катализаторов Au/Pd были выбраны активный TiO₂ и инертный SiO₂ для оценки вклада взаимодействия биметаллических частиц с активным носителем TiO₂ на границе их контакта при протекании реакции окисления этанола.

В зависимости от состава синтезированных катализаторов и температуры реакции, продуктами превращения этанола были ацетальдегид (АА), этилацетат (ЭА), этилен, и СО₂. При этом, было установлено, что сам носитель TiO₂ также проявляет каталитическую активность, приводя к образованию дополнительного побочного продукта, этилена, получающегося за счет дегидратации этанола на кислотных центрах носителя.

Как показали исследования, биметаллические катализаторы Au/Pd/TiO₂ активны в образовании как ацетальдегида, так и этилацетата. В то же время, ЭА не обнаружен в продуктах реакции при использовании монометаллических катализаторов Au/TiO₂ и Pd/TiO₂ (Таблица 19). Однако, согласно литературным данным, образование сложных эфиров из спиртов в присутствии кислорода возможно и наблюдалось ранее на палладиевых катализаторах [316, 317, 318], на монометаллических золотых катализаторах, нанесенных на активные оксидные подложки [319; 320; 321], на биметаллических системах Au-Ni/SiO₂-Al₂O₃-MgO [322], и на частицах Au-Pd, нанесенных на металлоорганические каркасные структуры (MOF) или полимеры [323], но во всех случаях реакцию проводили в жидкой фазе и, как правило, в присутствии щелочи.

В выбранных условиях проведения реакции, на монометаллическом катализаторе 0.5Pd/TiO₂ практически полная конверсия этанола достигается уже при 200°C, однако основным продуктом является СО₂, который образуется с селективностью более 98%. Редокс-нанесение всего 0.05 % масс. золота на исходный монометаллический катализатор Pd/TiO₂ значительно снижает конверсию этанола с 99% до 50%, и при этом с достаточно высокой селективностью образуются АА (70%) и ЭА (20%) (Таблица 19). 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 СО₂ не изменяются. Сравнение селективностей образования продуктов окисления этанола, полученных на монометаллическом катализаторе 0.5Pd/TiO₂ и биметаллических катализаторах

0.05Au/0.5Pd/TiO₂ и 0.5Au/0.5Pd/TiO₂ в условиях изо-конверсии⁹ (при 50%-ной конверсии) также подтверждает тот факт, что исходный палладиевый катализатор обладает более высокой активностью в полном окислении этанола до CO₂, и в качестве промежуточного продукта образуется только АА, а ЭА не обнаружен в продуктах даже при более низких температурах реакции (Таблица 19).

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 (Таблица 19). Очевидно, что нанесение золота на наночастицы платины меняет механизм протекания реакции.

Таблица 19. Состав и свойства катализаторов Au/Pd/TiO₂ и их активность в газофазном окислении этанола при 200°C.

| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow[\text{без растворителя}]{\text{Au/Pd/TiO}_2, t \text{ 50-350}^\circ\text{C}} \text{H}_3\text{C}-\text{CHO} + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | | | | | | | |
|--|----------------|---------------------------------------|--------------------------|----------------------------|----|-----------------|-------------------------------|
| Катализатор | Au:Pd ат. отн. | Уд. поверхность Pd, м ² /г | X (EtOH), % (200°C) | АА | ЭА | CO ₂ | C ₂ H ₄ |
| | | | | Селективность при 200°C, % | | | |
| 0.5Pd/TiO ₂ | 0:1 | 250 | 100 | 2 | 0 | 98 | 0 |
| 0.5Pd/TiO ₂ [*] | 0:1 | 250 | 50 (130°C) [*] | 60 | 0 | 40 | 0 |
| 0.05Au/0.5Pd/TiO ₂ | 0.054:1 | 230 | 50 | 70 | 20 | 10 | 0 |
| 0.5Au/0.5Pd/TiO ₂ | 0.54:1 | 160 | 50 | 60 | 30 | 10 | 0 |
| 1Au/0.5Pd/TiO ₂ ^a | 1.08:1 | 140 | 95 | 12 | 16 | 72 | 0 |
| 1Au/0.5Pd/TiO ₂ ^{**} | 1.08:1 | 140 | 50 (170°C) ^{**} | 20 | 10 | 70 | 0 |
| 0.5Au/0.5Pd/SiO ₂ ^б | 0.54:1 | 150 | 68 | 35 | 21 | 44 | 0 |
| 0.17Au/0.5Pd/TiO ₂ ^в | 0.18:1 | 261 | 100 | следы | 0 | 99 | 0 |
| 1Au/TiO ₂ ^г | 1:0 | — | 30 | 100 | 0 | 0 | следы |
| TiO ₂ | — | — | 7 | 100 | 0 | 0 | следы |

^a Были обнаружены следовые количества CO

^б Исходный катализатор Pd/SiO₂ был приготовлен пропиткой по влагоемкости SiO₂ из раствора (NH₃)₄Pd(NO₃)₂ с последующим прокаливанием при 400°C и восстановлением в H₂ при 330°C

^в Согласно измерениям дисперсности наночастиц Pd по адсорбции CO, размер наночастиц Pd в исходном катализаторе 0.5Pd/TiO₂ составляет менее 1 нм, в биметаллическом образце 0.17Au/0.5Pd/TiO₂ d (Pd)=1.5 нм

^г Согласно данным STEM средний размер наночастиц Au составляет 5 нм.

^{*} 50% конверсия наблюдалась при температуре 130°C

^{**} 50% конверсия наблюдалась при температуре 170°C

⁹ Условия изо-конверсии – условия, обеспечивающие одинаковую конверсию.

На основании рассчитанных значений TOF (Рисунок 48) можно сделать вывод, что в условиях изо-конверсии 50% наиболее активным из синтезированных биметаллических катализаторов является образец с наименьшим содержанием золота – 0.05Au/0.5Pd/TiO₂. Следует также отметить, что этот катализатор обладает высокой термической стабильностью в реакции окисления этанола, в отличие от исходного монометаллического катализатора 0.5Pd/TiO₂, что подтверждено в настоящей работе методами STEM, спектроскопии DRIFT-CO и XANES (см. Глава 4.1.2.1.). После испытания биметаллического катализатора в реакции средний размер частиц Au/Pd и их электронное состояние не изменяются, тогда как в образце 0.5Pd/TiO₂ размер частиц Pd увеличивается практически вдвое.

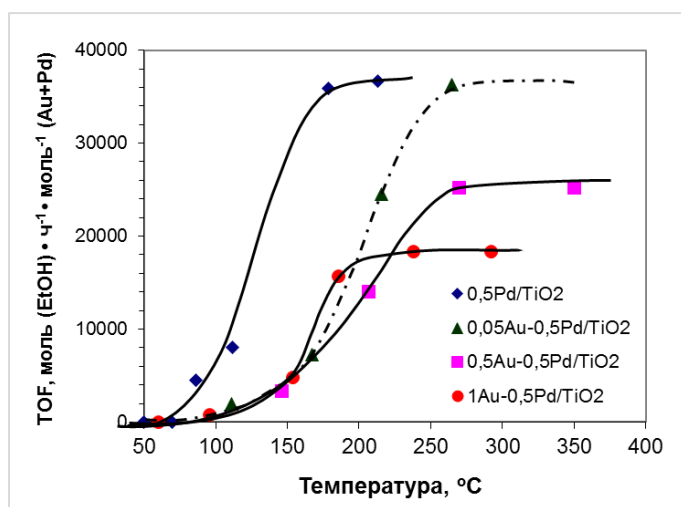


Рисунок 48. Зависимость TOF от температуры для катализаторов 0.5Pd/TiO₂ и Au/Pd/TiO₂.

Замена активного носителя TiO₂ на инертный SiO₂ показала, что для образца 0.5Au/0.5Pd/SiO₂ также наблюдается образование ЭА. Как рассмотрено выше, это не было характерно для биметаллических катализаторов Au/Cu/SiO₂ при окислении этанола в тех же условиях реакции. Следовательно, можно сделать вывод о том, что именно взаимодействие Au-Pd в биметаллических золото-палладиевых катализаторах обуславливает образование ЭА наряду с АА. Однако, для катализатора 0.5Au/0.5Pd, нанесенного на TiO₂, селективность образования АА и ЭА выше, но конверсия этанола несколько уступает таковой, полученной на SiO₂-нанесенном образце. По-видимому, кроме взаимодействия Au-Pd в биметаллических частицах важную роль в механизме образования ЭА имеет взаимодействие наночастиц Au/Pd и TiO₂ на границе контакта.

Для биметаллических катализаторов Au/Pd превращение этанола при температурах ниже 300°C наблюдается только в присутствии кислорода. Следовательно, как и в случае биметаллических золото-медных катализаторов, рассмотренных выше, превращение этанола включает стадию O-активированного элиминирования α-Н атома гидроксильной группы с образованием адсорбированных этокси-фрагментов. Однако, в отличие от золото-медных катализаторов, на золото-палладиевых системах, по всей вероятности, реализуется иной

механизм превращения этанола – через образование полуацеталей, а именно путем окислительной этерификация, предложенной в работах [324-326]. Данный механизм подразумевает сначала образование этокси- частиц на соседних активных центрах, а затем протекание стадии элиминирования β -H атома с образованием ацетальдегида, который атакуется соседней непрореагировавшей этокси-частицей с образованием полуацетала. Далее, происходит отщепление водорода в виде молекулы воды от двух соседних молекул полуацеталей, в результате чего образуется продукт гомосочетания – этилацетат. Как отмечается в литературе, высокая селективность образования сложных эфиров из простых спиртов наблюдается при небольших поверхностных концентрациях кислорода [324-326]. Увеличение поверхностной концентрации кислорода приводит к более глубокому окислению спиртов [324].

Исходя из предложенного механизма протекания реакции, можно сделать вывод, что, по-видимому, на границе контакта наночастиц Au/Pd и TiO₂ существуют специфические активные центры, которые обеспечивают более сильную хемосорбцию этокси-частиц и ацетальдегида, таким образом, они успевают прореагировать между собой до стадии десорбции ацетальдегида. Вероятно, на Au-Pd катализаторе, нанесенном на SiO₂, поверхностная концентрация кислорода выше, чем на аналогичном TiO₂-нанесенном образце, поскольку на нем выше выход продукта глубокого окисления – CO₂. Наблюдаемая разница в активности этих катализаторов может быть объяснена затрудненным доступом кислорода к активным центрам катализатора Au/Pd/TiO₂ из-за сильной адсорбции промежуточных соединений, что подтверждается полученной для катализатора 0.05Au/0.5Pd/TiO₂ зависимостью конверсии этанола от соотношения этанол:кислород в реакционной смеси (Рисунок 49).

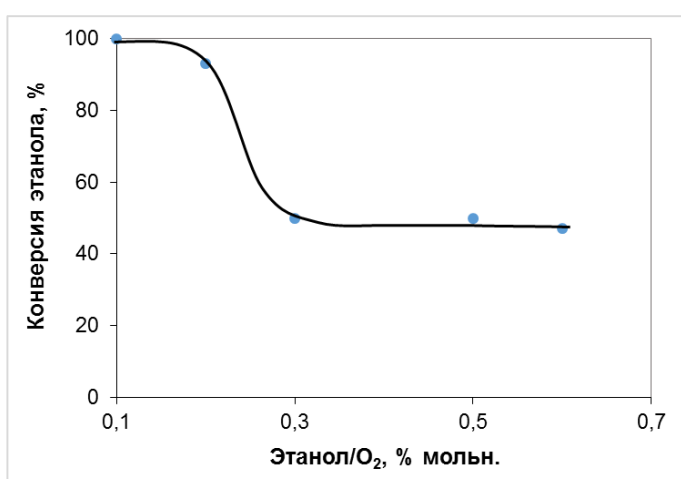


Рисунок 49. Зависимость конверсии этанола от соотношения этанол/O₂ для катализатора 0.05Au/0.5Pd/TiO₂.

На основании указанного механизма реакции можно объяснить различия в селективности образования ЭА и АА для золото-палладиевых катализаторов с различным атомным соотношением Au:Pd. При низком содержании золота в биметаллических золото-палладиевых

катализаторов (атомное отношение Au:Pd ≤ 1) наночастицы Au статистически распределены по всей поверхности наночастиц Pd, тогда как высокое содержание золота (атомное соотношение Au:Pd > 1) приводит к преимущественному осаждению наночастиц золота на наиболее активных центрах наночастиц палладия (низкокоординированных атомах Pd) и образованию крупных биметаллических частиц в результате возможного прохождения дополнительно прямой редокс-реакции в присутствии ионов Cl⁻ [232]. Кроме того, большие агрегаты, наблюдаемые на микрофотографиях STEM образцов Au/Pd/TiO₂ даже с низким атомным соотношением Au:Pd, могут представлять собой сложные неупорядоченные структуры, содержащие атомы Au и Pd формально в виде сплава, которые могут образовываться в присутствии ионов хлора [235]. По-видимому, эти особенности высокопроцентных биметаллических золото-палладиевых катализаторов обеспечивают высокую поверхностную концентрацию активного кислорода, что приводит к более глубокому окислению этанола.

Селективное нанесение небольших количеств золота, очевидно, способствует формированию специфических активных центров на биметаллических частицах Au/Pd и образованию большего количества активных центров на границе контактного взаимодействия Au/Pd и TiO₂, которые были обнаружены методом DRIFTS-CO, например, Au^{δ+}, обеспечивающих протекание окислительной этерификации этанола.

Необходимо отметить, что характеристики исходного монометаллического катализатора Pd/TiO₂ оказывают значительное влияние на активность биметаллических катализаторов Au/Pd/TiO₂, полученных редокс-методом. Так, например, почти для всех катализаторов Au/Pd полная конверсия этанола наблюдается при температуре порядка 250°C. Несмотря на то, что при селективном нанесении небольшого количества золота (<0.2 % масс.) размер биметаллических частиц Au/Pd изменяется незначительно, активность биметаллических катализаторов зависит от размера наночастиц Pd в исходном катализаторе Pd/TiO₂. Из синтезированных биметаллических катализаторов более высокая активность в окислении этанола до CO₂ без образования АА (следы) и ЭА наблюдается для образца 0.17Au/0.5Pd/TiO₂, полученного на основе катализатора 0.5Pd/TiO₂ с размером частиц Pd менее 1 нм (Таблица 19). При этом полное превращение этанола на катализаторе 0.17Au/0.5Pd/TiO₂ происходит при 200°C, как и для монометаллического катализатора Pd/TiO₂ с размером частиц Pd 1.7 нм. Тем не менее, нанесение 0.05% масс. золота на поверхность наночастиц Pd с размером 1.7 нм в катализаторе 0.5Pd/TiO₂ снижает конверсию этанола до 50% с образованием в качестве основных продуктов АА и ЭА, но размер частиц Pd практически не изменяется.

Таким образом, можно сделать вывод, что в газофазном окислении этанола на активность биметаллических катализаторов Au/Pd/TiO₂, приготовленных редокс-методом, большое влияние оказывает состав катализатора (атомное соотношение Au:Pd), размер наночастиц Pd в исходном

монометаллическом катализаторе, а также взаимодействие Au-Pd в биметаллической частице и взаимодействие биметаллических частиц с носителем.

4.2.2. Селективное жидкофазное окисление 1,2-пропандиола и глицерина

Селективное каталитическое окисление 1,2-пропандиола и глицерина открывает новый рентабельный путь к получению α -гидроксикарбоновых кислот – высокофункциональных соединений-синтонов для органического синтеза. Не меньший интерес представляет их применение в медицине, косметологии, текстильной промышленности. Молочная кислота, помимо традиционных способов ее использования ^[55, 58], привлекает все больше внимания как мономер для получения биоразлагаемых полимеров ^[62] и, в целом, является платформной молекулой для синтеза ряда промышленно важных продуктов органического синтеза ^[64].

Обзор литературы по окислению глицерина и 1,2-пропандиола на гетерогенных катализаторах показывает, что наиболее активными и селективными в этих реакциях являются катализаторы на основе комбинации золота и платины или золота и палладия. Однако методы синтеза подобных каталитических систем практически не развиты, и основной способ получения Au-Pt и Au-Pd катализаторов основан на использовании синтеза золь, который имеет ряд существенных недостатков, что было рассмотрено в литературном обзоре (см. Глава 2.2.2-2.2.4).

В данной части работы приведены результаты исследований, которые показывают, что нанесенные на активные оксидные носители Au/Pt катализаторы, полученные редокс-методом, являются перспективными системами для селективного окисления глицерина и 1,2-пропандиола кислородом или воздухом в α -гидроксикарбоновые кислоты, в частности, в молочную кислоту.

Вместе с тем, в настоящей работе был также предложен метод корректной идентификации и количественного определения продуктов жидкофазного окисления 1,2-пропандиола и глицерина. В настоящее время основным способом анализа продуктов окисления полиспиртов и сахаров в присутствии щелочей (чаще всего таковыми продуктами являются соли карбоновых кислот) служит высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Описание методики ВЭЖХ и используемых условий для хроматографического разделения продуктов можно найти во множестве публикаций, например, ^[123, 189]. Однако недостатком использования метода ВЭЖХ при анализе продуктов окисления спиртов и сахаров в жидкой фазе, получаемых в присутствии щелочи, является использование в качестве элюента концентрированных кислот высокой степени чистоты.

Другим возможным способом анализа смесей карбоновых кислот, получающихся при окислении многоатомных спиртов, является использование газо-жидкостной хроматографии

(ГЖХ). Но в этом случае требуется проводить сложную обработку пробы, которая заключается либо в последовательных стадиях нейтрализации, этерификации кислот и экстракции полученных эфиров, либо в силилировании кислот ^[177]. Кроме того, данный метод требует больших временных затрат.

Одним из решений данной проблемы может быть применение метода ЯМР, но в этом случае возникают осложнения, связанные с тем, что для разбавленных водных растворов в протонных спектрах ЯМР происходит наложение сигнала воды на сигналы растворенных соединений, что делает невозможным их идентификацию. В работе ^[327], посвященной электроокислению 1,2-пропандиола в щелочной среде, для подавления протонного сигнала воды вместо нее в качестве растворителя 1,2-ПД использовали D₂O.

В настоящей работе предлагается метод количественного анализа водных растворов смесей продуктов реакции окисления 1,2-пропандиола и глицерина с точной идентификацией всех полученных соединений, даже минорных продуктов. В основе этого метода лежит применение специальных одномерных методик ¹H ЯМР с подавлением сигнала воды и двумерных методик спектроскопии ЯМР: COSY ^[328], DOSY ^[329], HSQC ^[330, 331], HMBC ^[332], которые проводили без стадии разделения и выделения продуктов реакции. Данный подход позволил не только провести идентификацию и установить структуры жидких продуктов реакции, но и выполнить количественные расчеты по определению их выходов и селективности образования, что, в свою очередь, позволило предложить возможные пути окислительного превращения 1,2-пропандиола и глицерина на разработанных нами гетерогенных катализаторах.

4.2.2.1. Селективное жидкофазное окисление 1,2-пропандиола в молочную кислоту на катализаторах Au/Pd/TiO₂ и Au/Pt/TiO₂

Биметаллические катализаторы Au/Pd/TiO₂ и Au/Pt/TiO₂, полученные редокс-методом, были исследованы в селективном окислении 1,2-пропандиола (1,2-ПД) в молочную кислоту. Жидкофазное окисление 1,2-ПД проводили в автоклаве под давлением в присутствии щелочи (NaOH). В качестве окислителя использовали смесь кислород-азот (78%O₂/N₂) (методика эксперимента и анализа продуктов реакции описаны в Главе 3.3.2 экспериментальной части). Исходя из выбранных условий, реакция протекала в трехфазной системе. Выбор TiO₂ (P-25) в качестве носителя обусловлен тем, что он является активным носителем и при этом обладает непористой структурой. Это позволяло избегать внутридиффузионного торможения реакции, что особенно актуально при проведении реакций в трехфазной системе.

Основными продуктами окисления 1,2-пропандиола на катализаторах Au/Pt/TiO₂ и Au/Pd/TiO₂ являются натриевые соли молочной (LA), пировиноградной (PvA) и уксусной кислот

(AcA). Кроме того, в смеси продуктов окисления 1,2-ПД на катализаторах Pt/TiO₂ и Au/Pt/TiO₂ обнаружены гидроксиацетон (НА), ацетон, а также натриевая соль 2,2-дигидроксипропановой кислоты и 2-гидрокси-2-метил-4-оксопентандиовой кислоты, причем об образовании этих кислот в данной реакции ранее в литературе не сообщалось.¹⁰

Реакция окисления 1,2-ПД на катализаторе 0.17Au/0.5Pd/TiO₂, для которого наблюдалась самая высокая окислительная активность в газофазном окислении этанола, протекает с более высокой конверсией 1,2-ПД и селективностью образования LA по сравнению с исходным монометаллическим палладиевым катализатором 0.5Pd/TiO₂ (Таблица 20). При этом биметаллический катализатор также обладает более высокой селективностью образования C₃ кислот, однако проявляет недостаточную селективность в окислении первичной гидроксильной группы, что ведет к образованию пировиноградной и уксусной кислот. Следует отметить, что, по данным работы Тсужино Т. (Tsujino T) [184], биметаллические Pd-содержащие катализаторы проявляют активность в окислении как первичной, так и вторичной гидроксильных групп 1,2-ПД.

Синтезированные в настоящей работе катализаторы Au/Pt/TiO₂ характеризуются более высокой селективностью в окислении терминальной OH-группы 1,2-ПД по сравнению с золото-палладиевыми катализаторами, что согласуется с результатами работ [194, 195]. Поэтому именно золото-платиновые системы были выбраны для последующих каталитических исследований в настоящей работе.

Наблюдаемое различие в каталитической активности Au/Pd и Au/Pt катализаторов нельзя отнести только к размерному эффекту, как это ранее предполагали Рябенкова Ю. с соавторами [194] для полученных золь-методом катализаторов Au-Pt/C и Au-Pd/C при окислении 1,2-ПД, поскольку, например, в трех разных биметаллических образцах 0.17Au/0.5Pd/TiO₂, 0.025Au/1Pt/TiO₂ и 0.05Au/1Pt/TiO₂ размер частиц составляет около 2 нм. Следовательно, можно предположить, что в реакциях селективного окисления терминальных гидроксильных групп в присутствии вторичных OH-групп, как в молекуле 1,2-ПД, на активность и селективность биметаллических золотосодержащих катализаторов, полученных редокс-методом, большое влияние оказывают природа металла в исходном катализаторе (M1) и атомное соотношение Au:M1.

В оптимальных условиях проведения реакции окисления 1,2-ПД (Таблица 20) на катализаторах Au/Pt/TiO₂ наблюдается практически полная конверсия, и основным продуктом является молочная кислота. Важно отметить, что исходный платиновый катализатор характеризуется более высокой селективностью в окислении первичной гидроксильной группы

¹⁰ В тексте, таблицах и в подписях к рисункам здесь и далее под кислотами подразумеваются их натриевые соли

1,2-ПД, по сравнению с монометаллическим золотым катализатором. При этом катализатор 1Au/TiO₂ обладает более высокой активностью в окислительной деструкции С-С связи с образованием продуктов глубокого окисления, что согласуется с результатами, полученными ранее группами Г. Хатчингса (G. J. Hutchings) [194] и М. Дэвиса (M. Davis) [206].

Из полученных данных видно, что редокс-нанесение 0.025% масс. Au на исходный катализатор 1Pt/TiO₂ приводит к увеличению как конверсии 1,2-ПД, так и селективности образования ЛА. Для образца 0.025Au/1Pt/TiO₂ наблюдается 95% конверсия 1,2-ПД с выходом ЛА 86% (Таблица 20), при этом углеродный баланс близок к 100%. Следует отметить, что окисление самой молочной кислоты, взятой в качестве субстрата, на катализаторе 0.025Au/Pt/TiO₂ не происходит.

Таблица 20. Окисление 1,2-пропандиола на TiO₂-нанесенных Au/Pd и Au/Pt катализаторах.

| Образец | Атом. соотн. Au:M1 | X _{1,2-ПД} , % | S _{ЛА} , % | Выход, % мол. | | | | | | С бал., % ^a |
|--------------------------|--------------------|-------------------------|---------------------|---------------|-----|-----|-------|--------|-------------|------------------------|
| | | | | ЛА | РvА | AcА | НА | Ацетон | Прод. конд. | |
| 0.5Pd | 0:1 | 79 | 44 | 35 | 11 | 21 | 0 | н.д. | н.д. | 88 |
| 0.17Au/0.5Pd | 0.18:1 | 84 | 52 | 44 | 16 | 14 | 2 | н.д. | н.д. | 92 |
| 1Pt | 0:1 | 83 | 77 | 64 | 6 | 6 | 1 | 1 | 7 | 94 |
| 0.025Au/1Pt | 0.025:1 | 95 | 91 | 86 | 2 | 3 | 1 | 0 | следы | 97 |
| 0.05Au/1Pt | 0.05:1 | 100 | 70 | 70 | 9 | 6 | 2 | 3 | 3 | 93 |
| 1Au/1Pt-к | 1:1 | 100 | 58 | 58 | 13 | 6 | 1 | следы | 4 | 82 |
| 1Au | 1:0 | 47 | 36 | 17 | 1 | 14 | 0 | 0 | 1 | 86 |
| 0.025Au/1Pt ^б | 0.025:1 | 94 | 92 | 86 | 2 | 4 | следы | 0 | следы | 98 |
| 0.025Au/1Pt ^в | 0.025:1 | 6 | 100 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| 0.025Au/1Pt ^г | 0.025:1 | 0 | — | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| TiO ₂ | — | 1 | — | следы | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |

Условия реакции: 0.5 М 1,2-ПД; 1 мл; n(1,2-ПД):n(NaOH)=1; m кат. 50 мг; 90°C; 2 ч; p (78% O₂/N₂) = 5 бар;

^a Баланс по углероду.

^б Результаты получены после трехкратного испытания катализатора 0.025%Au/1Pt/TiO₂ в реакции без промежуточных стадий промывки.

^в реакция проводилась в инертной атмосфере гелия под давлением 5 бар.

^г в качестве субстрата была использована молочная кислота (0.5М, 1 мл), время реакции 1 ч.

ЛА – лактат натрия; РvА – пируват натрия; AcА – ацетат натрия; НА – гидроксиацетон; н. д. – не детектировано.

Результаты, представленные в таблице 20, показывают, что увеличение содержания Au в катализаторах Au/Pt/TiO₂ более 0.025% масс. способствует повышению их окислительной

активности. При этом происходит потеря 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 окисления 1,2-ПД на катализаторе 1Au/1Pt/TiO₂ 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 окисления 1,2-ПД до CO₂. Однако в газовой фазе CO₂ не обнаруживается (лишь следовые количества) вследствие образования карбоната натрия за счет взаимодействия CO₂ с NaOH, что было доказано экспериментально при добавлении H₂SO₄ (конц., 96%) к пробе жидкой фазы по завершении каталитического эксперимента. Полученные результаты согласуются с опубликованными ранее данными для катализаторов Au/Pt/C, синтезированных методом иммобилизации золей ^[194]: авторы также отмечали снижение селективности образования LA и увеличение выхода AcA при увеличении атомного соотношения Au:Pt, однако PvA не была детектирована в продуктах реакции.

Окисление 1,2-пропандиола воздухом и в инертной атмосфере

Реакция окисления 1,2-ПД на катализаторах 0.05Au/1Pt/TiO₂ и 1Au/TiO₂ проводилась как под давлением смеси кислород-азот, так и при использовании воздуха в качестве окислителя при том же давлении 5 бар (Рисунок 50).

При окислении 1,2-ПД на катализаторе 1Au/TiO₂ замена кислород-азотной смеси на воздух способствует как увеличению конверсии 1,2-ПД, так и повышению селективности по LA, при этом подавляется образование уксусной кислоты и CO₂. Как известно, адсорбированный на катализаторе CO₂ может приводить к образованию поверхностных карбонатов, что вызывает дезактивацию золотых катализаторов, нанесенных на восстанавливаемые оксиды ^[333, 334]. Использование воздуха в качестве окислителя, т. е. снижение парциального давления кислорода, способствует более мягкому и селективному окислению 1,2-ПД на катализаторе Au/TiO₂ за счет снижения образования CO₂, а, следовательно, и поверхностных карбонатов, тем самым уменьшая дезактивацию катализатора.

При окислении 1,2-ПД под давлением воздуха на катализаторе 0.05Au/1Pt/TiO₂ также наблюдается увеличение селективности образования LA и снижение селективности по PvA и AcA, но при этом конверсия 1,2-ПД уменьшается на ~20%. Полученные результаты отличаются от опубликованных ранее в ^[194], где авторы отмечали, что при проведении реакции на катализаторе 0,5%Au-0,5%Pt/C замена кислорода на воздух приводит к снижению селективности образования молочной кислоты с 86% до 81%, при этом общая конверсия 1,2-ПД падает с 78% до 38%.

В настоящей работе также установлено, что при проведении реакции на катализаторе $0.025\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ в инертной атмосфере гелия (под давлением 5 бар) происходит падение конверсии 1,2-ПД до 6%, однако селективность по LA равна 100% (Таблица 20).

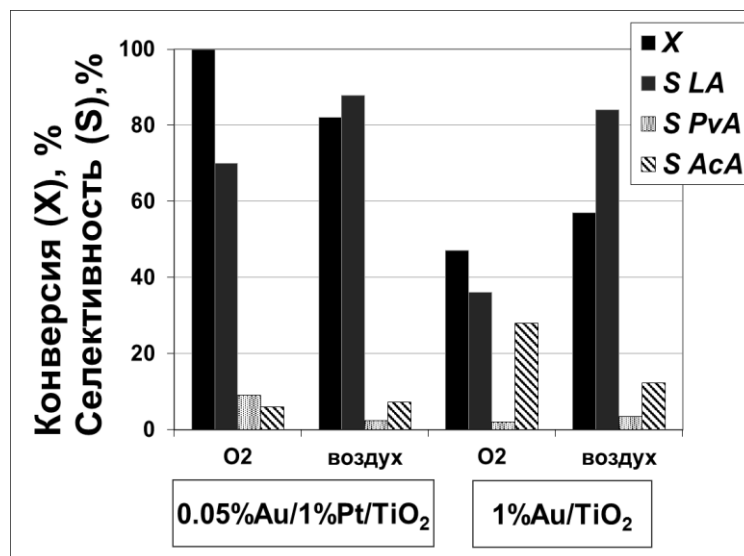


Рисунок 50. Конверсия 1,2-ПД и селективность образования карбоновых кислот в зависимости от использования смеси кислород-азот или воздуха в качестве окислителя.

Условия реакции: 0.5М 1,2-ПД, 1 мл; m кат. 50 mg; n(1,2-PD):n(NaOH)=1; 90°C; 2 ч; p (78%O₂/N₂)=5 бар или p (воздух)=5 бар; LA – лактат натрия; PvA – пируват натрия; AcA – ацетат натрия.

Влияние продолжительности окисления 1,2-пропандиола на распределение продуктов в реакции в жидкой фазе

С использованием катализатора $1\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ было исследовано влияние продолжительности и температуры реакции на распределение продуктов, обнаруженных в жидкой фазе (% , мол.) (Рисунок 51 А, Б).

Увеличение времени реакции от 30 мин до 2 ч при температуре 90°C способствует достижению полного превращения 1,2-ПД (Рисунок 51 А), при этом в жидкой фазе увеличивается концентрация LA, PvA, AcA и HA. После двухчасового эксперимента значение pH жидкой фазы снижается с 10-12 до 7-8, что объясняется расходом NaOH на нейтрализацию образующихся кислот. При продолжительности реакции более 2 часов концентрация гидроксиацетона снижается до следовых количеств, и наблюдается рост концентрации AcA, а также незначительное увеличение количества PvA. При этом концентрация LA практически не изменяется. Несмотря на то, что в данном случае рассматривается только распределение продуктов, находящихся в жидкой фазе, т. е. без учета образования CO₂, можно сделать вывод, что гидроксиацетон (в щелочной среде таутомерный лактальдегиду) является промежуточным продуктом реакции окисления 1,2-ПД в молочную кислоту.

Увеличение температуры реакции до 110°C приводит к снижению концентрации LA в жидкой фазе, и увеличению концентрации продуктов неселективного окисления 1,2-ПД – PчA и AcA (Рисунок 51 Б). Вместе с тем, в отличие от опыта, проведенного при 90°C, через 2-6 ч реакции наблюдается увеличение концентрации гидроксиацетона. На основании этих данных можно предположить, что увеличение температуры приводит к следующим изменениям при протекании реакции: 1) происходит одновременное окисление первичной и вторичной OH-групп 1,2-ПД, при этом интенсифицируется образование гидроксиацетона, который при pH жидкой фазы, близком к нейтральному (такой pH устанавливается уже после двухчасового эксперимента), ведет преимущественно к образованию пировиноградной кислоты; 2) наблюдается интенсификации дальнейшего окисления продуктов реакции с разрывом C-C связи.

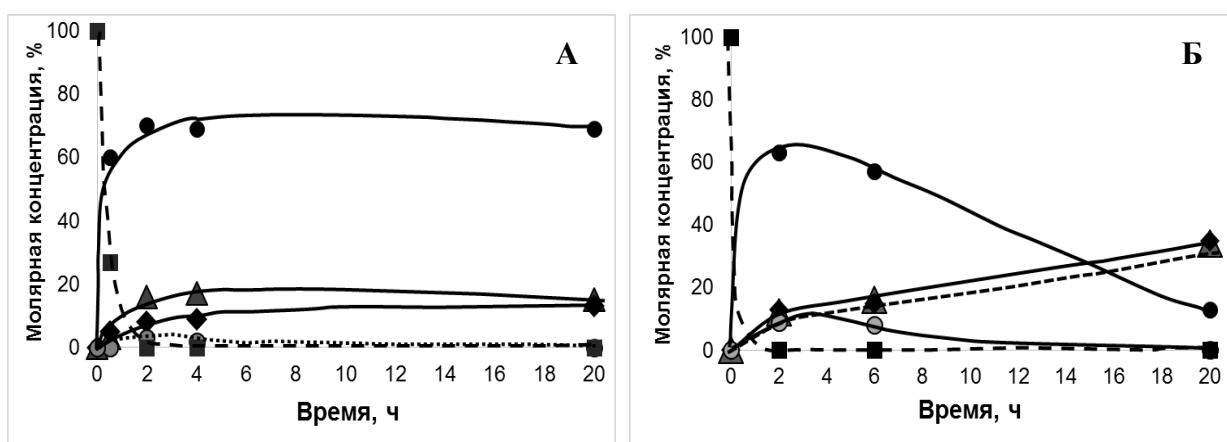


Рисунок 51. Зависимость молярной концентрации продуктов окисления 1,2-ПД на катализаторе 1% Au/1% Pt/TiO₂-к в жидкой фазе от времени реакции при температурах реакции: А- 90°C и Б - 110°C (за 100% принято количество вещества всех продуктов реакции, обнаруженных в жидкой фазе).

● – лактат натрия; ▲ – пируват натрия; ◆ - ацетат натрия; ○ - гидроксиацетон; ■ - 1,2-пропандиол
Условия реакции: 0.5М 1,2-ПД, 1 мл; m кат. 50 мг; n(1,2-ПД):n(NaOH)=1; 90°C; p=5 бар, смесь 78%O₂/N₂ или воздух.

Влияние состава биметаллических катализаторов Au/Pt/TiO₂ на их окислительную активность

Сравнение исходной активности синтезированных в настоящей работе катализаторов при низких значениях конверсии 1,2-ПД и увеличенной нагрузке на катализатор (Таблица 21, условия реакции указаны в таблице) показывает, что наибольшее значение TON (рассчитанное на выход лактата натрия) и 100% селективность по LA получены на катализаторе 0.025Au/1Pt/TiO₂ (Таблица 21, № 5). Также высокое значение TON дает и катализатор 1Au/1Pt/TiO₂, имеющий наибольшую концентрацию золота, однако его селективность по LA составляет всего 81%, вследствие более глубокого окисления 1,2-ПД с образованием уксусной кислоты и CO₂ (Таблица 21, № 2). Использование для этого катализатора более мягких условий реакции (60°C,

p(78%O₂/N₂)=3 бар) способствует повышению селективности по молочной кислоте, но при этом значение TON снижается почти в 2 раза (Таблица 21, №3). Среди биметаллических Au/Pt катализаторов, синтезированных в работе, образец 0.05Au/1Pt/TiO₂ показывает наименьшую активность, однако рассчитанное для него значение TON оказывается выше, чем для исходного катализатора 1Pt/TiO₂ (Таблица 21, № 1, 4).

Таким образом, можно сделать вывод, что для рассматриваемых катализаторов Au/Pt/TiO₂ существует оптимальное атомное соотношение Au:Pt=0.025:1, которое обеспечивает высокую активность и селективность в окислении 1,2-ПД в молочную кислоту.

Таблица 21. Сравнение исходной активности катализаторов Pt/TiO₂ и Au/Pt/TiO₂.

| № | Катализатор | Выход, % мол | | | | | X _{1,2-ПД} , % | S _{LA} , % | TON, ч ⁻¹ д |
|---|------------------------------|--------------|-------|----|--------|-----------------|-------------------------|---------------------|------------------------|
| | | LA | AcA | FA | Ацетон | CO ₂ | | | |
| 1 | 1Pt | 12 | следы | 0 | 0 | 0 | 12 | 100 | 82 |
| 2 | 1Au/1Pt | 35 | 3 | 0 | следы | 6 | 44 | 81 | 113 |
| 3 | 1Au/1Pt ^a | 21 | 1 | 0 | 0 | 1 | 23 | 92 | 69 |
| 4 | 0.05Au/1Pt | 13 | следы | 0 | 0 | 0 | 13 | 100 | 87 |
| 5 | 0.025Au/1Pt | 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | 26 | 100 | 181 |
| 6 | 0.025Au/1Pt ^b | 0 | 4 | 6 | 0 | 0 | 10 | — | — |
| 7 | 1Au/1Pt-исп ^b | 36 | 3 | 1 | следы | 7 | 47 | 77 | 107 |
| 8 | 0.025Au/1Pt-исп ^г | 26 | следы | 0 | 0 | 0 | 26 | 100 | 181 |

Условия реакции: 0.5 М 1,2-ПД; 1 мл; n(1,2-ПД):n(NaOH)=1; m кат. 5 мг; 90°C; 2 ч; p (78%O₂/N₂)=5 бар;

^a 0.5 М 1,2-ПД; 1 мл; n(1,2-ПД):n(NaOH)=1; m кат. 5 мг; 60°C; 2 h; p (78%O₂/N₂)=3 бар.

^b 0.5 М 1,3-ПД; 1 мл; n(1,3-ПД):n(NaOH)=1; m кат. 5 мг; 90°C; 2 h; p (78%O₂/N₂)=5 бар.

^b m кат. 5 мг; катализатор использован повторно в условиях реакции * без отмывки после реакции, проведенной при: 110°C, p (78%O₂/N₂)=5 бар, 20 ч; 0.5 М 1,2-ПД; 1 мл; n(1,2-ПД):n(NaOH)=1.

^г m кат. 5 мг; указана активность и селективность катализатора после 3-х последовательных экспериментов в условиях реакции * без отмывки после реакции, проведенной при: 90°C; p (78%O₂/N₂)=5 бар; 2 ч; 0.5 М 1,2-ПД; 1 мл; n(1,2-ПД):n(NaOH)=1.

^a TON рассчитано по формуле $n(LA) \cdot n(Au+Pt)^{-1} \cdot t^{-1}$

LA – лактат натрия; AcA – ацетат натрия; FA – формиат натрия.

На основании ранее рассмотренных физико-химических характеристик синтезированных редокс-методом катализаторов Au/Pt/TiO₂ в настоящей работе предложено возможное объяснение наблюдаемых различий в их активности при окислении 1,2-ПД в зависимости от атомного соотношения Au:Pt в образцах.

Как было показано выше, высокопроцентный катализатор 1Au/1Pt/TiO₂-к характеризуется бимодальным распределением частиц по размерам, а также сильным взаимодействием Au-Pt в биметаллической частице и сильным взаимодействием биметаллической частицы с носителем. Наблюдаемые с помощью РФЭС эффекты сильного взаимодействия, обусловленные переносом электронной плотности от Pt на Au и на TiO₂, могут способствовать образованию активных центров адсорбции и активации кислорода как на границе контакта Au-Pt, так и на границе контакта биметаллической частицы и TiO₂. Появление таких центров, по всей видимости, приводит к повышенной окислительной активности образца 1Au/1Pt/TiO₂-к в реакции окисления 1,2-ПД, который, однако не может обеспечить высокую селективность окисления только первичной гидроксильной группы 1,2-ПД. Принимая во внимание результаты, полученные при окислении 1,2-ПД на катализаторе 1Au/TiO₂, можно предположить, что высокая концентрация золота в образце 1Au/1Pt/TiO₂-к способствует образованию большего количества активных O-частиц, в том числе гидроксильных и пероксидных радикалов, которые действуют как неселективный окислитель, приводящий к образованию продуктов более глубокого окисления 1,2-ПД, вплоть до образования CO₂.

Выше также отмечалось, что при редокс-синтезе низкопроцентного катализатора 0.025Au/1Pt/TiO₂ золото осаждается на наиболее активных центрах платины, что также может приводить к сильному взаимодействию Au-Pt и изменению активности исходных центров Pt. Получаемые при этом биметаллические частицы имеют высокую дисперсность, причем поверхность образовавшихся биметаллических частиц обогащена золотом, что, по-видимому, способствует повышению окислительной активности катализатора 0.025Au/1Pt/TiO₂, по сравнению с исходным 1Pt/TiO₂.

Более высокая дисперсность биметаллических частиц Au/Pt в низкопроцентном образце, по сравнению с высокопроцентным биметаллическим катализатором, способствует увеличению площади контактного взаимодействия биметаллических частиц и носителя – вероятных центров адсорбции и активации кислорода [335], что ведет к увеличению активности катализатора 0.025Au/1Pt/TiO₂ по сравнению с 1Au/1Pt/TiO₂. При этом, активные центры нанесенного Au также могут быть центрами адсорбции и активации кислорода; однако, малое количество Au в низкопроцентном катализаторе способствует образованию меньшего количества активных O-частиц или O-активированных частиц другого типа, чем в случае использования катализатора 1Au/1Pt/TiO₂-к, что обеспечивает более высокую селективность катализатора 0.025Au/1Pt/TiO₂ в окислении первичной OH-группы 1,2-ПД.

Возникающее взаимное влияние Au и Pt в биметаллических частицах Au/Pt при редокс-нанесении малых количеств Au может обуславливать высокую активность и селективность катализатора 0.025Au/1Pt/TiO₂ в преимущественном окислении первичной OH-группы 1,2-ПД.

Однако увеличение концентрации золота в биметаллическом катализаторе уже до 0.05% масс. приводит к резкому снижению его активности. Это 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. При этом, как обсуждалось выше (см. Глава 4.1.2.2.), при увеличении 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. Вероятно, в таком случае теряется специфическая активность и селективность в окислении первичной гидроксильной группы 1,2-ПД, характерная для образца 0.025Au/1Pt/TiO₂. Возможно поэтому, катализатор с атомным соотношением Au:Pt=0.05:1 обладает наименьшим значением TON, по сравнению с остальными биметаллическими образцами.

Предположить, на каких центрах Au/Pt катализаторов, приготовленных редокс-методом, происходит активация кислорода и молекул спирта достаточно трудно. Согласно литературным данным, активация кислорода может проходить либо на центрах Au, имеющих эффективный отрицательный заряд, с образованием поверхностных пероксо- и гидрокси-частиц [161, 336, 337], либо на границе контакта биметаллической частицы Au/Pt и TiO₂ [335]. Однако, в работе [338] авторы отмечают, что при окислении спиртов на Au/Pd катализаторах активация кислорода может протекать на Pd-центрах с последующим спилловером O-частиц на Au. В работе [145] предполагают, что на Pt^{δ-} происходит активация O₂, а на Au адсорбируется многоатомный спирт в виде алкокси-частиц. Если же исходить из полученных в настоящей работе данных по DRIFTS-CO, то можно предполагать, что адсорбция и активация молекул спирта проходят как на центрах Pt, так и на центрах биметаллических частиц Au-Pt.

Становится очевидным, что редокс-нанесение золота на наночастицы платины сопровождается рядом электронных и атомарных процессов в активном слое катализатора, а именно: 1) приводит к возникновению электронных эффектов внутри биметаллической частицы; 2) усиливает взаимодействие между биметаллической частицей и носителем; 3) влияет на морфологические свойства биметаллических катализаторов и на их поверхностный состав. Обнаруженные эффекты обуславливают более высокую каталитическую активность биметаллической системы Au/Pt/TiO₂ в реакции селективного окисления 1,2-ПД в молочную кислоту, по сравнению с монометаллическими катализаторами Au/TiO₂ и Pt/TiO₂, причем существует оптимальное атомное соотношение Au:Pt=0.025:1, которое обеспечивает наиболее высокую активность и селективность катализатора в окислении 1,2-ПД в молочную кислоту.

Кроме того, синтезированные редокс методом катализаторы Au/Pt/TiO₂, как высокопроцентные, так и низкопроцентные, обладают высокой стабильностью. Как показывают данные, они не снижают свою активность даже после двадцатичасового эксперимента при

повышенной температуре 110°C (Таблица 21, № 7) и могут быть использованы повторно (Таблица 21, № 8). При этом личинг наночастиц в реакционную среду не наблюдается. Стабильность катализаторов также подтверждена методом STEM (Приложение, Рисунок 1) и спектроскопией DRIFT-CO (Глава 4.1.2.2.).

Вероятная схема окисления 1,2-пропандиола

Молочная кислота из 1,2-ПД может быть получена как окислением 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 быть подтверждением того, что реакция протекает одновременно по двум маршрутам. Гидроксиацетон является таутомерной формой лактальдегида в щелочной среде, при этом лактальдегид не был обнаружен среди продуктов реакции, как это также отмечается в опубликованных ранее работах [124, 144, 193-195]. С другой стороны, гидроксиацетон может окисляться до пирувальдегида, приводящего к образованию как молочной, так и пировиноградной кислот. На основании результатов исследований о влиянии времени реакции на распределение продуктов реакции в жидкой фазе можно предположить, что в условиях недостатка щелочи (при продолжительности реакции более 2 ч) гидроксиацетон окисляется до пировиноградной кислоты, что согласуется с данными работы [194], тогда как в щелочной среде гидроксиацетон, вероятно, 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.

Повышение температуры реакции до 110°C приводит, по всей видимости, к интенсификации неселективного окисления вторичной ОН-группы 1,2-ПД и увеличению выхода гидроксиацетона, который далее окисляется, преимущественно, в пировиноградную и уксусную кислоты.

В условиях полной конверсии 1,2-ПД обнаружены минорные продукты реакции: 2,2-дигидроксипропановая кислота и 2-гидрокси-2-метил-4-оксопентандиовая кислота (в виде натриевых солей), строение которых было подтверждено набором методик двумерной спектроскопии ЯМР: ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^{13}C HMBC. При окислении 1,2-ПД на катализаторе 1Au/1Pt/TiO₂ при температуре 90-110°C в течение 2-20 ч максимальный выход 2-гидрокси-2-метил-4-оксопентандиовой кислоты составляет 9% (из расчета на выход жидких продуктов) и 2,2-дигидроксипропановой кислоты – 5% (из расчета на выход жидких продуктов). С увеличением температуры и продолжительности реакции количество этих продуктов возрастает. На монометаллическом катализаторе 1Pt/TiO₂ эти кислоты обнаружены только при

проведении реакции в сравнительно жестких условиях (24 ч, 110°C). При проведении реакции на катализаторе 0.05Au/1Pt/TiO₂ при температуре 90°C 2,2-дигидроксипропановая кислота была детектирована в продуктах окисления 1,2-ПД уже через 2 ч. Необходимо отметить, что количество образующихся минорных кислот коррелирует с выходом молочной и пировиноградной кислот.

Образование 2,2-дигидроксипропановой и 2-гидрокси-2-метил-4-оксопентандиовой кислот можно трактовать либо: 1) на основании возможного радикального механизма с участием O-центрированных радикалов; либо 2) на основании механизма реакций енолизации и альдольной конденсации пировиноградной кислоты, катализируемых щелочью.

В ходе реакции окисления 1,2-ПД кислородом в присутствии катализаторов Au/Pt/TiO₂ возможно образование H₂O₂, через окисление *in situ* воды и/или ионов OH⁻. Разложение пероксида водорода, в свою очередь, может приводить к образованию гидропероксидных и гидроксильных радикалов. Так, например, образование пероксида водорода наблюдали на Au-Pd нанесенных катализаторах [338, 339], его разложение происходило с высвобождением O-центрированных радикалов, регистрируемых с помощью спиновой ловушки DMPO (5,5-диметил-1-пирролин N-оксид) методом спектроскопии ЭПР и способствующих окислению метана до метанола [339]. Образование гидроксильных радикалов также предполагалось в работах [134, 137] при изучении жидкофазного окисления СО и глицерина в щелочной среде на катализаторах Au/C. В нашем случае, активация H₂O₂ может протекать на самом носителе TiO₂ с образованием поверхностно-стабилизированных пероксидных и гидропероксидных частиц (Ti-O₂⁻ и Ti-OОН), как это было предложено Бонино (F. Bonino) с соавторами в работе [158]. Кроме того, недавно группой Хатчингса было показано, что добавление Pt к биметаллическому катализатору Au-Pd/CeO₂ способствует увеличению его активности в прямом синтезе пероксида водорода из H₂ и O₂ [340]. Поэтому есть основания полагать, что обнаруженная в настоящей работе высокая окислительная активность полученных редокс-методом катализаторов Au/Pt/TiO₂, особенно высокопроцентного катализатора 1Au/1Pt/TiO₂, может быть связана с образованием H₂O₂ и дальнейшим его разложением до активных гидроксильных и менее активных гидропероксидных радикалов, способствующих неселективному окислению 1,2-ПД и приводящих к образованию 2,2-дигидроксипропановой и 2-гидрокси-2-метил-4-оксопентандиовой кислот (Схема 1). Однако, в настоящей работе методом спектроскопии ЭПР (без использования спиновых ловушек) при проведении реакции в ЭПР-ампуле *ex situ* не удалось зафиксировать O-центрированные радикалы их прямым детектированием в жидкой фазе даже при окислении более реакционноспособного субстрата – глицерина ¹¹.

¹¹ Реакцию окисления глицерина проводили в ЭПР-ампуле при 110°C в течение 6 часов. Условия реакции: водный раствор глицерина 0.3М, 1 мл; m кат. 50 mg; n(ГЛ):n(NaOH)=0.5; 90°C; на воздухе. По окончании эксперимента ампулу замораживали в жидком азоте и снимали спектр ЭПР.

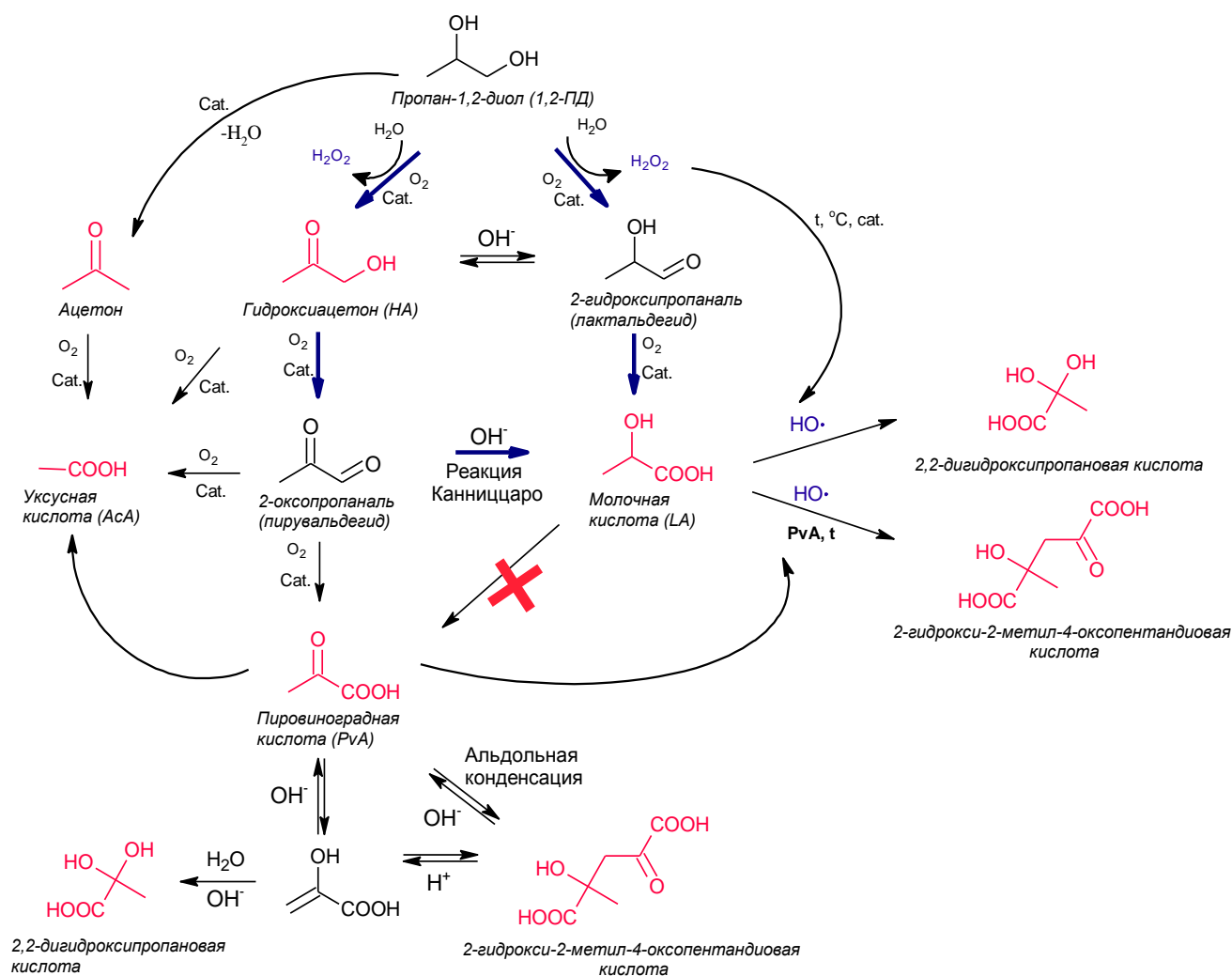


Схема 1. Вероятная схема реакции окисления 1,2-ПД на катализаторах Au/Pt/TiO₂, полученных редокс-методом (помечены цветом структуры, обнаруженные методом спектроскопии ЯМР в смеси продуктов реакции).

Замечено, что окисление 1,2-ПД в жестких условиях приводит к увеличению выхода пировиноградной кислоты, и симбатно увеличивается количество 2,2-дигидроксипропановой и 2-гидрокси-2-метил-4-оксопентандиовой кислот в жидкой фазе. Поэтому можно предположить, что 2,2-дигидроксипропановая кислота образуется при гидратировании енольной формы пировиноградной кислоты в щелочной среде, а 2-гидрокси-2-метил-4-оксопентандиовая кислота образуется в результате альдольной конденсации пировиноградной кислоты при щелочном или кислотном катализе. Однако, как отмечалось выше, уже после двухчасового эксперимента рН жидкой фазы приближается к нейтральному, что замедляет процесс енолизации пировиноградной кислоты, при этом кислотный катализ также затруднен вследствие того, что образующиеся кислоты нейтрализуются щелочью.

Приведенная выше схема **1** представляет обобщенный механизм реакции, который включает все возможные маршруты превращений, способные реализоваться в условиях окисления 1,2-ПД на катализаторах Au/Pt/TiO₂.

4.2.2.2. Жидкофазное окисление глицерина в молочную кислоту на золото-платиновых катализаторах

Данная часть работы посвящена реакции окисления глицерина кислородом или воздухом на полученных редокс-методом биметаллических золото-платиновых катализаторах, нанесенных на активные оксидные носители: TiO₂, CeO₂, CeZrO_x (методика проведения экспериментов описана в Главе 3.3.2. экспериментальной части).

Окислительное превращение глицерина в молочную кислоту остается малоизученной реакцией, и, несмотря на возрастающий интерес к ней исследователей, на данный момент существует всего несколько публикаций, посвященных данной проблеме ^[176-181].

Высокая активность полученных редокс-методом катализаторов Au/Pt/TiO₂ в селективном окислении 1,2-пропандиола в молочную кислоту показала перспективность использования катализаторов на основе биметаллических наночастиц Au/Pt и в селективном окислении глицерина.

4.2.2.2.1. Катализаторы Au/Pt/TiO₂

Окисление глицерина на катализаторах Au/Pt/TiO₂ протекает с практически полной конверсией уже за 15 мин при температуре 40°C и нагрузке на катализатор 0.3 моль ГЛ: 50 мг кат., (Таблица 22). Эти условия близки к тем, которые были использованы нами при окислении 1,2-ПД в молочную кислоту, а также в ранее опубликованных работах по каталитическому окислению глицерина ^[134-144]. Для интенсификации процесса дегидрирования терминальной ОН-группы (α -Н элиминирования) молекулы глицерина, а также для сдвига равновесия реакции и улучшения десорбции образующихся продуктов с поверхности катализатора, реакцию проводили при избытке щелочи ^[129, 192, 195].

При проведении реакции в указанных условиях на катализаторах Pt/TiO₂ и Au/Pt/TiO₂ основными продуктами окисления глицерина, обнаруженными в жидкой фазе, являются молочная (LA) и глицериновая (GlyA) кислоты. При этом в качестве побочных продуктов выступают тартроновая кислота (TartA), а также кислоты, образовавшиеся в результате разрыва С-С связей, а именно, гликолевая кислота (GlycA), уксусная кислота (AcA) и муравьиная кислота (FA)¹².

¹² Здесь и далее под кислотами подразумеваются соответствующие натриевые соли.

Таблица 22. Окисление глицерина на катализаторах Au/Pt/TiO₂ при повышенном давлении в смеси O₂/N₂

| № | Катализатор | d_{NPs} , нм ^б | ХГЛ, % | С бал., % | Селективность, % | | | | | |
|---|------------------------|--------------------------------|-----------|--------------|------------------|------|--------|-------|-----|----|
| | | | | | LA | GlyA | TartrA | GlycA | AcA | FA |
| 1 | 1Pt | 2 | 76 | 74 | 12 | 34 | 3 | 5 | 3 | 7 |
| 2 | 0.025Au/1Pt | 2 | 78 | 66 | 7 | 32 | 3 | 6 | 1 | 7 |
| 3 | 1Au/1Pt-р | 1-2 | 100 | 38 | 1 | 19 | 13 | 4 | 1 | 1 |
| 4 | 1Au/1Pt-к | 3; 10 | 98 | 63 | 2 | 38 | 10 | 5 | 2 | 6 |
| 5 | 1Au/1Pt-к ^а | 3; 10 | 100 | 51 | 7 | 23 | 13 | 5 | 1 | 1 |
| 6 | 1Au/1Pt-к ^б | 3; 10 | 86 | 60 | 21 | 21 | 2 | 2 | 1 | 5 |
| 7 | 1Au/1Pt-DPU | 2 | 96 | 35 | 1 | 18 | 4 | 4 | 1 | 4 |
| 8 | 1Au | 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; 1 мл; n (NaOH):n (ГЛ)=2; m кат. = 50 мг; 40°C; p=5 бар (78%O₂/N₂); 15 мин; ^а 90°C;

^б p=2 бар (78%O₂/N₂);

^в Средний размер частиц, рассчитанный на основании данных исследования катализаторов методом STEM.

Полученные нами результаты в совокупности с имеющимися литературными данными позволяют представить общую схему окислительных превращений глицерина (Схема 2), которые могут протекать в присутствии указанных катализаторов. Необходимо отметить, что снижение в 2 раза нагрузки на Pt-содержащие катализаторы приводит к изменению состава продуктов жидкой фазы. При продолжительности реакции более 2 ч, помимо указанных кислот, в продуктах обнаруживаются малоновая (MalA) и пировиноградная кислоты (PvA), а также ацетон. Исходя из полученных данных, 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).

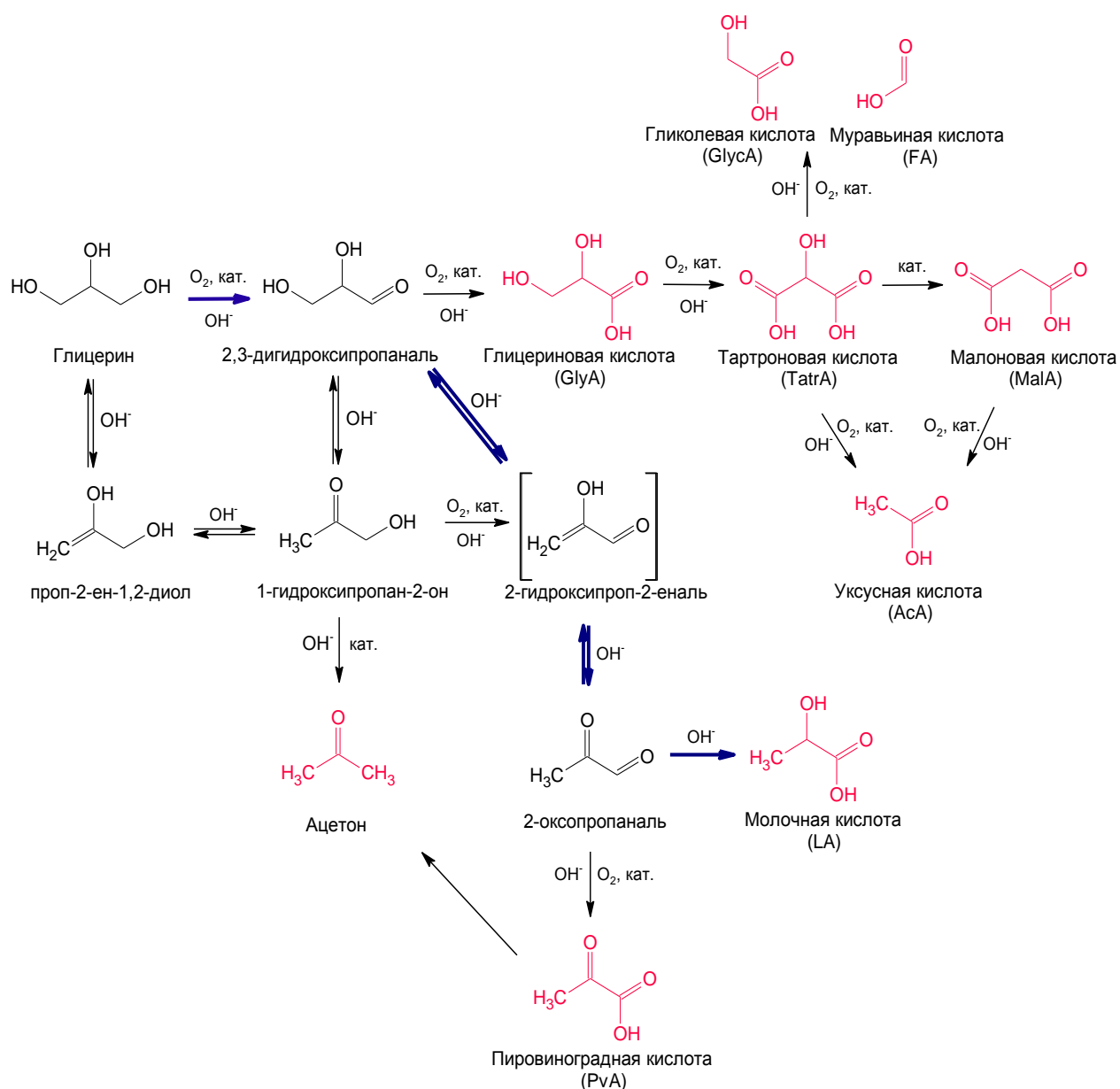


Схема 2. Вероятная схема окисления глицерина на синтезированных биметаллических нанесенных катализаторах Au/Pt (помечены цветом структуры, обнаруженные методом спектроскопии ЯМР в смеси продуктов реакции).

Влияние редокс-нанесения золота на активность биметаллических катализаторов Au/Pt/TiO₂

В выбранных условиях проведения реакции (при избыточном давлении кислорода) для синтезированных моно- и биметаллических катализаторов баланс по углероду не превышает 74% (Таблица 22), что говорит о протекании глубокого окисления глицерина до CO₂. При этом было установлено, что селективность образования C₃-кислот зависит от атомного соотношения Au:Pt в биметаллических катализаторах, размеров нанесенных частиц, а также условий синтеза катализаторов.

Монометаллический катализатор 1Au/TiO₂ является наиболее активным в разрыве C-C связей молекулы глицерина и его преимущественного окисления до CO₂, что согласуется как с

полученными в настоящей работе данными по окислению 1,2-ПД, так и с ранее опубликованными результатами [134, 137], в которых высокую окислительную активность монометаллических золотых катализаторов в окислении спиртов относят к способности наночастиц Au катализировать образование *in situ* H₂O₂, действующего как неселективный окислитель.

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 1Pt/TiO₂, однако при этом наблюдается снижение баланса по углероду (Таблица 22, № 1-2). Это указывает на увеличение окислительной активности катализатора, что имеет место и в случае окисления 1,2-ПД. По-видимому, это связано с эффектом Au-Pt взаимодействия в биметаллической частице и самой биметаллической частицы с носителем, при этом средний размер частиц в биметаллическом катализаторе 0.025Au/1Pt/TiO₂ и в исходном катализаторе 1Pt/TiO₂ совпадает (Таблица 22, № 1-2). Увеличение содержания золота в биметаллическом катализаторе (1Au/1Pt/TiO₂) способствует достижению практически полной конверсии глицерина. При этом для катализатора 1Au/1Pt/TiO₂-р (Таблица 22, № 3), имеющего тот же размер биметаллических частиц, что и в низкопроцентном катализаторе 0.025Au/1Pt/TiO₂, углеродный баланс снижается почти в 2 раза, а также падает селективность образования молочной и глицериновой кислот, причем последняя частично окисляется до тартроновой кислоты (TartA).

Наблюдаемые закономерности согласуются с зависимостями, обнаруженными нами выше при рассмотрении процесса окисления 1,2-пропандиола в молочную кислоту. Как было отмечено, увеличение содержания золота в биметаллической частице Au/Pt, вероятно, приводит к увеличению количества O-активированных частиц, в частности, O-радикалов, обуславливающих неселективное окисление спирта с разрывом C-C связей.

Следует отметить, что для катализатора 1Au/1Pt/TiO₂-р и его аналога, приготовленного по стандартной методике нанесения золота осаждением мочевиной (DPU) (Таблица 22, № 7), наблюдаются практически одинаковые конверсия глицерина, значение углеродного баланса и селективность образования кислот, за исключением селективности по тартроновой кислоте, выход которой значительно выше для катализатора, полученного редокс-методом. Характерно, что размер нанесенных частиц в обоих катализаторах одинаковый и составляет ~2 нм, как и в низкопроцентном образце 0.025Au/1Pt/TiO₂.

Таким образом, обнаруженное различие в каталитической активности между образцом с сегрегированными частицами Au и Pt на поверхности TiO₂ и образцом с биметаллическими нанесенными частицами Au/Pt, полученным редокс-методом, является следствием существования взаимодействия Au-Pt в биметаллических частицах.

Влияние условий редокс-синтеза биметаллических катализаторов на их окислительную активность в превращении глицерина

Как было показано в Главе 4.1.2.2, варьирование условий редокс-нанесения золота оказывает существенное влияние на размер образующихся биметаллических частиц, их поверхностный состав и электронное состояние металлов.

Так, катализатор 1Au/1Pt/TiO₂-к, полученный редокс-нанесением золота из концентрированного раствора H₂AuCl₄, характеризуется более высокой селективностью образования глицериновой кислоты при большей сходимости углеродного баланса, чем для образца 1Au/1Pt/TiO₂-р, полученного из разбавленного раствора H₂AuCl₄. Это указывает на меньшее количество CO₂, образующегося в ходе реакции, но при этом селективность по тартроновой кислоте не изменяется (Таблица 22, № 4).

При увеличении температуры реакции до 90°C для образца 1Au/1Pt/TiO₂-к наблюдается снижение как селективности образования глицериновой кислоты, так и углеродного баланса, но с одновременным увеличением селективности по тартроновой кислоте до значений, близких к тем, которые были получены для катализатора 1Au/1Pt/TiO₂-р при температуре реакции 40°C. Однако при этом селективность по молочной кислоте увеличивается до 7% (Таблица 22, №5). Кроме того, в случае использования катализатора 1Au/1Pt/TiO₂-к снижение парциального давления кислорода в газовой фазе при температуре 40°C приводит к значительному росту селективности образования молочной кислоты (до 21%) при конверсии глицерина, близкой к 90%, (Таблица 22, № 6).

Очевидно, что присутствие крупных биметаллических частиц Au/Pt (~ 10 нм) в образце 1Au/1Pt/TiO₂-к обуславливает более высокую селективность в окислении первичной гидроксильной группы глицерина, по сравнению с образцом, имеющим узкое распределение частиц по размерам и средний диаметр ~2 нм. Данный факт согласуется с ранее опубликованными результатами по окислению глицерина на катализаторах Au/Pd/C, Au/Pt/C и Au/Pd/TiO₂, приготовленных коллоидным методом ^[138, 140, 143]. По мнению авторов, уменьшение размеров биметаллических частиц приводило к снижению селективности по глицериновой кислоте и увеличению выхода продуктов, образующихся за счет разрыва C-C связей. Кроме того, как отмечалось выше (Глава 4.1.2.2), вероятно, сильное взаимодействие носителя TiO₂ с частицами Au/Pt, имеющими эффективный отрицательный заряд, как на золоте, так и на платине, может объяснять высокую окислительную активность катализатора 1Au/1Pt/TiO₂-р по сравнению с катализатором 1Au/1Pt/TiO₂-к. Например, в работе ^[145] было отмечено, что частицы Pt^{δ-} являются центрами адсорбции и активации кислорода. При этом, обогащение поверхности биметаллических частиц Au/Pt малого размера (~2 нм) золотом, обнаруженное нами для высокопроцентного образца 1Au/1Pt/TiO₂-р и низкопроцентного катализатора 0.025Au/1Pt/TiO₂

методом РФЭС, по всей видимости, также обуславливает их высокую окислительную активность, что было рассмотрено выше для реакции окисления 1,2-ПД в молочную кислоту.

Низкопроцентные катализаторы Au/Pt/TiO₂

Согласно полученным результатам, низкопроцентный катализатор 0.025Au/1Pt/TiO₂ проявляет значительно более высокую активность в окислении как глицерина, так и 1,2-пропандиола, по сравнению с исходным катализатором 1Pt/TiO₂, и, ввиду пониженного содержания нанесенного Au, представляется наиболее перспективным катализатором из полученных в настоящей работе биметаллических систем для исследования окислительного превращения глицерина в молочную кислоту. В Таблице 23 (№ 2, 4-6, 9-12) приведены результаты оптимизации условий проведения реакции на катализаторе 0.025Au/1Pt/TiO₂; для сравнения также приведены данные для катализаторов с более высоким содержанием золота: 0.05Au/1Pt/TiO₂ и 0.5Au/1Pt/TiO₂ (Таблица 23, № 7-8).

Таблица 23. Окисление глицерина в молочную кислоту на низкопроцентных катализаторах Au/Pt/TiO₂

| № | Катализатор | T, °C | p, бар | NaOH:ГЛ | X _{ГЛ} , % | С бал., % | Селективность, % | | | | | |
|----|--|-------|--------|---------|---------------------|-----------|------------------|------|--------|-------|-----|----|
| | | | | | | | LA | GlyA | TartrA | GlycA | AcA | FA |
| 1 | 1Pt ^a | 60 | 0 | 4 | 53 | 86 | 39 | 27 | 0 | 4 | 1 | 6 |
| 2 | 0.025Au/1Pt ^a | 60 | 0 | 4 | 82 | 81 | 37 | 28 | 2 | 4 | 1 | 5 |
| 3 | 1Au/1Pt-к ^a | 60 | 0 | 4 | 72 | 72 | 36 | 15 | 1 | 2 | 1 | 3 |
| 4 | 0.025Au/1Pt ^a | 60 | 1 | 4 | 100 | 63 | 26 | 20 | 5 | 5 | 1 | 3 |
| 5 | 0.025Au/1Pt ^a | 100 | 1 | 4 | 100 | 47 | 27 | 0 | 14 | 1 | 2 | 0 |
| 6 | 0.025Au/1Pt ^a | 60 | 5 | 4 | 100 | 34 | 13 | 4 | 10 | 3 | 1 | 1 |
| 7 | 0.5Au/1Pt ^b | 60 | 0 | 4 | 53 | 81 | 29 | 29 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| 8 | 0.05Au/1Pt ^b | 60 | 0 | 4 | 43 | 86 | 40 | 25 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 9 | 0.025Au/1Pt ^b | 60 | 0 | 4 | 38 | 86 | 39 | 24 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 10 | 0.025Au/1Pt ^b | 40 | 0 | 4 | 47 | 94 | 45 | 40 | 0 | 2 | 0 | 2 |
| 11 | 0.025Au/1Pt ^b | 60 | 0 | 2 | 80 | 95 | 50 | 30 | 3 | 4 | 1 | 5 |
| 12 | 0.025Au/1Pt ^b | 60 | 0 | 2 | 81 | 95 | 50 | 29 | 4 | 4 | 1 | 5 |
| 13 | 0.025Au/Pt-PtO _x ^b | 60 | 0 | 2 | 43 | 93 | 45 | 24 | 0 | 5 | 1 | 8 |

Условия реакции:

^a 0.3 М ГЛ; 1 мл; m кат. 50 мг; 2 ч; p=1-5 бар (78%O₂/N₂) или на воздухе при атмосферном давлении.

^b 0.3 М ГЛ; 1 мл; m кат. 5 мг; 2 ч; на воздухе при атмосферном давлении (p= 0 бар).

^в после трех последовательных испытаний катализатора.

Следует отметить, что в опубликованных ранее работах, посвященных превращению глицерина в молочную кислоту использовали четырехкратный избыток щелочи ^[176-179], поэтому в настоящей работе оптимизацию условий реакции изначально проводили при мольном соотношении NaOH:ГЛ=4. Кроме того, было принято во внимание, что при окислении глицерина образуются кислоты, которые нейтрализуют щелочь, вследствие чего рН жидкой фазы снижается, что может ингибировать образование молочной кислоты ^[176-179] и приводить к дезактивации катализатора из-за адсорбции на его поверхности продуктов реакции (кислот) ^[129, 192, 195.]

Полученные данные показывают, что при использовании низкопроцентного катализатора 0.025Au/1Pt/TiO₂ повышение температуры реакции и парциального давления кислорода в газовой фазе приводит к снижению селективности образования молочной и глицериновой кислот. При этом возрастает выход тартроновой кислоты, и заметно снижается баланс по углероду (Таблица 23, № 2, 4-6), что может быть связано с увеличением количества О-активированных частиц, в том числе гидроксильных и пероксидных радикалов, как и в случае использования катализатора, содержащего более крупные частицы Au/Pt, но с более высоким содержанием золота – 1% (Таблица 23, № 3).

Увеличение нагрузки на катализатор 0.025Au/1Pt/TiO₂ в 10 раз позволяет проводить окисление глицерина с большей селективностью по молочной кислоте, а также с подавлением глубокого окисления глицерина до СО₂ (Таблица 23, № 9). При этом повышение содержания золота в катализаторе до 0.05% масс. практически не сказывается на селективности окисления глицерина, и лишь незначительно повышается его конверсия (Таблица 23, № 8). Дальнейшее увеличение содержания золота до 0.5% масс. ведет к резкому снижению селективности по молочной кислоте и интенсификации глубокого окисления глицерина (Таблица 23, № 7).

Таким образом, полученные результаты приводят к выводу, что катализатор 0.025Au/1Pt/TiO₂, характеризующийся наименьшим содержанием золота в синтезированной серии образцов, проявляет наибольшую активность и селективность в окислении глицерина до молочной кислоты. Однако при этом процесс окисления глицерина сопровождается образованием, в сопоставимых количествах с молочной кислотой, глицериновой кислоты – продукта окисления терминальной ОН-группы молекулы глицерина. Это хорошо согласуется с результатами, полученными в настоящей работе для реакции окисления 1,2-пропандиола в молочную кислоту

На Рисунке 52 представлена временная зависимость конверсии глицерина и выхода продуктов реакции, а также значения числа оборотов (TON) катализатора 0.025Au/1Pt/TiO₂ при нагрузке на катализатор 1200 моль ГЛ/моль мет. Из приведенных данных видно, что с увеличением времени реакции растут конверсия глицерина и выход молочной кислоты, а выход

глицериновой кислоты и CO_2 выходит на плато через один час от начала эксперимента. Значение TON с течением времени медленно снижается, что, по-видимому, связано с протеканием глубокого окисления глицерина до CO_2 , адсорбция которого на активных центрах катализатора может вызывать его дезактивацию в результате образования поверхностных карбонатов [333, 334].

С целью подавления глубокого окисления глицерина реакцию проводили в более мягких условиях, при температуре 40°C . Это позволило увеличить конверсию глицерина, практически исключить окисление глицерина до CO_2 , а также повысить селективность образования молочной и глицериновой кислот (Таблица 23, № 10).

В ряде публикаций, посвященных окислению глицерина на золотосодержащих катализаторах, авторы отмечали, что присутствие избытка щелочи приводит к неселективному окислению глицерина с образованием продуктов расщепления C-C связей за счет генерации гидроксильных радикалов [137; 161].

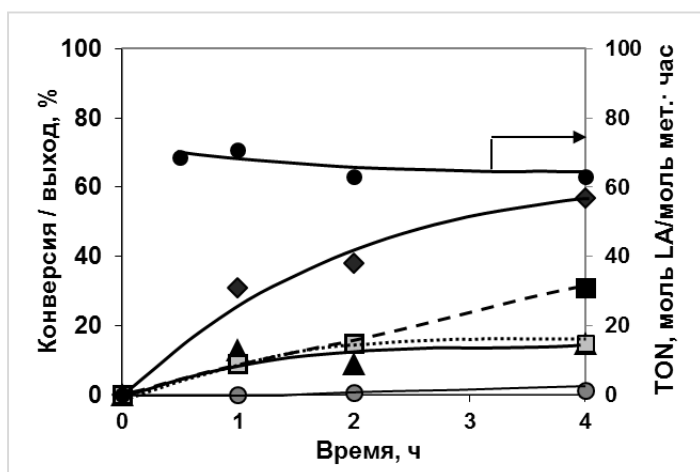


Рисунок 52. Зависимость конверсии глицерина, выхода продуктов и числа оборотов (TON) от времени реакции на катализаторе $0.025\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$.

■ – лактат натрия; ▲ – глицерат натрия; □ – CO_2 ; ● – гликолят натрия; ◆ – конверсия глицерина; ● – TON.

Условия реакции: 0.3M ГЛ, 1 мл ; m кат. 5 мг ; $n(\text{ГЛ}):n(\text{NaOH})=4$; 60°C ; на воздухе (атмосферное давление).

TON рассчитано по формуле:
 $n(\text{LA}) \cdot n(\text{Au+Pt})^{-1} \cdot t^{-1}$

По нашим данным, при использовании низкопоцентного катализатора $0.025\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ снижение количества NaOH в реакционной смеси до мольного соотношения $\text{NaOH}:\text{ГЛ}=2$ при температуре реакции 60°C способствует значительному росту конверсии глицерина до 80% . Это может быть обусловлено предотвращением дезактивации катализатора, которая происходит в результате образования поверхностных карбонатов из CO_2 . При этом селективность образования молочной кислоты увеличивается до 50% , а глицериновой кислоты – практически не меняется, (Таблица 23, № 11). Обзор литературы по окислительному превращению глицерина в молочную кислоту [176-179] дает основания рассматривать полученный в настоящей работе результат как новый и удобный способ получения молочной кислоты в мягких температурных условиях на воздухе, при пониженном содержании щелочи в реакционной смеси, в присутствии катализатора с низким содержанием золота $0.025\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$.

Важно подчеркнуть, что катализатор $0.025\text{Au}/1\text{Pt}/\text{TiO}_2$ обладает высокой стабильностью и не дезактивируется в течение последующих трех экспериментов в выбранных оптимальных

условиях реакции, при этом личинг наночастиц в раствор также не наблюдается (Таблица 23, № 12).

Следует также отметить, что в процессе окисления глицерина не происходит изменение электронного состояния нанесенных металлов в катализаторах Au/Pt/TiO₂. Действительно, при использовании в найденных условиях реакции катализатора 0.025Au/Pt-PtO_x/TiO₂, который получен редокс-нанесением золота на наночастицы платины, предварительно восстановленные при комнатной температуре, и поэтому содержащего часть платины в виде оксидов PtO и/или PtO₂, наблюдается более низкая конверсия глицерина, по сравнению с катализатором 0.025Au/Pt/TiO₂ (Таблица 23, № 13). По всей видимости, присутствие окисленной платины может приводить к дезактивации катализатора 0.025Au/Pt/TiO₂, которая, однако, не наблюдается при повторных испытаниях образца 0.025Au/Pt/TiO₂, а, следовательно, катализатор остается стабильным и не окисляется в условиях опыта.

4.2.2.2.1. Катализаторы Au/Pt/CeO₂ и Au/Pt/CeZrO_x

Несмотря на высокую активность катализатора 0.025Au/Pt/TiO₂ в образовании молочной кислоты при практически полной конверсии глицерина, в ходе реакции образуется и глицериновая кислота, причем также с достаточно высокой селективностью.

Использование CeO₂ в качестве носителя для наночастиц золота и биметаллических частиц Au-Pt позволило авторам работ [177-178] проводить процесс с высокой селективностью по молочной кислоте и с практически полной конверсией глицерина, но при повышенных температуре и давлении, а также при повышенном содержании щелочи в реакционной смеси (n NaOH: n ГЛ=4).

В настоящей работе с целью увеличения селективности образования молочной кислоты из глицерина для биметаллических наночастиц Au/Pt были также использованы Ce-содержащие носители (характеристики носителей и полученных на их основе катализаторов обсуждаются в Главе 4.1.2.3). В Таблице 24 приведены результаты экспериментов по окислению глицерина в молочную кислоту на катализаторах Au/Pt/CeO₂ и Au/Pt/CeZrO_x в тех же условиях, которые были использованы при окислении глицерина на низкопроцентных катализаторах Au/Pt/TiO₂.

Таблица 24. Результаты опытов по окислению глицерина на катализаторах Au/Pt/CeO₂ и Au/Pt/CeZrO_x

| № | Катализатор | T, °C | p, бар | NaOH: ГЛ | X _{ГЛ} , % | С бал., % | Селективность, % | | | | | |
|----|--|----------|-----------|-------------|------------------------|--------------|------------------|------|--------|-------|-----|----|
| | | | | | | | LA | GlyA | TartrA | GlycA | AcA | FA |
| 1 | 1Pt/CeO ₂ ^a | 60 | 0 | 4 | 34 | 90 | 59 | 10 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| 2 | 0.025Au/1Pt/CeO ₂ ^a | 60 | 0 | 4 | 43 | 89 | 63 | 1 | 0 | 2 | 2 | 4 |
| 3 | 1Au/1Pt/CeO ₂ ^a | 60 | 0 | 4 | 28 | 93 | 51 | 26 | 0 | 2 | 5 | 4 |
| 4 | 1Au/1Pt/CeO ₂ ^{a, б} | 60 | 0 | 4 | 7 | 100 | 0 | 70 | 0 | 21 | 13 | 0 |
| 5 | 0.025Au/1Pt/ZrO ₂ -CeO ₂ -I | 60 | 0 | 4 | 31 | 88 | 43 | 11 | 0 | 3 | 0 | 4 |
| 6 | 0.05Au/1Pt/ZrO ₂ -CeO ₂ -I | 60 | 0 | 4 | 35 | 94 | 57 | 17 | 0 | 4 | 0 | 3 |
| 7 | 0.5Au/1Pt/ZrO ₂ -CeO ₂ -I | 60 | 0 | 4 | 21 | 100 | 74 | 16 | 0 | 2 | 0 | 5 |
| 8 | 1Au/1Pt/ZrO ₂ -CeO ₂ -I | 60 | 0 | 4 | 39 | 85 | 42 | 15 | 0 | 2 | 0 | 3 |
| 9 | 1Au/1Pt/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂ -II | 60 | 0 | 4 | 43 | 90 | 40 | 21 | 0 | 3 | 0 | 4 |
| 10 | 1Pt/ZrO ₂ -CeO ₂ -I | 60 | 0 | 4 | 34 | 94 | 60 | 13 | 0 | 3 | 0 | 4 |
| 11 | 1Au/ZrO ₂ -CeO ₂ -I | 60 | 0 | 4 | 11 | 82 | 57 | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 0.025Au/1Pt/ZrO ₂ -CeO ₂ -I | 60 | 0 | 2 | 33 | 100 | 62 | 35 | 0 | 3 | 2 | 6 |
| 13 | 0.025Au/1Pt/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂ -II | 60 | 0 | 2 | 42 | 89 | 39 | 28 | следы | 3 | 1 | 5 |

Условия реакции: 0.3 М ГЛ; 1 мл; m кат. 5 мг; 2 ч; на воздухе при атмосферном давлении;

^a 0.3 М ГЛ; 1 мл; m кат. 50 мг; 2 ч; на воздухе при атмосферном давлении.

^б для обеспечения щелочной среды в реакции использовали Na₂CO₃ в соотношении n (Na₂CO₃): n(ГЛ)=4.

Как видно из полученных данных, по сравнению с TiO₂-нанесенными катализаторами, биметаллические катализаторы Au/Pt, нанесенные на CeO₂, проявляют более низкую активность в окислении глицерина. По всей видимости, это связано со слабым электронным взаимодействием между нанесенными частицами Au/Pt и носителем CeO₂, по сравнению с TiO₂-нанесенными системами, что было подтверждено с помощью метода РФЭС (Глава 4.1.2.3), несмотря на то, что в образце 1Au/1Pt/TiO₂-к средний размер биметаллических частиц больше, чем в катализаторе 1Au/1Pt/CeO₂. Данный факт приводит к выводу, что размер биметаллических частиц не является определяющим фактором окислительной активности катализаторов на основе нанесенных биметаллических наночастиц Au/Pt, а важное значение имеют характеристики носителя и возникающее взаимодействие между биметаллическими частицами и носителем.

Конверсия глицерина на Au/Pt катализаторах, нанесенных на CeO₂, не превышает 50% даже при пониженной нагрузке на катализатор (0.3 ммоль ГЛ/50 мг кат.). Однако нанесение 0.025% масс. золота на исходный платиновый катализатор способствует как увеличению конверсии глицерина с 34% до 43%, так и снижению селективности по глицериновой кислоте до 1% при сохранении селективности по молочной кислоте на уровне 63% (Таблица 24, № 1-2).

Увеличение содержания золота в биметаллическом катализаторе до 1% масс. приводит к потере селективности образования молочной кислоты, но, по сравнению с исходным катализатором Pt/CeO₂, почти в 2 раза увеличивается селективность окисления терминальной гидроксильной группы с образованием глицериновой кислоты при практически неизменном значении конверсии глицерина (Таблица 24, № 3). Использование Na₂CO₃ для создания щелочной среды в реакционной смеси ведет к дезактивации катализатора 1Au/1Pt/CeO₂, при этом наблюдается образование только глицериновой кислоты и продуктов окисления глицерина, образующихся в результате разрыва С-С связей: гликолевой и уксусной кислот (Таблица 24, № 4). Это еще раз доказывает возможность дезактивации золотосодержащих катализаторов и снижения их селективности в окислении многоатомных спиртов при покрытии поверхности катализаторов карбонатами.

Для повышения окислительной активности Au/Pt-катализаторов на Ce-содержащих носителях при сохранении высокой селективности по молочной кислоте в настоящей работе были использованы церий-циркониевые подложки, синтезированные по двум различным методикам и имеющим различный фазовый состав (см. Глава 4.1.2.3). Как было рассмотрено выше, для синтезированных оксидных носителей Ce-Zr-I (ZrO₂-CeO₂-I) и Ce-Zr-II (Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂-II) характерно более легкое восстановление, чем для CeO₂, а, следовательно, наличие в их кристаллической структуре подвижного кислорода, который может способствовать увеличению окислительной активности Au/Pt катализаторов, нанесенных на такие подложки. Кроме того, методами ТПВ-Н₂ и РФЭС для катализаторов 1Au/1Pt/ZrO₂-CeO₂-I и 1Au/1Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂-II было доказано существование сильного взаимодействия между биметаллическими частицами и носителем, что, по всей видимости, также должно способствовать увеличению окислительной активности биметаллических катализаторов, полученных редокс-методом, за счет образования дополнительных активных центров на границе контактного взаимодействия биметаллической частицы и носителя.

Таким образом, полученные нами данные показывают, что активность как монометаллических, так и биметаллических катализаторов Au/Pt/CeZrO_x превышает активность CeO₂-нанесенных биметаллических частиц Au/Pt и близка к активности катализаторов Au/Pt/TiO₂. 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 CeO₂ (Таблица 24, № 5-11). При этом селективность образования молочной и глицериновой кислот близка к значениям селективности, полученным на катализаторах Au/Pt/CeO₂.

В отличие от низкопроцентных катализаторов Au/Pt/TiO₂, при увеличении содержания золота от 0.025 до 0.5% масс для биметаллических Au/Pt катализаторов, нанесенных на носитель

ZrO₂-CeO₂-I (Ce-Zr-I), происходит снижение конверсии глицерина и ингибирование его полного окисления до CO₂, но при этом увеличивается селективность по молочной кислоте (Таблица 24, № 5-7). Однако следует отметить, что дальнейшее повышение содержания золота до 1% масс. вновь приводит к увеличению как окислительной активности катализатора, так и конверсии глицерина, что сопровождается снижением селективности по молочной кислоте. Как показывают данные, активности и селективности высокопроцентных катализаторов, нанесенных на разные подложки Ce-Zr-I и Ce-Zr-II, практически не отличаются (Таблица 24, № 8, 9).

Важно также отметить, что активности и селективности низкопроцентного катализатора 0.025Au/1Pt/ZrO₂-CeO₂-I и высокопроцентного образца 1Au/1Pt/ZrO₂-CeO₂-I (Таблица 24, № 5, 8) практически совпадают, но при этом активность биметаллического катализатора 0.05Au/1Pt/ZrO₂-CeO₂-I уже мало отличается от активности исходного монометаллического катализатора 1Pt/ZrO₂-CeO₂-I (Таблица 24, № 6, 10).

Вместе с тем обнаружено, что снижение содержания щелочи в реакционной смеси до соотношения n (NaOH):n (ГЛ)=2 способствует увеличению селективности образования молочной и глицериновой кислот для катализатора 0.025Au/1Pt/ZrO₂-CeO₂-I (Таблица 24, № 12), а активность и селективность образца того же состава, нанесенного на Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂-II при пониженном содержании щелочи, совпадает с активностью высокопроцентного катализатора 1Au/1Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂-II при его испытании в реакции в условиях четырехкратного избытка NaOH (Таблица 22, № 9, 13).

Таким образом, полученные результаты по активности низкопроцентных нанесенных Au/Pt катализаторов, синтезированных редокс-методом, подтверждают сделанное выше предположение о селективном редокс-осаждении 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: TiO₂, CeO₂, CeZrO_x. Однако полученные низкопроцентные катализаторы, нанесенные на Ce-Zr подложки и CeO₂, оказались менее активными, чем нанесенный на TiO₂ низкопроцентный катализатор 0.025Au/1Pt/TiO₂, и активность катализаторов убывает в ряду:



При этом только для низкопроцентного катализатора 0.025Au/1Pt/TiO₂ наблюдалось увеличение конверсии глицерина и селективности образования молочной кислоты при снижении мольного соотношения NaOH:ГЛ до 2. Для низкопроцентных катализаторов 0.025Au/1Pt,

нанесенных на подложки CeZrO_x в этом случае увеличивалась только селективность по молочной и глицериновой кислотам.

Обобщая полученные результаты по активности исследованных в работе биметаллических систем Au/Pt, можно предположить, что в катализаторах Au/Pt/TiO₂ взаимодействие биметаллических частиц с носителем сильнее, чем в катализаторах, нанесенных на Ce-содержащие носители, как было обнаружено при исследовании высокопроцентных образцов (1Au/1Pt) методом РФЭС, что объясняет более высокую активность катализаторов Au/Pt нанесенных на TiO₂ в окислительном превращении глицерина в молочную кислоту. Следует добавить, что по сравнению с носителем Ce-Zr-I, который характеризуется наличием отдельных дисперсных фаз ZrO₂ и CeO₂, образование частиц Au/Pt на поверхности церий-циркониевого носителя Ce-Zr-II со структурой твердого раствора позволяет получать катализаторы с большей окислительной активностью, приводящей к более глубокому окислению глицерина, вплоть до CO₂.

4.2.3. Гидродегидроксилирование глицерина в 1,2-пропандиол

Как показано в литературном обзоре, Ru-содержащие катализаторы представляют интерес для их применения в качестве катализаторов превращения глицерина в 1,2-пропандиол (1,2-ПД) [214-222]. При этом использование кислотных носителей и биметаллических систем на основе наночастиц металлического Ru позволяло увеличить их активность и селективность в получении 1,2-ПД из глицерина [219-223, 341]. Однако среди продуктов реакции в значительном количестве присутствовали также соединения, которые образуются в результате гидрогенолиза глицерина (с разрывом C-C связей молекулы глицерина). В то же время, для Au-содержащих катализаторов активность в гидрогенолизе глицерина авторами работ [167, 169] не обнаружена. Следует также отметить, что на настоящий момент практически отсутствуют работы, посвященные использованию золотосодержащих катализаторов в превращении многоатомных спиртов в присутствии водорода.

4.2.3.1. Катализаторы Au/RuO₂/θ-Al₂O₃

В настоящей работе в качестве катализаторов гидродегидроксилирования глицерина предложена биметаллическая каталитическая система 1%Au/RuO₂/θ-Al₂O₃ с содержанием рутения 1 и 5% масс., синтезированная редокс-методом. Выбор носителя обусловлен тем, что кислотные центры Al₂O₃ активны в реакциях дегидратации – первой стадии образования диолов из глицерина [173, 214], при этом носитель Al₂O₃ является одним из самых доступных, а выбранная

модификация θ -Al₂O₃ 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°C, таким образом, числовой индекс в названиях катализаторов, приводимых ниже, обозначает температуру прокаливания образца.

В работе также проведено сравнение катализаторов Au/RuO₂/θ-Al₂O₃, полученных редокс-методом, с катализаторами того же состава, но приготовленными последовательным нанесением золота на RuO₂/θ-Al₂O₃ методом DPU.

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. Результаты экспериментов представлены в Таблице 25. Как видно из полученных данных, активность катализаторов и состав продуктов реакции зависят как от фазового состава катализаторов, так и от методики их приготовления. 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).

Таблица 25. Результаты по гидродегидроксилированию глицерина в 1,2-пропандиол на катализаторах Au/RuO₂/θ-Al₂O₃.

| | | $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow[\text{ГЛ:мет. 60-290}]{\text{кат., 2-4 ч, } P(\text{H}_2)=5-10 \text{ бар; } t=130-210^\circ\text{C}}$ | | | | | | | | $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ |
|----|--|---|------|-------|-------|--------|-------|--------|-----------------|---|
| | Катализатор | Выход, % | | | | | | | | X (ГЛ), % |
| | | MeOH | EtOH | PrOH | HA | 1,2-ПД | EG | 1,3-ПД | CH ₄ | |
| 1 | 5RuO ₂ | 1.7 | 3.2 | 1.0 | 0.3 | 4.2 | 4.6 | 0 | 17.3 | 32 |
| 2 | 1Au/5RuO ₂ -DPU | 0.8 | 5.5 | 0.6 | следы | 11.5 | 2.7 | 0 | 10.6 | 32 |
| 3 | 1Au/5RuO ₂ -PP-300 | 0.7 | 2.0 | 1.6 | следы | 6.6 | 11.8 | 0.5 | 5.3 | 29 |
| 4 | 1Au/5RuO ₂ -PP-500 | 1.2 | 3.8 | 1.1 | следы | 12.6 | 14.9 | 0.3 | 5.1 | 40 |
| 5 | 1Au/5RuO ₂ -PP-500 ^a | 0.8 | 2.2 | 0.4 | 0 | 6.6 | 6.7 | 0.3 | следы | 17 |
| 6 | 1Au/1RuO ₂ -DPU | 0.2 | 0.6 | 0.2 | следы | 3.2 | 0.9 | 0 | 0.2 | 5 |
| 7 | 1Au/1RuO ₂ -PP-500 | 0.4 | 1.0 | 0.5 | следы | 4.0 | 1.3 | следы | 0 | 8 |
| 8 | 1Au/1RuO ₂ -PP-700 | 0.2 | 0.5 | 0.4 | следы | 2.6 | 0.7 | следы | 0 | 5 |
| 9 | 1Au/1Ru-PP | 0.2 | 0.2 | следы | следы | 1.1 | 1.2 | 0 | 0.2 | 3 |
| 10 | 1Au/1RuO ₂ -PP-500 ^b | 0.2 | 0.5 | 0.3 | следы | 2.8 | 1.2 | 0.2 | 1.3 | 7 |
| 11 | 1Au/1RuO ₂ -PP-500 ^b | 0.6 | 2.5 | 0.4 | следы | 17.2 | 4.6 | 0.2 | 2.9 | 29 |
| 12 | 1Au | следы | 0.2 | 0.3 | 0 | 0.7 | следы | 0 | 0 | 1.2 |

Условия реакции: 0.3 М (ГЛ); 1 мл; m кат. 5 мг; p (H₂)=10 бар; t=180°C; 2 часа

^a p (H₂)=5 бар;

^b 4 часа;

^b p (H₂)=10 бар, t=210°C;

PP – катализатор, полученный редокс-методом; индекс 300, 500, 700 – температура прокаливания катализатора для получения фазы RuO₂; DPU – катализатор, полученный методом осаждения золота мочевиной.

Монометаллический катализатор $5\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 (Таблица 25, № 14). Однако нанесение редокс-методом (PP) 1% масс. Au позволяет получить биметаллический катализатор $1\text{Au}/5\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PP-500}$, который, по сравнению с исходным монометаллическим Ru катализатором, в тех же условиях реакции способствует достижению более высоких значений конверсии глицерина и выхода 1,2-ПД (Таблица 25, № 1, 4), а выход метана при этом существенно снижается.

В то же время, биметаллический катализатор с тем же фазовым составом, что и образец $1\text{Au}/5\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PP-500}$, но полученный методом DPU, проявляет более низкую активность и селективность в тех же условиях опыта (Таблица 25, № 2). При этом конверсия глицерина, а также выход метана близки к значениям, полученным на катализаторе $5\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Наблюдаемая разница в каталитической активности образцов, полученных редокс-методом и методом DPU, может объясняться тем, что при получении образца $1\text{Au}/5\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-DPU}$ 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 $1\text{Au}/5\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PP-500}$, для которого наблюдается образование биметаллических частиц Au/RuO_2 с размером Au около 7 нм (Таблица 26). При этом следует отметить, что размер кристаллитов фазы RuO_2 для обоих образцов одинаков и составляет 18-20 нм. Очевидно, образование биметаллических частиц Au/RuO_2 и возникающее в них взаимодействие между Au^0 и RuO_2 являются теми факторами, которые могут обуславливать более высокую активность и селективность биметаллических катализаторов, полученных редокс-методом, по сравнению с монометаллическими катализаторами $1\text{Au}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $5\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; влияние размеров частиц RuO_2 при этом исключается.

Из полученных данных видно, что высокое содержание рутения в катализаторах обуславливает образование этиленгликоля и метана с достаточно высоким выходом. Снижение концентрации рутения до 1% масс. в биметаллическом катализаторе $1\text{Au}/1\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PP-500}$ приводит к резкому снижению его активности: конверсия глицерина в тех же условиях эксперимента не превышает 10% (Таблица 25, № 7). Аналогичная закономерность характерна и для катализатора $1\text{Au}/1\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-DPU}$. Однако, в отличие от катализатора, полученного редокс-методом, при использовании образца $1\text{Au}/1\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-DPU}$ образование метана происходит даже при низких конверсиях глицерина (Таблица 25, № 6).

Увеличение продолжительности реакции гидродегидроксилирования глицерина свыше 2 часов на катализаторе $1\text{Au}/1\text{RuO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PP-500}$ не приводит к увеличению конверсии

глицерина (Таблица 25, № 10). В то же время, повышение температуры реакции до 210°C позволяет увеличить конверсию глицерина до 30%, а также повысить селективность образования 1,2-ПД до 60% (Таблица 25, № 11). Полученные нами результаты по выходу и селективности 1,2-ПД значительно превосходят результаты, полученные для похожей каталитической системы состава Au/Ru/C, приготовленной редокс-методом [167]. Кроме того, важно подчеркнуть, что в настоящей работе реакция проводилась при более низком давлении водорода (p_{H_2} ниже в 4-8 раз), и та же конверсия глицерина достигается за меньшее время реакции (продолжительность реакции снижается в 6-12 раз), по сравнению с условиями, которые были использованы в опубликованных работах по превращению глицерина в 1,2-ПД на Ru-содержащих моно- и биметаллических Ru-Re катализаторах [342, 221, 222].

Влияние фазового состава катализаторов Au/RuO₂/θ-Al₂O₃, полученных редокс-методом, на их активность в реакции гидродегидроксилирования глицерина

Если соотнести результаты по конверсии глицерина и селективности образования 1,2-ПД для катализаторов 1Au/5RuO₂/θ-Al₂O₃-PP-300, 1Au/5RuO₂/θ-Al₂O₃-PP-500, 1Au/1RuO₂/θ-Al₂O₃-PP-500, а также непрокаленного образца 1Au/1Ru/θ-Al₂O₃-PP с их фазовым составом (Таблица 26, № 3-4, 6-8), то можно заметить, что присутствие фазы металлического рутения Ru⁰ обуславливает снижение активности биметаллического катализатора и его селективности по 1,2-ПД, но при этом происходит увеличение селективности образования этиленгликоля и метана, являющихся продуктами гидрогенолиза глицерина.

Таблица 26. Влияние методики и условий приготовления катализаторов Au/RuO₂/θ-Al₂O₃ на их фазовый состав, размер нанесенных частиц, а также на конверсию глицерина и селективность образования 1,2-ПД.

| № | Катализатор | Фазовый состав ^a | d Au, нм ^b | d RuO ₂ (Ru), нм ^b | S (1,2-ПД), % | S (EG), % | S (моносп), % | S(CH ₄), % | X (ГЛ), % |
|---|--|--|-----------------------|--|---------------|-----------|---------------|------------------------|-----------|
| 1 | 5RuO ₂ | RuO ₂ | - | 20 | 13 | 14 | 18 | 54 | 32 |
| 2 | 1Au/5RuO ₂ -DPU | Au ⁰ , RuO ₂ | 40 | 20 | 36 | 9 | 22 | 33 | 32 |
| 3 | 1Au/5RuO ₂ -PP-300 | Au ⁰ , Ru ⁰ , RuO ₂ | 7 | н. д. | 23 | 41 | 16 | 18 | 29 |
| 4 | 1Au/5RuO ₂ -PP-500 | Au ⁰ , RuO ₂ | 7 | 18 | 32 | 38 | 16 | 13 | 40 |
| 5 | 1Au/1RuO ₂ -DPU | Au ⁰ , RuO ₂ | 40 | 14 | 59 | 18 | 19 | 4 | 5 |
| 6 | 1Au/1RuO ₂ -PP-500 | Au ⁰ , RuO ₂ | 7 | н. д. | 54 | 18 | 26 | 0 | 7 |
| 7 | 1Au/1RuO ₂ -PP-500 ^г | Au ⁰ , RuO ₂ | 7 | н. д. | 61 | 16 | 12 | 10 | 29 |
| 8 | 1Au/1Ru-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; $t=180^\circ\text{C}$; 2 часа.

^a Фазовый состав катализаторов определен методом РФА.

^b Средний размер первичных кристаллитов рассчитывали по уширению рентгеновских дифракционных линий в соответствии с уравнением Дебая-Шерера; н. д. – не детектировано (расчет размеров частиц затруднен вследствие наложения уширенных рефлексов фаз нанесенных металлов на рефлексы носителя).

^г температура реакции 210°C.

Вероятно, что при увеличении времени реакции, проводимой при температуре 180°C на катализаторе 1Au/1RuO₂/θ-Al₂O₃-PP-500, происходит дезактивация катализатора в результате частичного восстановления RuO₂ до Ru⁰. Поэтому мы не наблюдали рост конверсии глицерина, а выход метана повышался (Таблица 25, № 10).

Схема гидродегидроксилирования глицерина в 1,2-ПД на катализаторах Au/RuO₂/θ-Al₂O₃

На Рисунке 53 приведена зависимость конверсии глицерина от температуры реакции для катализатора 1Au/5RuO₂/θ-Al₂O₃-PP-500. Как видно, с увеличением температуры реакции от 130 до 210°C наблюдается рост конверсии глицерина и выхода 1,2-ПД. Однако, вместе с тем происходит увеличение выходов продуктов гидрогенолиза глицерина: этанола, метанола и метана, а выход этиленгликоля проходит через максимум при 180°C (Рисунок 54). Вместе с тем, с увеличением времени реакции, проводимой при 180°C, наблюдаются увеличение выхода метана и снижение выхода 1,2-пропандиола (Таблица 25, № 10).

Вполне вероятно, что реакции образования 1,2-ПД и этиленгликоля являются параллельными процессами, а образование этанола, метанола и метана происходит последовательно-параллельно через стадии дегидроксилирования и гидрогенолиза этиленгликоля, 1,2-пропандиола и 1-пропанола. В продуктах реакции наблюдаются также минорные количества гидроксиацетона, который, по всей видимости, является промежуточным продуктом превращения глицерина в 1,2-пропандиол.

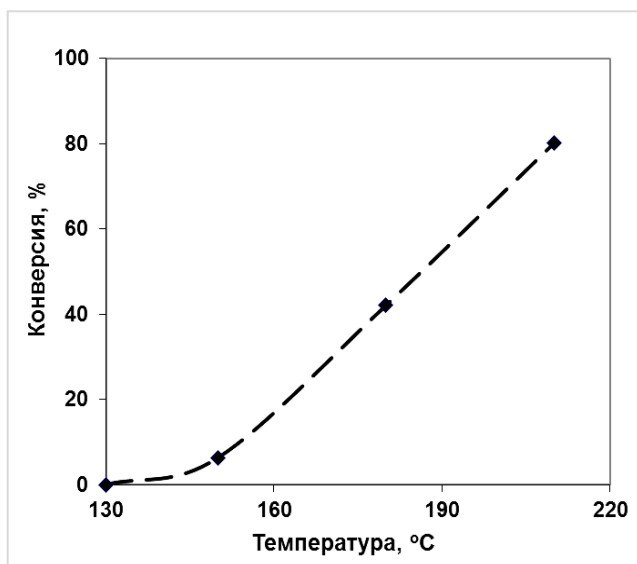


Рисунок 53. Зависимость конверсии глицирина от температуры в реакции дегидроксилирования

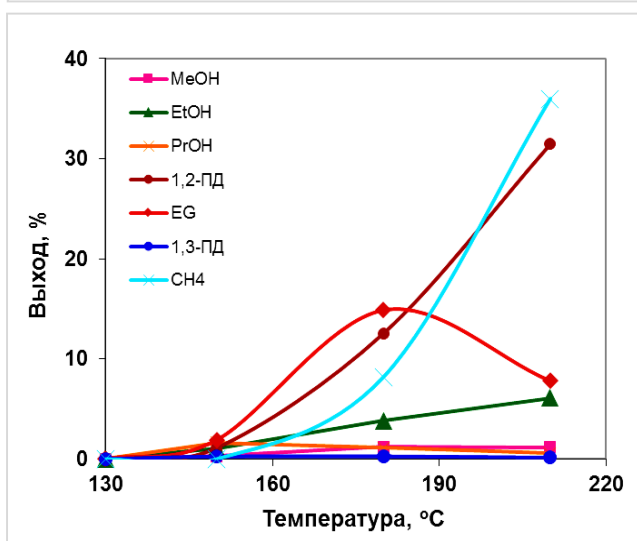


Рисунок 54. Зависимость выходов продуктов реакции дегидроксилирования глицирина от температуры

MeOH – метанол, EtOH – этанол, PrOH – пропанол, 1,2-ПД – 1,2-пропандиол, EG – этиленгликоль, 1,3-ПД – 1,3-пропандиол

На основании найденных нами закономерностей, можно предложить следующую схему превращения глицирина в 1,2-ПД (Схема 3).

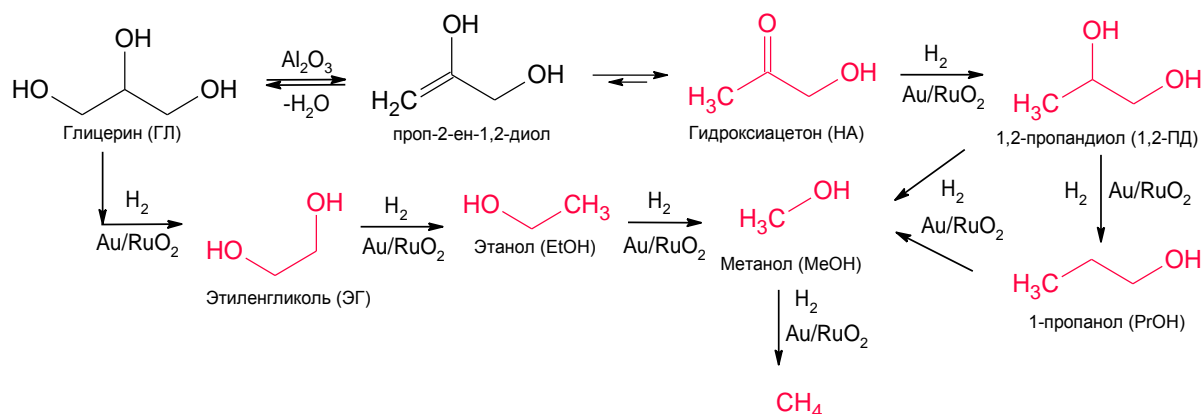


Схема 3. Схема дегидроксилирования глицирина в 1,2-пропандиол на катализаторах Au/RuO₂/θ-Al₂O₃, полученных редокс-методом (соединения, помеченные цветом, детектированы методами ГХ и ГЖХ в пробах газовой и жидкой фаз продуктов реакции)

Результаты проведенных исследований указывают на то, что синтезированные в настоящей работе катализаторы на основе биметаллических частиц Au/RuO₂, нанесенных на θ -Al₂O₃, с пониженным содержанием рутения (1% масс.) проявляют более высокую активность и селективность в гидродегидроксилировании глицерина в 1,2-пропандиол, по сравнению с монометаллическими катализаторами Au/ θ -Al₂O₃ и RuO₂/ θ -Al₂O₃, а также с описанными в литературе каталитическими системами на основе нанесенных наночастиц металлического Ru с массовым содержанием Ru 1-5% [222, 342].

4.3. Заключение

В ходе выполнения настоящего исследования были разработаны методики синтеза биметаллических золотосодержащих каталитических систем, основанные на редокс-нанесении золота на поверхность активной фазы металла в исходном монометаллическом катализаторе. Таким образом, получены несколько серий биметаллических катализаторов, нанесенных на различные оксидные подложки: Au/CuO_x/SiO₂, Au/Pd/TiO₂, Au/Pt/TiO₂, Au/Pt/CeO₂, Au/Pt/CeZrO_x, Au/Ru/ θ -Al₂O₃, Au/RuO₂/ θ -Al₂O₃. Разработанные методики позволили синтезировать низкопроцентные биметаллические катализаторы с содержанием золота и/или второго металла менее 1% масс, а также биметаллические катализаторы с ультранизким содержанием золота, менее 0.2% масс. Следует подчеркнуть, что каждая биметаллическая каталитическая система была синтезирована для конкретной реакции, рассмотренной в настоящей работе – это селективное окисление этанола в ацетальдегид, селективное окисление глицерина и 1,2-пропандиола в молочную кислоту, а также гидродегидроксилирование глицерина в 1,2-пропандиол.

Исследование катализаторов комплексом физико-химических методов показало, что использованные методики редокс-синтеза биметаллических катализаторов обеспечивают селективное осаждение Au на поверхности активной фазы в исходном монометаллическом образце с образованием биметаллических частиц Au-Me или Au-MeO_x в зависимости от условий синтеза и использования либо прямого редокс-нанесения золота (Au/CuO_x/SiO₂), либо редокс-синтеза с восстановлением золота на поверхности металла в исходном катализаторе предварительно адсорбированным водородом (серии Au/Pt и Au/Pd катализаторов и Au/RuO₂/ θ -Al₂O₃). Структура катализаторов, дисперсность нанесенных биметаллических частиц, поверхностное содержание металлов, их зарядовое состояние зависят от условий синтеза, содержания металлов в образцах, атомного соотношения Au:Me, используемого носителя,

размеров частиц металла в исходном катализаторе. Для всех биметаллических катализаторов наблюдалось проявление сильного взаимодействия Au-Me в результате редокс-осаждения золота на исходный монометаллический образец. В случае катализаторов Au/CuO_x/SiO₂ это в большей степени характерно для низкопроцентных образцов. Кроме того, было обнаружено, что редокс-нанесение золота способствует усилению взаимодействия образующихся биметаллических частиц с носителем, причем с увеличением дисперсности биметаллических частиц усиливается их взаимодействие с носителем. Этот неожиданный результат подтвержден тремя независимыми методами исследования: РФЭС, ТПВ-H₂, ИК адсорбированного СО. Однако этот эффект зависит от природы (редокс-характеристик) и дисперсности исходного носителя. На примере Au/Pt катализаторов было показано, что при синтезе как низкопроцентных (ω Au < 0.2% масс.), так и высокопроцентных (ω Au=0.5-1% масс.) катализаторов использование разбавленных водных растворов HAuCl₄ – прекурсора Au, позволяет получать высокодисперсные биметаллические частицы Au/Pt размером 1-2 нм с поверхностью, обогащенной золотом.

Исследование активности полученных биметаллических золотосодержащих катализаторов показало, что редокс-нанесение золота коренным образом изменяет активность и селективность исходных монометаллических катализаторов в превращениях этанола, 1,2-пропандиола и глицерина. Обнаружено, что активность золото-медных катализаторов напрямую зависит от их фазового состава. Кроме того, как в реакциях газофазного селективного окисления этанола, так и реакциях жидкофазного окисления 1,2-пропандиола и глицерина наиболее активными и селективными оказались низкопроцентные биметаллические золотосодержащие катализаторы. Более того, было показано, что редокс-нанесение даже 0.05% масс. Au на поверхность наночастиц палладия в Pd/TiO₂ (или Pd/SiO₂) изменяет механизм протекания реакции окисления этанола, и в отличие от монометаллических Au/TiO₂ или Pd/TiO₂, наряду с ацетальдегидом образуется этилацетат. Кроме того, установлено, что усиление взаимодействия биметаллических частиц с носителем способствует увеличению окислительной активности биметаллических золотосодержащих катализаторов Au/Pt, нанесенных на TiO₂, CeO₂, CeZrO_x, в реакции окисления глицерина в молочную кислоту. Следует отметить, что как и в окислении 1,2-пропандиола, так и в окислении глицерина на Au/Pt катализаторах оптимальное атомное соотношение Au:Pt в ряду синтезированных образцов составляет 0.025:1, которое обеспечивает наибольшую активность и селективность биметаллических Au/Pt катализаторов, нанесенных на TiO₂, CeO₂, CeZrO_x. Так, на катализаторе 0.025%Au/1%Pt/TiO₂ в мягких условиях окисления на воздухе (60°C, NaOH:ГЛ=2) удалось получить 80% конверсию глицерина с 50% селективностью по молочной кислоте, причем сопутствующим продуктом является глицериновая кислота, образующаяся с селективностью 30%. Еще одним интересным результатом является обнаружение синергетического эффекта взаимодействия Au и RuO₂, полученного в результате

селективного редокс-нанесения золота на исходный катализатор Ru/ θ -Al₂O₃, в реакции гидродегидроксилирования глицерина в 1,2-пропандиол. Полученная каталитическая система Au/RuO₂/ θ -Al₂O₃ позволяет проводить реакцию в более мягких условиях и с более высокими показателями по активности и селективности, по сравнению с опубликованными результатами для Ru-содержащих катализаторов.

Выводы

1. Разработаны новые методы получения 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. С использованием данных методик были синтезированы низкопроцентные катализаторы с ультранизким содержанием золота - 0.025-0.2% масс. Синтезированы новые биметаллические золотосодержащие системы: Au/CuO_x/SiO₂, Au/Pd/TiO₂, Au/Pt/TiO₂, Au/RuO₂/θ-Al₂O₃.

2. С использованием комплекса физико-химических методов впервые получено доказательство того, что при редокс-нанесении золота на исходный монометаллический катализатор появляются новые активные центры, возникает сильное взаимодействие Au-Me или Au-MeO_x внутри биметаллической частицы, а также усиливается взаимодействие нанесенных частиц с подложкой. 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/SiO₂ в результате уменьшения размеров биметаллических частиц. Окисление этанола в ацетальдегид в температурном интервале 225-250°C на низкопроцентном катализаторе 0.2%Au/0.2%CuO_x/SiO₂ 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 механизма 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 установлено, что наибольшей эффективностью в окислении терминальной ОН-группы обладает низкопроцентный биметаллический катализатор 0.025%Au/1%Pt/TiO₂, 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 TiO₂, CeO₂, 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 TiO₂ 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/TiO₂ > Au/Pt/CeZrO_x > Au/Pt/CeO₂.

6. Предложен новый одностадийный метод получения молочной кислоты из глицерина с использованием низкопроцентного катализатора 0.025Au/1Pt/TiO₂ на воздухе при 60°C с конверсией глицерина 80% и селективностью по молочной кислоте 50%.

7. Получена новая каталитическая система 1%Au/1%RuO₂/θ-Al₂O₃ для проведения реакции гидродегидроксилирования глицерина в 1,2-пропандиол в присутствии водорода. Впервые для этой реакции обнаружен синергетический эффект взаимодействия золота со вторым металлом.

Приложение

1. Данные просвечивающей электронной микроскопии (STEM) к Главам 4.1.2.2. и 4.2.2.1.

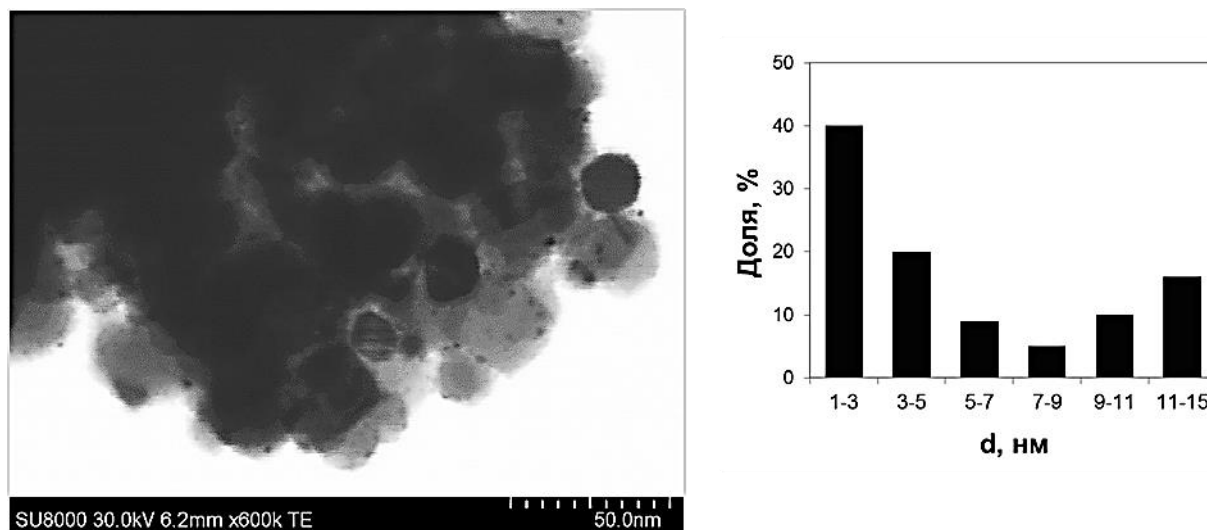


Рисунок 1. Микрофотография катализатора 1% Au/1% Pt/TiO₂, испытанного в реакции окисления 1,2-пропандиола до молочной кислоты при 110°C, p= 5 бар (смесь 78%O₂/N₂) в течение 20 ч; распределение частиц по размерам (справа)

2. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) к Главе 4.1.2.4.

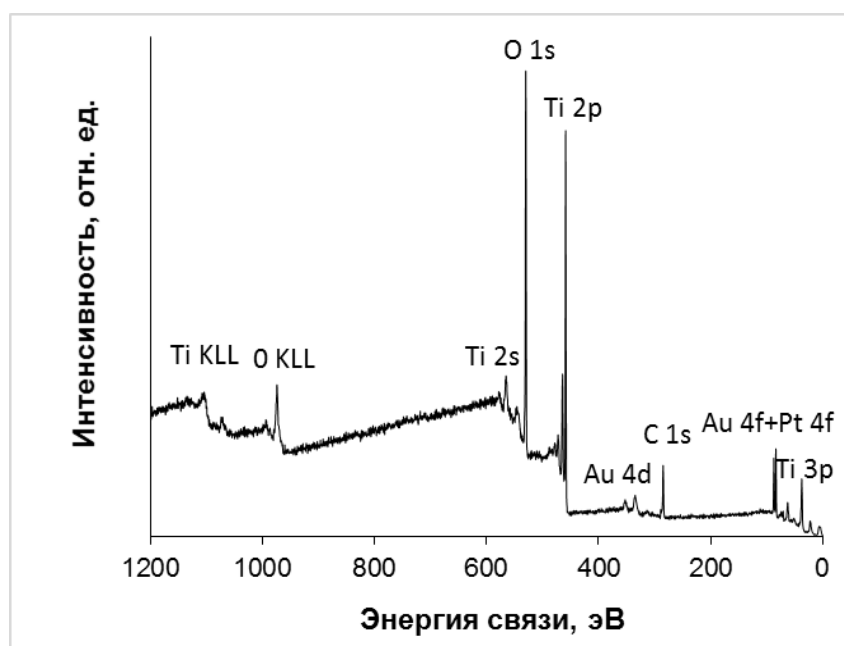


Рисунок 2. Обзорный РФЭС-спектр образца 1Au/1Pt/TiO₂

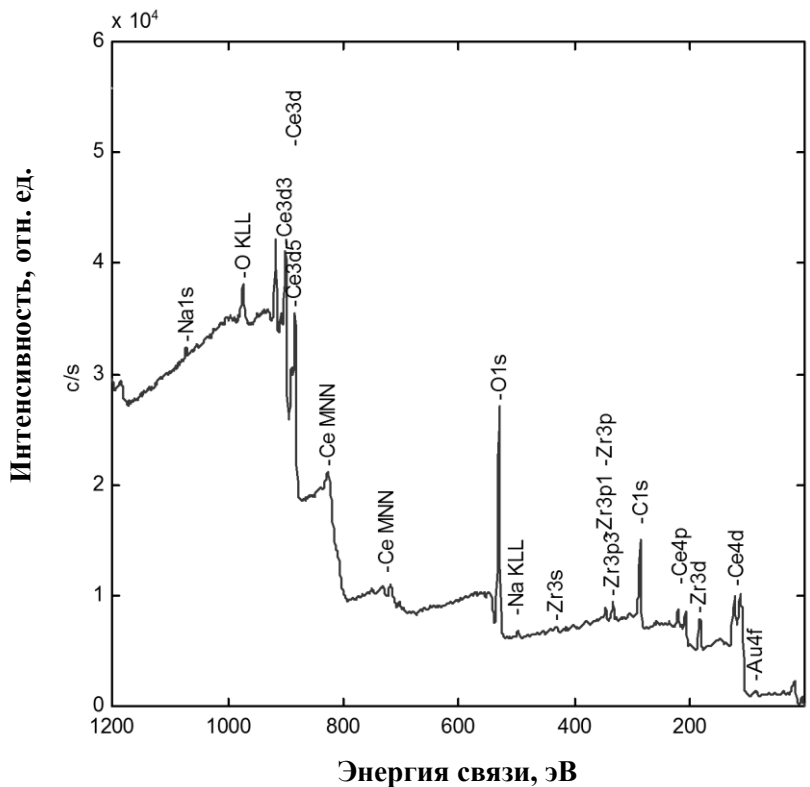


Рисунок 3. Обзорный РФЭ-спектр образца 1Au/Ce-Zr-1

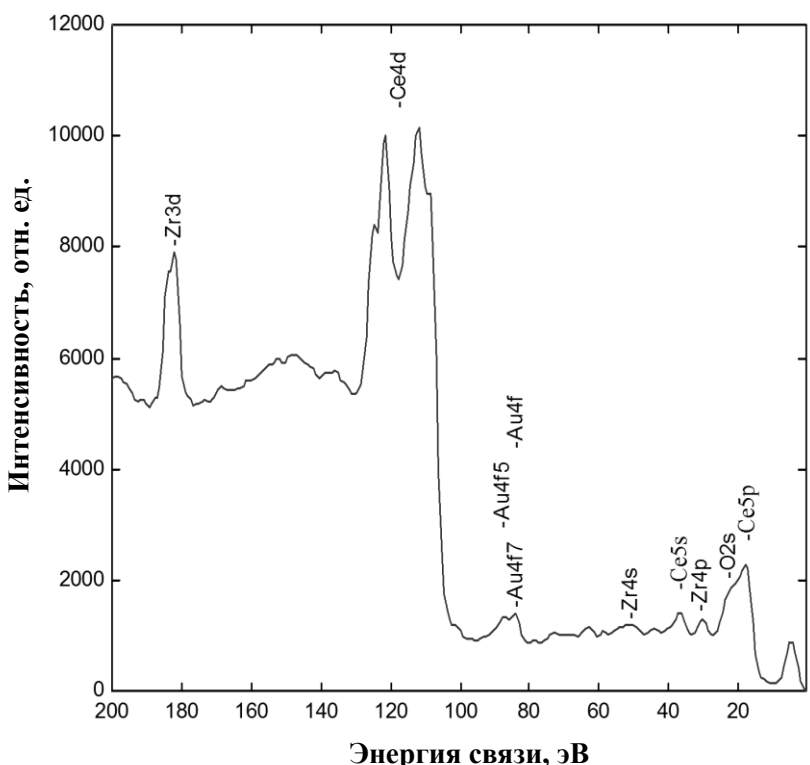


Рисунок 4. Обзорный РФЭ-спектр образца 1Au/Ce-Zr-1 в интервале 200-10 эВ

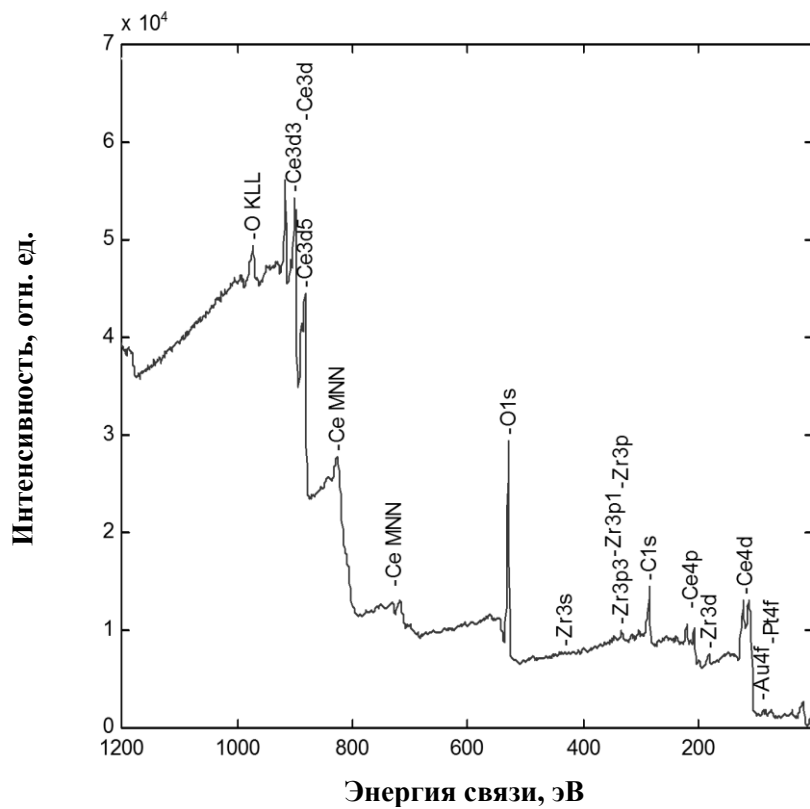


Рисунок 5. Обзорный РФЭ-спектр образца 1Au/1Pt/Ce-Zr-1

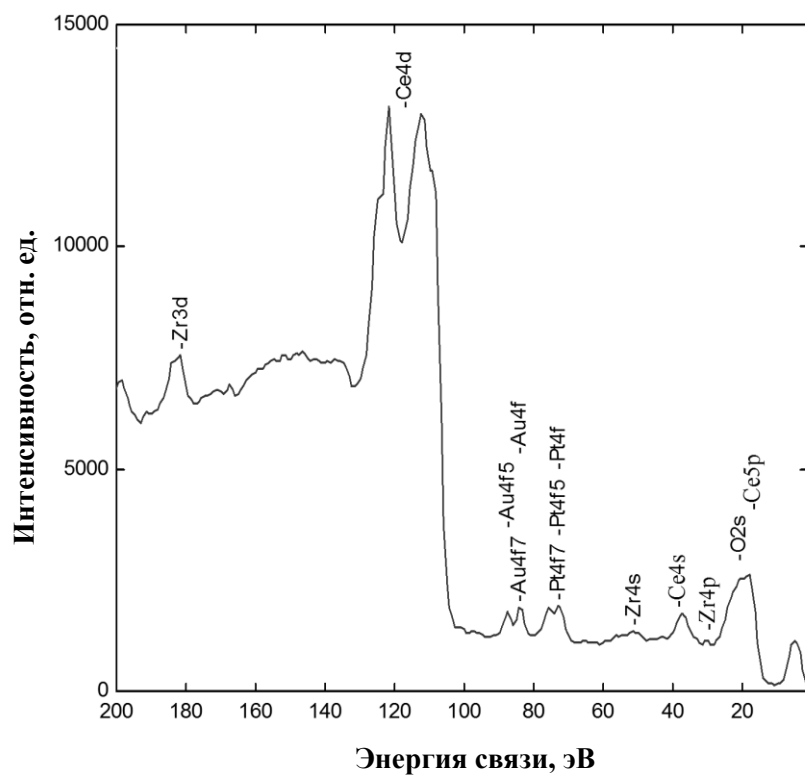


Рисунок 6. Обзорный РФЭ-спектр образца 1Au/1Pt/Ce-Zr-1 в интервале 200-10 эВ

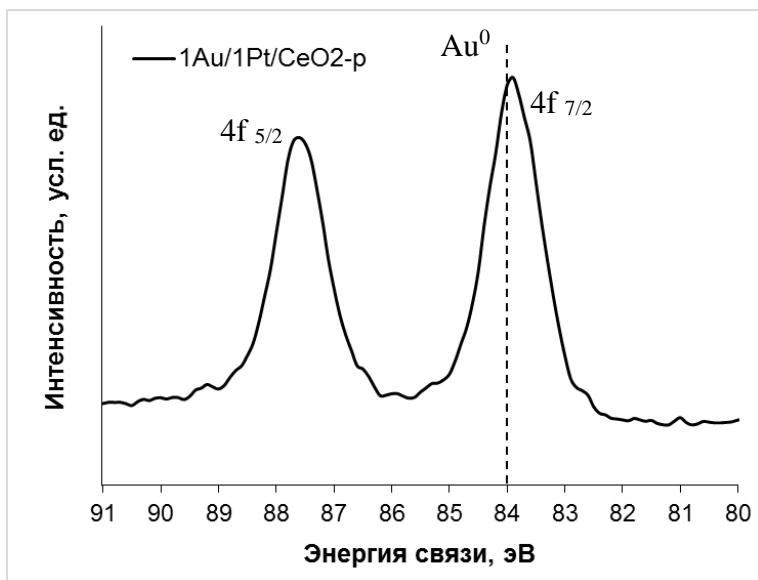


Рисунок 7. Au 4f РФЭ-спектр ВР образца 1Au/1Pt/CeO₂

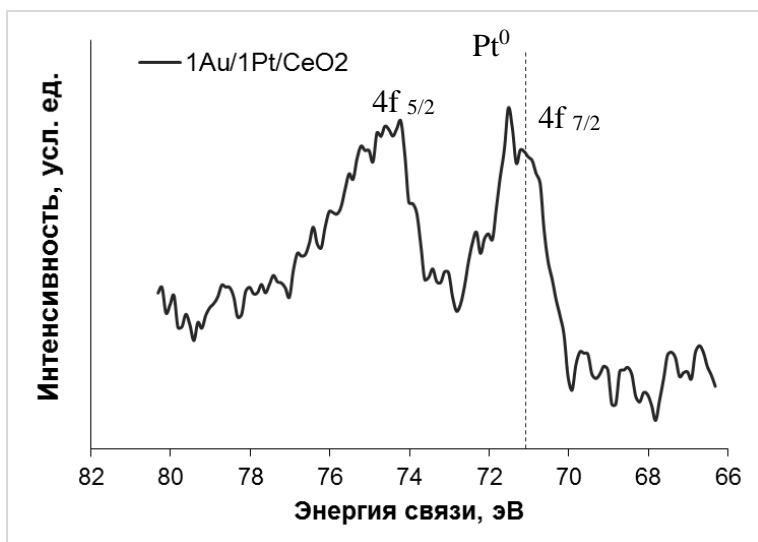


Рисунок 8. Pt 4f РФЭ-спектр ВР образца 1Au/1Pt/CeO₂

Таблица 1. Характеристики синтезированных катализаторов Au/Pt/MeO_x

| Катализатор | d носителя, нм | d (Au/Pt), нм | C (HAuCl ₄), мМ / рН | Зарядовое состояние частиц на поверхности катализатора | | Поверхностное отношение Au/Pt |
|--|----------------|---------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------|
| | | | | Au | Pt | |
| 1Au/1Pt/TiO ₂ -к | 20 | Бимодальное распределение 3 и 7 | 8.16/1 | Au ^{δ-} | Pt ^{δ+} | 0.583 |
| 1Au/1Pt/TiO ₂ -р | 20 | 1-2 | 3.05/2 | Au ^{δ-} | Pt ^{δ-} | 3.762 |
| 1Au/1Pt/CeO ₂ -р | 50 | Широкое распределение 1-5 | 3.05/2 | Au ⁰ | Pt ⁰ (Pt ^{δ+}) | 3.611 |
| 1Au/1Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ (Ce-Zr-I) | 6 | 2-3 | 20.4/1 | Au ^{δ-} | Pt ^{δ+} (75%) | - |
| 1Au/1Pt/CeZrO _x (Ce-Zr-II) | 7 | Бимодальное распределение 3 и 6 | 10.2/1 | - | - | - |

Список сокращений и условных обозначений

| | |
|--|--|
| DPU (deposition-precipitation with urea) | Метод нанесения металла его осаждением мочевиной |
| EDX (energy dispersive X-ray spectrscopy) | Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия |
| РФА | Рентгенофазовый анализ |
| STEM (scanning transmission electron microscopy) | Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия |
| ТЕМ (ПЭМ) (transmission electron microscopy) | Просвечивающая электронная микроскопия |
| EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy) | Спектроскопия тонкой структуры рентгеновского поглощения |
| XANES (X-ray absorption near edge structure spectroscopy) | Спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения |
| DRIFTS (Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy) | Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения |
| РФЭС ВР | Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия высокого разрешения |
| ТПВ-Н ₂ | Термопрограммируемое восстановление водородом |
| ТГ-ДТА | Термогравиметрический анализ |
| ЯМР | Спектроскопия ядерного магнитного резонанса |

Список литературы

1. Anastas, P. T. *Green Chemistry: Theory and Practice* / P. T. Anastas, J. C. Warner. – New York: *Oxford University Press*, **1998**. – P.30.
2. Lanzafame, P. Evolving scenarios for biorefineries and the impact on catalysis / P. Lanzafame, G. Centi, S. Perathoner // *Catal. Today*. – **2014**. – V. 234. – P. 2 – 12.
3. Bozell, J. J. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited / J. J. Bozell, G. R. Petersen // *Green Chem.* – **2010**. – V. 12. – P. 539 – 554.
4. Sheldon, R. A. Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media / R. A. Sheldon // *Catal. Today*. – **2014**. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.024>.
5. Кустов, Л. М. Каталитические свойства нанесенных наночастиц золота в реакциях органического синтеза / Л. М. Кустов // *Известия Академии Наук, Серия Химия*. – **2013**. - № 4. – С. 870 – 879.
6. Zhang, Y. Nano-Gold Catalysis in Fine Chemical Synthesis / Y. Zhang, X. Cui, F. Shi, Y. Deng // *Chem. Rev.* – **2012**. – V. 112. – P. 2467–2505.
7. Hashmi A. S. K. Gold Catalysis / A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2006**. – V. 45. – P. 7896 – 7936.
8. de Souza, R. O. M. A. Bio(chemo)technological strategies for biomass conversion into bioethanol and key carboxylic acids / R. O. M. A. de Souza, L. S. M. Miranda, R. Luque // *Green Chem.* – **2014**. – V. 16. – P. 2386 – 2405.
9. Singh, J. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review / J. Singh, M. Suhag, A. Dhaka // *Carbohydrate Polymers*. – **2015**. – V. 117. – P. 624 – 631.
10. Mood, S. H. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment / S. H. Mood, A. H. Golfeshan, M. Tabatabaei, G. S. Jouzani, G. H. Najafi, M. Gholami, M. Ardjmand // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – **2013**. – V. 27. – P. 77 – 93.
11. Van Dyk, J.S. Food processing waste: Problems, current management and prospects for utilisation of the lignocellulose component through enzyme synergistic degradation / J.S. Van Dyk, R. Gama, D. Morrison, S. Swart, B.I. Pletschke // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – **2013**. – V. 26. – P. 521–531.
12. Koutinas, A. A. Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers / A. A. Koutinas, A. Vlysidis, D. Pleissner, N. Kopsahelis,

- I. L. Garcia, I. K. Kookos, S. Papanikolaou, T. H. Kwan, C. S. K. Lin // *Chem. Soc. Rev.* – **2014.** – V. 43. – P. 2587 – 2627.
13. Abercade consulting: <http://www.abercade.ru>
 14. Kosaric, N. "Ethanol" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / N. Kosaric, Z. Duvnjak, A. Farkas, H. Sahn, S. Bringer-Meyer, O. Goebel, D. Mayer // Weinheim: *Wiley-VCH.* – **2012.** – P. 334 – 403. doi:10.1002/14356007.a09_587.pub2.
 15. Lodgson, J. E. "Ethanol". Encyclopedia of chemical technology 9 (4th ed.). / M. Howe-Grant, Raymond E. K., Donald F. O., I. K. Jacqueline // New York: *Wiley.* – **1991.** – P. 817. ISBN 0-471-52669-X
 16. Lippits, M. J. Direct conversion of ethanol into ethylene oxide on copper and silver nanoparticles: Effect of addition of CeO_x and Li₂O / M. J. Lippits, B. E. Nieuwenhuys // *Catal. Today.* – **2010.** – V. 154. – P. 127–132.
 17. H. Miyamura, S. Kobayashi, Powerful Amide Synthesis from Alcohols and Amines under Aerobic Conditions Catalyzed by Gold or Gold/Iron, -Nickel or -Cobalt Nanoparticles / H. Miyamura, S. Kobayashi // *JACS.* – **2011.** – V. 133. – Issue 46. – P. 18550-18553.
 18. Zhang, L. Aerobic oxidative coupling of alcohols and amines over Au-Pd/resin in water: Au/Pd molar ratios switch the reaction pathways to amides or imines / L. Zhang, W. Wang, A. Wang, Y. Cui, X. Yang, Y. Huang, X. Liu, W. Liu, J.-Y. Son, H. Oji, T. Zhang // *Green Chem.* – **2013.** – V. 15. – Issue 10. – P. 2680 – 2684.
 19. Wang, W. Aerobic oxidative transformation of primary alcohols and amines to amides promoted by a hydroxyapatite-supported gold catalyst in water / W. Wang, Y. Cong, L. Zhang, Y. Huang, X. Wang, T. Zhang // *Tetrahedron Letters.* – **2014.** – V. 55. – Issue 1. – P. 124-127.
 20. Soule, J.-F. Direct Amidation from Alcohols and Amines through a Tandem Oxidation Process Catalyzed by Heterogeneous- Polymer-Incarcerated Gold Nanoparticles under Aerobic Conditions / J.-F. Soule, H. Miyamura, S. Kobayashi // *Chemistry - An Asian Journal.* – **2013.** – V. 8. – Issue 11, P. 2614 – 2626.
 21. Hudlický, M. Oxidation in Organic Chemistry. – ACS monograph – Washington: American Chemical Society, 1990. – P. 303-305.
 22. Mielby, J. Oxidation of Bioethanol using Zeolite-Encapsulated Gold Nanoparticles /J. Mielby, J. O. Abildstrøm, F. Wang, T. Kasama, C. Weidenthaler, S. Kegnæs // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2014.** – V. 53. – Issue 46. – P. 12513 – 12516.
 23. Christensen, C. H. Formation of acetic acid by aqueous-phase oxidation of ethanol with air in the presence of a heterogeneous gold catalyst / C. H. Christensen, B. Jorgensen, J. Rass-Hansen, K. Egeblad; R. Madsen; S. K Klitgaard, S. M. Hansen; M. R. Hansen; H. C. Andersen; A. Riisager // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2006.** – V. 45. – Issue 28. – P. 4648 – 4651.

24. Melhado, Asa D. Gold-Catalyzed Three-Component Coupling: Oxidative Oxyarylation of Alkenes / A. D. Melhado, W. E. Jr. Brenzovich, A. D. Lackner, F. D. Toste // *JACS*. – **2010**. – V. 132 – Issue 26. – P. 8885 – 8887.
25. Meher, L. C. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review / L. C. Meher, D. V. Sagar, S. N. Naik // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – **2006**. – V. 10. – P. 248–268.
26. McNeff, C. V. A continuous catalytic system for biodiesel production / C. V. McNeff, L. C. McNeff, B. Yan, D. T. Nowlan, M. Rasmussen, A. E. Gyberg, B. J. Krohn, R. L. Fedie, T. R. Hoye // *Appl. Catal. A: Gen.* – **2008**. – V. 343. – P. 39 – 48.
27. Lotero, E. Synthesis of biodiesel via acid catalysts / E. Lotero, Y. J. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. Goodwin // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2005**. – V. 44. – P. 5353 – 5363.
28. Gomes, J. F. Development of the heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides / J. F. Gomes, J. F. Puna, J. C. Bordado, M. J. N. Correia // *React. Kinet. Catal. Lett.* – **2008**. – V. 95. – P. 273–279.
29. Helwani, Z. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol – a review / Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim and W. J. N. Fernando // *Appl. Catal. A: Gen.* – **2009**. – V. 363. – P. 1–10.
30. Sharma, R. V. Production of biodiesel from unrefined canola oil using mesoporous sulfated Ti-SBA-15 catalyst / R. V. Sharma, C. Baroi, A. K. Dalai // *Catal. Today*. – **2014**. – V. 237. – P. 3-12.
31. Boffito, D.C. Biofuel synthesis in a capillary fluidized bed / D.C. Boffito, C. Neagoe, M. Edake, B. Pastor-Ramirez, G.S. Patience // *Catal. Today*. – **2014**. – V. 237. – P. 13-17.
32. <http://www.ebb-eu.org/stats.php>
33. M. Pagliaro and M. Rossi, in *The Future of Glycerol*, 2nd edn (RSC Green Chemistry Book Series), 2010.
34. Chheda, J. N. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals / J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic // *Angew. Chem., Int. Ed.* – **2007**. – V. 46. – Issue 38. – P. 7164–7183.
35. Glycerine: an overview-terms technical data properties performance, The Soap and Detergent Association, NY 1990.
36. R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla and R. Karinen, *Glycerol*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2006** Wiley-VCH, Published Online: 15 April 2006, 10.1002/14356007.a12_477.pub2.
37. Gholami, Z. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products / Z. Gholami, A. Z. Abdullah, K.-T. Lee // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – **2014**. – V. 39. – P. 327–341.

38. Bagheri, S. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products / S. Bagheri, N. M. Julkapli, W. A. Yehye // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – **2015.** – V. 41. – P. 113–127.
39. Zhou, C. H. Recent Advances in Catalytic Conversion of Glycerol / C. H. Zhou, H. Zhao, D. S. Tong, L. M. Wu, W. H. Yu // *Catal. Rev.: Sci. Eng.* – **2013.** – V. 55. – P. 369–453.
40. Talebian-Kiakalaieh, A. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration / A. A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. S. Amin, H. Hezaveh // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – **2014.** – V. 40. – P. 28-59.
41. Zhou, C.-H. C. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals / C.-H. C. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fana, G. Q. M. Lu / *Chem. Soc. Rev.* – **2008.** – V. 37. – Issue 3. – P. 527-549.
42. Dibenedetto, A. Converting wastes into added value products: from glycerol to glycerol carbonate, glycidol and epichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes / A. Dibenedetto, A. Angelini, M. Aresta, J. Ethiraj, C. Fragale, F. Nocito // *Tetrahedron.* – **2011.** – V. 67. – Issue 6. – P. 1308-1313.
43. Sheldon, R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art // *Green Chem.* – **2014.** – V. 16. – Issue 3. – P. 950-963.
44. Zhao, H. Recent Advances in Catalytic Conversion of Glycerol / H. Zhao, D. S. Tong, L. M. Wu, W. H. Yu // *Catal. Rev.: Sci. Eng.* – **2013.** – V. 55. – Issue 4. – P. 369-453.
45. Shuttleworth, P. S. Applications of nanoparticles in biomass conversion to chemicals and fuels P. S. Shuttleworth, M. De bruyn, H. L. Parker, A. J. Hunt, V. L. Budarin, A. S. Matharu, J. H. Clark // *Green Chem.* – **2014.** – V. 16. – Issue 2. – P. 573-584.
46. Xu, J. Catalytic Conversion of Glycerol / J. Xu, W. Yu, H. Ma, F. Wang, F. Lu, M. Ghavre, N. Gathergood // John Wiley & Sons, Inc. – *The Role of Green Chemistry in Biomass Processing and Conversion.* – **2012.** – First Edition. – Eds H. Xie, N. Gathergood. – P. 349-373.
47. Ballivet-Tkatchenko, D. Synthesis of Linear and Cyclic Carbonates D. Ballivet-Tkatchenko, A. Dibenedetto // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – Weinheim. – *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock.* – **2010.** – Eds M. Aresta. ISBN: 978-3-527-32475-0
48. Siano, E. Continuous regioselective process for the production of 1,3-dichloro-2-propanol from glycerin and hydrochloric acid in the presence of organic carboxylic acid catalysts / E. Siano, E. Santacesaria, V. Fiandra, R. Tesser, G. Di Nuzzi, M. Di Serio, M. Nastasi // Пат. WO2006111810. – **2006.**
49. BioMCN, <http://www.biomcn.eu>.
50. Laffend, L. A. Bioconversion of a fermentable carbon source to 1, 3-propanediol by a single microorganism / L. A. Laffend, V. Nagarajan and C.E.Nakamura // US пат. 5686276. – **1997.**

51. Gonz'alez-Pajuelo, M. Production of 1,3-propanediol by *Clostridium butyricum* VPI 3266 using a synthetic medium and raw glycerol / M. Gonz'alez-Pajuelo, J. C. Andrade and I. Vasconcelos // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* – **2004.** – V. 31. – Issue 9. – P. 442-446.
52. Nakagawa, Y. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis / Y. Nakagawa, K. Tomishige // *Catal. Sci. Technol.* – **2011.** – V. 1. – Issue 2. – P. 179-190.
53. Jin, X. Atom Economical Aqueous-Phase Conversion (APC) of Biopolyols to Lactic Acid, Glycols, and Linear Alcohols Using Supported Metal Catalysts / X. Jin, D. Roy, P. S. Thapa, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – **2013.** – V. 1. – Issue 11. – P. 1453-1462.
54. Feng, J. Basic oxide-supported Ru catalysts for liquid phase glycerol hydrogenolysis in an additive-free system / J. Feng, W. Xiong, B. Xu, W. Jiang, J. Wang, H. Chen // *Catal. Commun.* – **2014.** – V. 46. – P. 98-102.
55. Dusselier, M. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis / M. Dusselier, P. Van Wouwe, A. Dewaele, E. Makshina, B. F. Sels // *Energy Environ. Sci.* – **2013.** – V. 6. – Issue 5. – P. 1415-1442.
56. Katryniok, B. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals / B. Katryniok, H. Kimura, E. Skrzyńska, J.-S. Girardon, P. Fongarland, M. Capron, R. Ducoulombier, N. Mimura, S. Paul, F. Dumeignil // *Green Chem.* – **2011.** – Vol. 13. – Issue 8. – P. 1960-1979.
57. Skrzyńska, E. Crude glycerol as a raw material for the liquid phase oxidation reaction / E. Skrzyńska, A. Wondolowska-Grabowska, M. Capron, F. Dumeignil // *Appl. Catal., A.* – **2014.** – V. 482. – P. 245-257.
58. Datta, R. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies – a review / R. Datta, M. Henry // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – **2006.** – V. 81. – Issue 7. – P. 1119-1129.
59. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть II – под редакцией Столяровой В. А. СПб: "Мир и Семья", 2007 - 1142 с.
60. Vijayakumar, J. Recent Trends in the Production, Purification and Application of Lactic Acid / J. Vijayakumar, R. Aravindan, T. Viruthagiri // *Chem. Biochem. Eng. Q.* – **2008.** – V. 22. – Issue 2. – P. 245–264.
61. S. P. Chahal and J. N. Starr, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, **2000.**
62. Masutani, K. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer / K. Masutani, Y. Kimura, // *Royal Society of Chemistry. – Poly(lactic acid) Science and Technology : Processing, Properties, Additives and Applications.* – **2015.** – P. 1-36. –Eds A. Jiménez, M. Peltzer, R. Ruseckaite.
63. <http://www.natureworksllc.com>

64. Mäki-Arvela, P. Production of Lactic Acid/Lactates from Biomass and Their Catalytic Transformations to Commodities / P. Mäki-Arvela, I. L. Simakova, T. Salmi, D. Yu. Murzin // *Chem. Rev.* – **2014.** – V. 114. – Issue 3. – P. 1909-1971.
65. Vaidya, A. Production and Recovery of Lactic Acid for Polylactide – An Overview / A. Vaidya, R. Pandey, S. Mudliar, M. Kumar, T. Chakrabarti, S. Devotta // *Environ. Sci. Technol.* – **2005.** – V. 35. – Issue 5. – P. 429-467.
66. Воробьева Л. И. Промышленная микробиология. М.:Изд-во МГУ, 1989, 294 с
67. Okano, K. Biotechnological production of enantiomeric pure lactic acid from renewable resources: recent achievements, perspectives, and limits / K. Okano, T. Tanaka, C. Ogino, H. Fukuda, A. Kondo // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – **2010.** – V. 85. – Issue 3. – P. 413-423.
68. Haruta, M. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon-Monoxide at A Temperature Far Below 0 °C / M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada // *Chem. Lett.* – **1987.** – V. 16. – Issue 2. – P. 405-408.
69. Stratakis, M. Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes / M. Stratakis, H. Garcia // *Chem. Rev.* – **2012.** – V. 112. – Issue 8. – P. 4469-4506.
70. Taketoshi, A. Size- and Structure-specificity in Catalysis by Gold Clusters / A. Taketoshi, M. Haruta // *Chem. Lett.* – **2014.** – V. 43. – Issue 4. – P. 380-387.
71. Takei, T. Heterogeneous Catalysis by Gold / T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruta // *Adv. Catal.* – 2012. – V. 55. – P. 1-126.
72. de Almeida, M. P. The Best of Two Worlds from the Gold Catalysis Universe: Making Homogeneous Heterogeneous / M. P. de Almeida, S. A. C. Carabineiro // *ChemCatChem.* – **2012.** – V. 4. – Issue 1. – P. 18-29.
73. Mielby, J. Gold Nanoparticle-Catalyzed Formation of Nitrogencontaining Compounds—From Mechanistic Understanding to Synthetic Exploitation / J. Mielby, S. Kegnæs, P. Fristrup // *ChemCatChem.* – **2012.** – V. 4. – Issue 8. – P. 1037-1047.
74. Hashmi, A. S. K. Gold Catalysis / A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2006.** – V. 45. – Issue 47. – P. 7896-7936.
75. Ali, M. E. Nanoclustered Gold: A Promising Green Catalysts for the Oxidation of Alkyl Substituted Benzenes / M. E. Ali, M. M. Rahman, S. B. A. Hamid // *Adv. Mater. Res.* – **2014.** – V. 925. – P. 38-42.
76. Min, B. K. Heterogeneous Gold-Based Catalysis for Green Chemistry: Low-Temperature CO Oxidation and Propene Oxidation / B. K. Min, C. M. Friend // *Chem. Rev.* – **2007.** – V. 107. – Issue 6. – P. 2709-2724.
77. Dimitratos, N. Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles / N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, G. J. Hutchings // *Chem. Sci.* – **2012.** – V. 3. – Issue 1. – P. 20-44.

78. Pina, C. D. Selective oxidation using gold / C. D. Pina, E. Falletta, L. Prati, M. Rossi // *Chem. Soc. Rev.* – **2008.** – V. 37. – P. 2077–2095.
79. Villa, A. New challenges in gold catalysis: bimetallic systems / A. Villa, D. Wang, D. S. Su, L. Prati // *Catal. Sci. Technol.* – **2015.** – V. 5. – Issue 1. – P. 55-68.
80. Zheng, N. Promoting gold nanocatalysts in solvent-free selective aerobic oxidation of alcohols / N. Zheng, G. D. Stucky // *Chem. Commun.* – **2007.** – Issue 37. – P. 3862-3864.
81. Yu, Y. Unique Catalytic Performance of Supported Gold Nanoparticles in Oxidation / Y. Yu, J. Huang, T. Ishida, M. Haruta, // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – Weinheim. – Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization. – **2009.** — Ed. N. Mizuno. ISBN: 978-3-527-31859-9 – P. 77-124.
82. Ferrando, R. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston // *Chem. Rev.* – **2008.** – V. 108. – Issue 3. – P. 845-910.
83. Анаников, В. П. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью / В. П. Анаников, Л. Л. Хемчян, Ю. В. Иванова, В. И. Бухтияров, А. М. Сорокин, И. П. Просвирин, С. З. Вацадзе, А. В. Медведько, В. Н. Нуриев, А. Д. Дильман, В. В. Левин, И. В. Коптюг, К. В. Ковтунов, В. В. Живонитко, В. А. Лихолобов, А. В. Романенко, П. А. Симонов, В. Г. Ненайденко, О. И. Шматова, В. М. Музалевский, М. С. Нечаев, А. Ф. Асаченко, О. С. Морозов, П. Б. Джеваков, С. Н. Осипов, Д. В. Воробьева, М. А. Топчий, М. А. Зотова, С. А. Пономаренко, О. В. Борщев, Ю. Н. Лупоносов, А. А. Ремпель, А. А. Валеева, А. Ю. Стахеев, О. В. Турова, И. С. Машковский, С. В. Сысолятин, В. В. Малыхин, Г. А. Бухтиярова, А. О. Терентьев, И. Б. Крылов // *Успехи химии.* – **2014.** – Т. 83. – №10. – С. 885-985.
84. Wang, A. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts / A. Wang, X. Y. Liu, C.-Y. Mou, T. Zhang // *J. Catal.* – **2013.** – V. 308. – P. 258-271.
85. Jiang, H.-L. Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles / H.-L. Jiang, Q. Xu // *J. Mater. Chem.* – **2011.** – V. 21. – Issue 36. – P. 13705-13725.
86. Wang, D. Bimetallic Gold/Palladium Catalysts: Correlation between Nanostructure and Synergistic Effects / D. Wang, A. Villa, F. Porta, L. Prati, D. Su // *J. Phys. Chem. C.* – **2008.** – V. 112. – Issue 23. – P. 8617-8622.
87. Prati, L. Gold Colloids: From Quasi-Homogeneous to Heterogeneous Catalytic Systems / L. Prati, A. Villa // *Acc. Chem. Res.* – **2014.** – V. 47. – Issue 3. – P. 855-863.

88. Simakova, O. A. "Double-Peak" Catalytic Activity of Nanosized Gold Supported on Titania in Gas-Phase Selective Oxidation of Ethanol / O. A. Simakova, V. I. Sobolev, K. Yu. Koltunov, B. Campo, A.-R. Leino, K. Kords, D. Yu. Murzin // *ChemCatChem*. – **2010**. – V. 2. – Issue 12. – P. 1535-1538.
89. Sobolev, V. I. Low temperature gas-phase oxidation of ethanol over Au/TiO₂ / V. I. Soboleva, K. Yu. Koltunova, O. A. Simakova, A.-R. Leino, D. Yu. Murzin // *Appl. Catal., A*. – **2012**. – V. 433-434. – P. 88-95.
90. Takei, T. Support effect in the gas phase oxidation of ethanol over nanoparticulate gold catalysts / T. Takei, N. Iguchia, M. Haruta // *New J. Chem.* – **2011**. – V. 35. – Issue 10. – P. 2227-2233.
91. Holz, M. C. Gas-phase oxidation of ethanol over Au/TiO₂ catalysts to probe metal-support interactions / M. C. Holz, K. Tölle, M. Muhler // *Catal. Sci. Technol.* – **2014**. – V. 4. – Issue 10. – P. 3495-3504.
92. Liu, P. Highly Efficient and Robust Au/MgCuCr₂O₄ Catalyst for Gas-Phase Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde / P. Liu, E. J. M. Hensen // *J. Am. Chem. Soc.* – **2013**. – V. 135. – Issue 38. – P. 14032-14035.
93. Guan, Y. Ethanol dehydrogenation by gold catalysts: The effect of the gold particle size and the presence of oxygen / Y. Guan, E. J. M. Hensen // *Appl. Catal., A*. – **2009**. – V. 361. – Issue 1-2. – P. 49-56.
94. Mielby, J. Oxidation of Bioethanol using Zeolite-Encapsulated Gold Nanoparticles / J. Mielby, J. O. Abildstrøm, F. Wang, T. Kasama, C. Weidenthaler, S. Kegnæs // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2014**. – V. 126. – Issue 46. – P. 12721-12724.
95. Tembel, S. M. Acetic acid production by selective oxidation of ethanol using Au catalysts supported on various metal oxide / S. M. Tembel, G. Patrick, M. S. Scurrall // *Gold Bull.* – **2009**. – V. 42. – Issue 4. – P. 321-327.
96. Zheng, N. Promoting gold nanocatalysts in solvent-free selective aerobic oxidation of alcohols / N. Zheng, G. D. Stucky // *Chem. Commun.* – **2007**. – V. 37. – Issue 37. – P. 3862-3864.
97. Christensen, C. H. Formation of Acetic Acid by Aqueous-Phase Oxidation of Ethanol with Air in the Presence of a Heterogeneous Gold Catalyst / C. H. Christensen, B. Jørgensen, J. Rass-Hansen, K. Egeblad, R. Madsen, S. K. Klitgaard, S. M. Hansen, M. R. Hansen, H. C. Andersen, A. Riisager // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2006**. – V. 45. – Issue 28. – P. 4648-4651.
98. Jørgensen, B. Aerobic oxidation of aqueous ethanol using heterogeneous gold catalysts: Efficient routes to acetic acid and ethyl acetate / B. Jørgensen, S. E. Christiansen, M. L. D. Thomsen, C. H. Christensen // *J. Catal.* – **2007**. – V. 251. – Issue 2. – P. 332-337.
99. Han, J. Reactive Template Method to Synthesize Gold Nanoparticles with Controllable Size and Morphology Supported on Shells of Polymer Hollow Microspheres and Their Application for

- Aerobic Alcohol Oxidation in Water / J. Han, Y. Liu, R. Guo // *Adv. Funct. Mater.* – **2009**. – V. 19. – Issue 7. – P. 1112-1117.
100. Pina, C. D. Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by bimetallic gold–copper catalyst / C. D. Pina, E. Falletta, M. Rossi // *J. Catal.* – **2008**. – V. 260. – Issue 2. – P. 384-386.
101. Bauer, J. C. Silica-Supported Au–CuOx Hybrid Nanocrystals as Active and Selective Catalysts for the Formation of Acetaldehyde from the Oxidation of Ethanol / J. C. Bauer, G. M. Veith, L. F. Allard, Y. Oyola, S. H. Overbury, S. Dai. // *ACS Catal.* – **2012**. – V. 2. – Issue 12. – P. 2537-2546.
102. Guan, Y. Selective oxidation of ethanol to acetaldehyde by Au-Ir catalysts / Y. Guan, E. J. M. Hensen // *J. Catal.* – **2013**. – V. 305. – P. 135-145.
103. Li, W. Silica-supported Au–Cu alloy nanoparticles as an efficient catalyst for selective oxidation of alcohols / W. Li, A. Wang, X. Liu, T. Zhang // *Appl. Catal., A*. – **2012**. – V. 433-434. – P. 146-151.
104. Habe, H. Application of electrodialysis to glycerate recovery from a glycerol containing model solution and culture broth / H. Habe, T. Fukuoka, D. Kitamoto, K. Sakaki // *J. Biosci. Bioeng.* – **2009**. – V. 107. – Issue 4. – P. 425-428.
105. Habe, H. Biotransformation of glycerol to d-glyceric acid by *Acetobacter tropicalis* / H. Habe, T. Fokuoka, D. Kitamoto, K. Sakaki // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – **2009**. – V. 81. – Issue 6. – P. 1033-1039.
106. Habe, H. Microbial Production of Glyceric Acid, an Organic Acid That Can Be Mass Produced from Glycerol / H. Habe, Y. Shimada, T. Yakushi, H. Hattori, Y. Ano, T. Fokuoka, D. Kitamoto, M. Itagaki, K. Watanabe, H. Yanagishita, K. Matsushita, K. Sakaki // *Appl. Environ. Microbiol.* – **2009**. – V. 75. – Issue 24. – P. 7760-7766.
107. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии = Basic principles of organic chemistry / Под редакцией академика Несмеянова А. Н.. – 2-е, дополненное. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 843 с.
108. Banerji, K. K. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Alcohols by Pyridinium Chlorochromate // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **1978**. – V. 51. – Issue 9. – P. 2732-2734.
109. Banerji, K. K. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Aliphatic Alcohols by Acid Permanganate // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **1973**. – V. 46. – Issue 11. – P. 3623-3624.
110. Jose, N. Selective Production of Benzaldehyde by Permanganate Oxidation of Benzyl Alcohol Using 18-crown-6 as Phase Transfer Catalyst / N. Jose, S. Sengupta, J. K. Basu // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2009**. – V. 309. – Issue 1-2. – P. 153-158.

111. Liang, D. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts / D. Liang, J. Gao, J. Wang, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng // *Catal. Commun.* – **2009**. – V. 10. – Issue 12. – P. 1586-1590.
112. Nie, R. Selective oxidation of glycerol with oxygen in base-free solution over MWCNTs supported PtSb alloy nanoparticles / R. Nie, D. Liang, L. Shen, J. Gao, P. Chen, Z. Hou // *Appl. Catal., B.* – **2012**. – V. 127. – P. 212-220.
113. Gao, J. Oxidation of Glycerol with Oxygen in a Base-free Aqueous Solution over Pt/AC and Pt/MWNTs Catalysts / J. Gao, D. Liang, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng // *Catal. Lett.* – **2009**. – V. 130. – Issue 1-2. – P. 185-191.
114. Tongsakul, D. Hydrotalcite-Supported Platinum Nanoparticles Prepared by a Green Synthesis Method for Selective Oxidation of Glycerol in Water Using Molecular Oxygen / D. Tongsakul, S. Nishimura, C. Thammacharoen, S. Ekgasit, K. Ebitani // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2012**. – V. 51. – Issue 50. – P. 16182-16187.
115. Chu, H. Ionic-Liquid-Assisted Preparation of Carbon Nanotube-Supported Uniform Noble Metal Nanoparticles and Their Enhanced Catalytic Performance / H. Chu, Y. Shen, L. Lin, X. Qin, G. Feng, Z. Lin, J. Wang, H. Liu, Y. Li // *Adv. Funct. Mater.* – **2010**. – V. 20. – Issue 21. – P. 3747-3752.
116. Lin, Z. Rational preparation of faceted platinum nanocrystals supported on carbon nanotubes with remarkably enhanced catalytic performance / Z. Lin, H. Chu, Y. Shen, L. Wei, H. Liu, Y. Li // *Chem. Commun.* – **2009**. – Issue 46. – P. 7167-7169.
117. Dimitratos, N. Investigation on the behaviour of Pt(0)/carbon and Pt(0),Au(0)/carbon catalysts employed in the oxidation of glycerol with molecular oxygen in water / N. Dimitratos, C. Messi, F. Porta, L. Prati, A. Villa // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2006**. – V. 256. – Issue 1-2. – P. 21-28.
118. Bianchi, C. L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals / C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati // *Catal. Today.* – **2005**. – V. 102-103. – P. 203-212.
119. Prati, L. Single-phase gold/palladium catalyst: The nature of synergistic effect / L. Prati, A. Villa, F. Porta, D. Wang, D. Su. // *Catal. Today.* – **2007**. – V. 122. – P. 386-390.
120. Simakova, O. A. From woody biomass extractives to health-promoting substances: Selective oxidation of the lignan hydroxymatairesinol to oxomatairesinol over Au, Pd, and Au-Pd heterogeneous catalysts / O. A. Simakova, E. Smolentseva, M. Estrada, E. V. Murzina, S. Willför, A. V. Simakov, D. Yu. Murzin // *J. Catal.* – **2012**. – V. 291. – P. 95-103.
121. Gil, S. Synthesis and characterization of Au supported on carbonaceous material-based catalysts for the selective oxidation of glycerol / S. Gil, L. Muñoz, L. Sánchez-Silva, A. Romero, J. L. Valverde // *Chem. Eng. J.* – **2011**. – V. 172. – Issue 1. – P. 418-429.

122. Demirel, S. Use of renewable for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts. / S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus // *Appl. Catal., B.* – **2007.** – V. 70. – Issue 1-4. – P. 637-643.
123. Demirel, S. Oxidation of mono and polyalcohols with gold: Comparison of carbon and ceria supported catalysts / S. Demirel, P. Kern, M. Lucas, P. Claus // *Catal. Today.* – **2007.** – V. 122. – Issue 3-4. – P. 292-300.
124. Demirel-Gülen, S. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts / S. Demirel-Gülen, M. Lucas, P. Claus // *Catal. Today.* – **2005.** – V. 102-103. – P. 166-172.
125. Villa, A. Au on MgAl₂O₄ spinels: The effect of support surface properties in glycerol oxidation / A. Villa, A. Gaiassi, I. Rossetti, C. L. Bianchi, K. van Benthem, G. M. Veith, L. Prati // *J. Catal.* – **2010.** – V. 275. – Issue 1. – P. 108-116.
126. Prati, L. Gold catalyzed liquid phase oxidation of alcohol: the issue of selectivity / L. Prati, A. Villa, C. E. Chan-Thaw, R. Arrigo, D. Wang, D. S. Su // *Faraday Discuss.* – **2011.** – V. 152. – P. 353-365.
127. Rodrigues, E. G. Influence of activated carbon surface chemistry on the activity of Au/AC catalysts in glycerol oxidation / E. G. Rodrigues, M. F. R. Pereira, X. Chen, J. J. Delgado, J. J. M. Órfão // *J. Catal.* – **2011.** – V. 281. – Issue 1. – P. 119-127.
128. Ketchie, W. C. Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol / W. C. Ketchie, Y.-L. Fang, M. S. Wong, M. Murayama, R. J. Davis // *J. Catal.* – **2007.** – V. 250. – Issue 1. – P. 94-101.
129. Zope, B. N. Inhibition of gold and platinum catalysts by reactive intermediates produced in the selective oxidation of alcohols in liquid water / B. N. Zope, R. J. Davis // *Green Chem.* – **2011.** – V. 13. – Issue 12. – P. 3484-3491.
130. Porta, F. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity / F. Porta, L. Prati // *J. Catal.* – **2004.** – V. 224. – Issue 2. – P. 397-403.
131. Skrzyńska, E. Quasi-homogeneous oxidation of glycerol by unsupported gold nanoparticles in the liquid phase / E. Skrzyńska, J. Ftouni, J.-S. Girardon, M. Capron, L. Jalowiecki-Duhamel, J.-F. Paul, F. Dumeignil // *ChemSusChem.* – **2012.** – V. 5. – Issue 10. – P. 2065-2078.
132. Sobczak, I. Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides. A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts / I. Sobczak, K. Jagodzinska, M. Ziolkowski // *Catal. Today.* – **2010.** – V. 158. – Issue 1-2. – P. 121-129.
133. Takagaki, A. Genesis of Catalytically Active Gold Nanoparticles Supported on Hydrotalcite for Base-free Selective Oxidation of Glycerol in Water with Molecular Oxygen / A. Takagaki, A. Tsuji, S. Nishimura, K. Ebitani // *Chem. Lett.* – **2011.** – V. 40. – Issue 2. – P. 150-152.

134. Ketchie, W. C. Promotional effect of hydroxyl on the aqueous phase oxidation of carbon monoxide and glycerol over supported Au catalysts / W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis // *Top. Catal.* – **2007**. – V. 44. – Issue 1-2. – P. 307-317.
135. Dimitratos, N. Oxidation of glycerol using gold–palladium alloy-supported nanocrystals / N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, J. M. Anthonykutti, G. Brett, A. F. Carley, R. C. Tiruvalam, A. A. Herzing, C. J. Kiely, D. W. Knight, G. J. Hutchings // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2009**. – V. 11. – Issue 25. – P. 4952-4961.
136. Wang, D. Bimetallic Gold/Palladium Catalysts: Correlation between Nanostructure and Synergistic Effects / D. Wang, A. Villa, F. Porta, L. Prati, D. Su // *J. Phys. Chem. C.* – **2008**. – V. 112. – Issue 23. – P. 8617-8622.
137. Ketchie, W. C. Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts / W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis // *J. Catalysis.* – **2007**. – V. 250. – Issue 2. – P. 264-273.
138. Rodriguez, A. A. Selective liquid-phase oxidation of glycerol over Au–Pd/C bimetallic catalysts prepared by electroless deposition / A. A. Rodriguez, C. T. Williams, J. R. Monnier // *Appl. Catal., A.* – **2014**. – V. 475 (2014) 161–168.
139. Prati, L. Effect of gold addition on Pt and Pd catalysts in liquid phase oxidations / L. Prati, A. Villa, C. Campione, P. Spontoni // *Top. Catal.* – **2007**. – V. 44. – Issue 1–2. – P. 319-324.
140. Dimitratos, N. Effect of particle size on monometallic and bimetallic (Au,Pd)/C on the liquid phase oxidation of glycerol / N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. Lennon, F. Porta, L. Prati, A. Villa // *Catal. Lett.* – **2006**. – V. 108. – Issue 3-4. – P. 147-153.
141. Villa A. Bimetallic gold/palladium catalysts for the selective liquid phase oxidation of glycerol / A. Villa, C. Campione, L. Prati // *Catal. Lett.* – **2007**. – V. 115. – Issue 3–4. – P. 133-136.
142. Yudha S, S. Gold– and gold–palladium/poly(1-vinylpyrrolidin-2-one) nanoclusters as quasi-homogeneous catalyst for aerobic oxidation of glycerol / S. Yudha S, R. N. Dhital, H. Sakurai // *Tetrahedron Lett.* – **2011**. – V. 52. – Issue 21. – P. 2633–2637.
143. Dimitratos, N. Investigation on the behaviour of Pt(0)/carbon and Pt(0),Au(0)/carbon catalysts employed in the oxidation of glycerol with molecular oxygen in water / N. Dimitratos, C. Messi, F. Porta, L. Prati, A. Villa // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2006**. – V. 256. – Issue 1-2. – P. 21-28.
144. Bianchi, C. L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals / C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati // *Catal. Today.* – **2005**. – 102–103, 203–212.
145. Tongsakul, D. Platinum/Gold Alloy Nanoparticles-Supported Hydrotalcite Catalyst for Selective Aerobic Oxidation of Polyols in Base-Free Aqueous Solution at Room Temperature / D. Tongsakul, S. Nishimura, K. Ebitani // *ACS Catal.* – **2013**. – V. 3. – Issue 10. – P. 2199-2207.

146. Villa, A. Selective Oxidation of Glycerol under Acidic Conditions Using Gold Catalysts / A. Villa, G. M. Veith, L. Prati // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2010**. – V. 49. – Issue 26. – P. 4499-4502.
147. Kondrat, S. A. Base-Free Oxidation of Glycerol Using Titania-Supported Trimetallic Au–Pd–Pt Nanoparticles / S. A. Kondrat, P. J. Miedziak, M. Douthwaite, G. L. Brett, T. E. Davies, D. J. Morgan, J. K. Edwards, D. W. Knight, C. J. Kiely, S. H. Taylor, G. J. Hutchings // *ChemSusChem*. – **2014**. – V. 7. – Issue 5. – P. 1326-1334.
148. Hirasawa, S. Performance, structure and mechanism of Pd–Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone / S. Hirasawa, H. Watanabe, T. Kizuka, Y. Nakagawa, K. Tomishige // *J. Catal.* – **2013**. – V. 300. – P. 205-216.
149. Brett, G. L. Selective Oxidation of Glycerol by Highly Active Bimetallic Catalysts at Ambient Temperature under Base-Free Conditions / G. L. Brett, Q. He, C. Hammond, P. J. Miedziak, N. Dimitratos, M. Sankar, A. A. Herzing, M. Conte, J. A. Lopez-Sanchez, C. J. Kiely, D. W. Knight, S. H. Taylor, G. J. Hutchings // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2011**. – V. 50. – Issue 43. – P. 10136-10139.
150. Liang, D. Bimetallic Pt–Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution / D. Liang, J. Gao, J. Wang, P. Chen, Y. Wei, Z. Hou // *Catal. Commun.* – **2011**. – V. 12. – Issue 12. – P. 1059-1062.
151. Davis, S. E. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles / S. E. Davis, M. S. Ide, R. J. Davis // *Green Chem.* – **2013**. – V. 15. – Issue 1. – P. 17-45.
152. Meyer, R. Surface chemistry of catalysis by gold / R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund // *Gold Bull.* – **2004**. – V. 37. – Issue 1-2. – P. 72-124.
153. Yang, X. Aerobic oxidation of alcohols over Au/TiO₂: An insight on the promotion effect of water on the catalytic activity of Au/TiO₂ / X. Yang, X. Wang, C. Liang, W. Su, C. Wang, Z. Feng, C. Li, J. Qiu // *Catal. Commun.* – **2008**. – V. 9. – Issue 13. – P. 2278-2281.
154. Kotobuki, M. Reactive oxygen on a Au/TiO₂ supported catalyst / M. Kotobuki, R. Leppelt, D. A. Hansgen, D. Widmann, R. J. Behm // *J. Catal.* – **2009**. – V. 264. – Issue 1. – P. 67-76.
155. Holz, M. C. Gas-phase oxidation of ethanol over Au/TiO₂ catalysts to probe metal-support interactions / M. C. Holz, K. Tölle, M. Muhler // *Catal. Sci. Technol.* – **2014**. – V. 4. – Issue 10. – P. 3495-3504.
156. Edwards, J. K. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using TiO₂-supported Au–Pd catalysts / J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings // *J. Catal.* – **2005**. – V. 236. – Issue 1. – P. 69-79.
157. Ab Rahim, M. H. Oxidation of Methane to Methanol with Hydrogen Peroxide Using Supported Gold–Palladium Alloy Nanoparticle / M. H. Ab Rahim, M. M. Forde, R. L. Jenkins, C. Hammond,

- Q. He, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanches, A. F. Carley, S. H. Taylor, D. J. Willock, D. M. Murphy, C. J. Kiely, G. J. Hutchings // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2013**. – V. 52. – Issue 4. – P. 1280-1284.
158. Bonino, F. Ti-Peroxo Species in the TS-1/H₂O₂/H₂O System / F. Bonino, A. Damin, G. Ricchiardi, M. Ricci, G. Spanò, R. D'Aloisio, A. Zecchina, C. Lamberti, C. Prestipino, S. Bordiga // *J. Phys. Chem. B.* – **2004**. – V. 108. – Issue 11. – P. 3573-3583.
159. Yang, J. Basic metal carbonate supported gold nanoparticles: enhanced performance in aerobic alcohol oxidation / J. Yang, Y. Guan, T. Verhoeven, R. van Santen, C. Li, E. J. M. Hensen // *Green Chem.* – **2009**. – V. 11. – Issue 3. – P. 322-325.
160. Prati, L. From Renewable to Fine Chemicals Through Selective Oxidation: The Case of Glycerol / L. Prati, P. Spontoni, A. Gaiassi // *Top. Catal.* – **2009**. – V. 52. – Issue 3. – P. 288-296.
161. Sankar, M. Oxidation of glycerol to glycolate by using supported gold and palladium nanoparticles / M. Sankar, N. Dimitratos, D. W. Knight, A. F. Carley, R. Tiruvalam, C. J. Kiely, D. Thomas, G. J. Hutchings // *ChemSusChem.* – **2009**. – V. 2. – Issue 12. – P. 1145-1151.
162. Villa, A. Sol immobilization technique: a delicate balance between activity, selectivity and stability of gold catalysts / A. Villa, D. Wang, G. M. Veith, F. Vindignid, L. Prati // *Catal. Sci. Technol.* – **2013**. – V. 3. – Issue 11. – P. 3036-3041.
163. Kishida, H. Conversion of glycerin into lactic acid by alkaline hydrothermal reaction / H. Kishida, F. Jin, Z. Zhou, T. Moriya, H. Enomoto // *Chem. Lett.* – **2005**. – V. 34. – Issue 11. – P. 1560-1561.
164. Shen, Z. Effect of alkaline catalysts on hydrothermal conversion of glycerin into lactic acid / Z. Shen, F. Jin, Y. Zhang, B. Wu, A. Kishita, K. Tohji, H. Kishida // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2009**. – V. 48. – Issue 19. – P. 8920-8925.
165. Ramírez-López, C. A. Synthesis of lactic acid by alkaline hydrothermal conversion of glycerol at high glycerol concentration / C. A. Ramírez-López, J. R. Ochoa-Gómez, M. Fernández-Santos, O. Gómez-Jiménez- Aberasturi, A. Alonso-Vicario, J. Torrecilla-Soria // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2010**. – V. 49. – Issue 14. – P. 6270-6278.
166. Chen, L. Lactic acid production from glycerol using CaO as solid base catalyst / L. Chen, S. Ren, X. P. Ye // *Fuel Process. Technol.* – **2014**. – V. 120. – P. 40-47.
167. Maris, E. P. Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and Au bimetallic catalysts E. P. Maris, W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis // *J. Catal.* – **2007**. – V. 251. – Issue 2. – P. 281-294.
168. Maris, E. P. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts / E. P. Maris, R. J. Davis // *J. Catal.* – **2007**. – V. 249. – Issue 2. – P. 328-337.
169. Auneau, F. Heterogeneous Transformation of Glycerol to Lactic Acid / F. Auneau, L. S. Arani, M. Besson, L. Djakovitch, C. Michel, F. Delbecq, P. Sautet, C. Pinel // *Top. Catal.* – **2012**. – V. 55. – Issue 7-10. – P. 474-479.

170. Auneau, F. On the role of the atmosphere in the catalytic glycerol transformation over iridium-based catalysts / F. Auneau, S. Noël, G. Aubert, M. Besson, L. Djakovitch, C. Pinel // *Catal. Commun.* – **2011**. – V. 16. – Issue 1. – P. 144-149.
171. ten Dam, J. Tuning selectivity of Pt/CaCO₃ in glycerol hydrogenolysis — A Design of Experiments approach / J. ten Dam, F. Kapteijn, K. Djanashvili, U. Hanefeld // *Catal. Commun.* – **2011**. – V. 13. – Issue 1. – P. 1-5.
172. Jin, X. Atom Economical Aqueous-Phase Conversion (APC) of Biopolyols to Lactic Acid, Glycols, and Linear Alcohols Using Supported Metal Catalysts / X. Jin, D. Roy, P. S. Thapa, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – **2013**. – V. 1. – Issue 11. – P. 1453-1462.
173. Checa, M. Catalytic transformation of glycerol on several metal systems supported on ZnO / M. Checa, F. Auneau, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J. M. Marinas, C. Pinel, F. J. Urbano // *Catal. Today.* – **2012**. – V. 196. – Issue 1. – P. 91-100.
174. Liu, B. Decomposition Pathways of Glycerol via C-H, O-H, and C-C Bond Scission on Pt (111): A Density Functional Theory Study / B. Liu, J. Greeley // *J. Phys. Chem. C.* – **2011**. – V. 115. – Issue 40. – P. 19702-19709.
175. Rasrendra, C. B. Catalytic Conversion of dihydroxyacetone to lactic acid using metal salts in water / C. B. Rasrendra, B. A. Fachri, I. G. B. N. Makertihartha, S. Adisasmito, H. J. Heeres. // *ChemSusChem.* – **2011**. – V. 4. – Issue 6. – P. 768-777.
176. Shen, Y. Efficient Synthesis of Lactic Acid by Aerobic Oxidation of Glycerol on Au–Pt/TiO₂ Catalysts / Y. Shen, S. Zhang, H. Li, Y. Ren, H. Liu // *Chem. Eur. J.* – **2010**. – V. 16. – Issue 25. – P. 7368 – 7371.
177. Purushothaman, R. K. P. An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support / R. K. P. Purushothaman, J. van Haveren, D. S. van Es, I. Melián-Cabrera, J. D. Meeldijk, H. J. Heeres // *Appl. Catal., B.* – **2014**. – V. 147. – P. 92-100.
178. Lakshmanan, P. Facile synthesis of CeO₂-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid / P. Lakshmanan, P. P. Upare, N.-T. Le, Y. K. Hwang, D. W. Hwang, U.-H. Lee, H. R. Kim, J.-S. Chang // *Appl. Catal. A.* – **2013**. – V. 468. – P. 260-268.
179. Li, Y. Ni Promoted Pt and Pd Catalysts for Glycerol Oxidation to Lactic Acid / Y. Li, S. Chen, J. Xu, H. Zhang, Y. Zhao, Y. Wang, Z. Liu // *Clean – Soil, Air, Water.* – **2014**. – V. 42. – Issue 8. – P. 1140-1144.
180. Xu, J. Selective oxidation of glycerol to lactic acid under acidic conditions using AuPd/TiO₂ catalyst / J. Xu, H. Zhang, Y. Zhao, B. Yu, S. Chen, Y. Li, L. Hao, Z. Liu // *Green Chem.* – **2013**. – V. 15. – Issue 6. – P. 1520-1525.

181. Cho, H. J. Base free, one-pot synthesis of lactic acid from glycerol using a bifunctional Pt/Sn-MFI catalyst / H. J. Cho, C.-C. Chang, W. Fan // *Green Chem.* – **2014.** – V. 16. – Issue 7. – P. 3428-3433.
182. Markusse, A. P. Platinum catalysed aqueous methyl α -D-glucopyranoside oxidation in a multiphase redox-cycle reactor / A. P. Markusse, B. F. M. Kusterand, J. C. Schouten // *Catal. Today.* – **2001.** – V. 66. – Issue 2-4. – P. 191-197.
183. Pinxt, H. H. C. M. Promoter effects in the Pt-catalysed oxidation of propylene glycol / H. H. C. M. Pinxt, B. F. M. Kuster, G. B. Marin // *Appl. Catal., A.* – **2000.** – V. 191. – Issue 1-2. – P. 45-54.
184. Tsujino, T. Oxidation of propylene-glycol and lactic acid to pyruvic-acid in aqueous phase catalyzed by lead-modified palladium-on-carbon and related systems / T. Tsujino, T. Ohigashi, S. Sugiyama, K. Kawashiro, H. Hayashi // *J. Mol. Catal.* – **1992.** – V. 71. – Issue 1. – P. 25-35.
185. Prati, L. Chemoselective catalytic oxidation of polyols with dioxygen on gold supported catalysts / L. Prati, M. Rossi // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – **1997.** – V. 110. – P. 509-516.
186. Prati, L. Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols / L. Prati, M. Rossi // *J. Catal.* – **1998.** – V. 176. – Issue 2. – P. 552-560.
187. Biella, S. Application of gold catalysts to selective liquid phase oxidation / S. Biella, G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi // *Catal. Today.* – **2002.** – V. 72. – Issue 1-2. – P. 43-49.
188. Bianchi, C. Selective liquid phase oxidation using gold catalysts / C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi // *Top. Catal.* – **2000.** – V. 13. – Issue 3. – P. 231-236.
189. Taarning, E. Oxidation of glycerol and propanediols in methanol over heterogeneous gold catalysts / E. Taarning, A. T. Madsen, J. M. Marchetti, K. Egeblad, C. H. Christensen // *Green Chem.* – **2008.** – V. 10. – Issue 4. – P. 408-414.
190. Porta, F. Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: reinvestigation of a liquid phase oxidation / F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Marta // *Catal. Today.* – **2000.** – V. 61. – Issue 1-4. – P. 165-172.
191. Dimitratos, N. Selective formation of lactate by oxidation of 1,2-propanediol using gold palladium alloy supported nanocrystals / N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, S. Meenakshisundaram, J. M. Anthonykutti, G. Brett, A. F. Carley, S. H. Taylor, D. W. Knight, G. J. Hutchings // *Green Chem.* – **2009.** – V. 11. – Issue 8. – P. 1209-1216.
192. D'Agostino, C. Deactivation studies of a carbon supported AuPt nanoparticulate catalyst in the liquid-phase aerobic oxidation of 1,2-propanediol / C. D'Agostino, Y. Ryabenkova, P. J. Miedziak, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, L. F. Gladden, M. D. Mantle // *Catal. Sci. Technol.* – **2014.** – V. 4. – Issue 5. – P. 1313-1322.

193. Ryabenkova, Y. The selective oxidation of 1,2-propanediol to lactic acid using mild conditions and gold-based nanoparticulate catalysts / Y. Ryabenkova, Q. He, P. J. Miedziak, N. F. Dummer, S. H. Taylor, A. F. Carley, D. J. Morgan, N. Dimitratos, D. J. Willock, D. Bethell, D. W. Knight, D. Chadwick, C. J. Kiely, G. J. Hutchings // *Catal. Today*. – **2013**. – V. 203. – P. 139-145.
194. Ryabenkova, Y. The Selective Oxidation of 1,2-Propanediol by Supported Gold-Based Nanoparticulate Catalysts / Y. Ryabenkova, P. J. Miedziak, N. F. Dummer, S. H. Taylor, N. Dimitratos, D. J. Willock, D. Bethell, D. W. Knight, G. J. Hutchings // *Top. Catal.* – **2012**. – V. 55. – Issue 19-20. – P. 1283-1288.
195. Dimitratos, N. Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols / N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. S. Su, L. Prati // *J. Catal.* – **2006**. – V. 244. – Issue 1. – P. 113-121.
196. Sheng, P.-Y. The Reactions of Ethanol over Au/CeO₂ / P.-Y. Sheng, G.A. Bowmaker, H. Idriss // *Appl. Catal., A*. – **2004**. – V. 261. – Issue 2. – P. 171-181.
197. Gazsi, A. Adsorption and decomposition of ethanol on supported Au catalysts / A. Gazsi, A. Koós, T. Bánsági, F. Solymosi // *Catal. Today*. – **2011**. – V. 160. – Issue 1. – P. 70-78.
198. Gong, J. Selective Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde on Gold / J. Gong, C. B. Mullins // *J. Am. Chem. Soc.* – **2008**. – V. 130. – Issue 49. – P. 16458-16459.
199. Gong, J. Surface Science Investigations of Oxidative Chemistry on Gold / J. Gong, C. B. Mullins // *Acc. Chem. Res.* – **2009**. – V. 42. – Issue 8. – P. 1063-1073.
200. Song, W. A mechanism of gas-phase alcohol oxidation at the interface of Au nanoparticles and a MgCuCr₂O₄ spinel support / W. Song, P. Liu, E. J. M. Hensen // *Catal. Sci. Technol.* – **2014**. – V. 4. – Issue 9. – P. 2997-3003.
201. Boronat, M. Mechanism of selective alcohol oxidation to aldehydes on gold catalysts: Influence of surface roughness on reactivity / M. Boronat, A. Corma, F. Illas, J. Radilla, T. Ródenas, M. J. Sabater // *J. Catal.* – **2011**. – V. 278. – Issue 1. – P. 50-58.
202. Abad, A. A collaborative effect between gold and a support induces the selective oxidation of alcohols / A. Abad, P. Concepcion, A. Corma, H. Garcia // *Angew. Chem., Int. Ed.* – **2005**. – V. 44. – Issue 26. – P. 4066-4069.
203. Montoya, J. F. Surface Chemistry and Interfacial Charge-Transfer Mechanisms in Photoinduced Oxygen Exchange at O₂-TiO₂ Interfaces / J. F. Montoya, J. Peral, P. Salvador // *ChemPhysChem*. – **2011**. – V. 12. – Issue 5. – P. 901-907.
204. Zope, B. N. Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis / B. N. Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock, R. J. Davis // *Science*. – **2010**. – V. 330. – Issue 6000. – P. 74-78.

205. Shang, C. Origin and Activity of Gold Nanoparticles as Aerobic Oxidation Catalysts in Aqueous Solution / C. Shang, Z.-P. Liu // *J. Am. Chem. Soc.* – **2011**. – V. 133. – Issue 25. – P. 9938-9947.
206. Ide, M. S. The Important Role of Hydroxyl on Oxidation Catalysis by Gold Nanoparticles / M. S. Ide, R. J. Davis // *Acc. Chem. Res.* – **2014**. – V. 47. – Issue 3. – P. 825-833.
207. Posada, J. A. Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem / J. A. Posada, L. E. Rincón, C. A. Cardona. // *Bioresour. Technol.* – **2012**. – V. 111. – P. 282-293.
208. A guide to glycols. The Dow Chemical company, 2003
209. Vasiliadou, E. S. Investigating the performance and deactivation behaviour of silica-supported copper catalysts in glycerol hydrogenolysis / E. S. Vasiliadou, A. A. Lemonidou // *Appl. Catal., A*. – **2011**. – V. 396. – Issue 1-2. – P. 177-185.
210. Vasiliadou, E. S. Kinetic study of liquid-phase glycerol hydrogenolysis over Cu/SiO₂ catalyst / E. S. Vasiliadou, A. A. Lemonidou // *Chem. Eng. J.* – **2013**. – V. 231. – P. 103-112.
211. Huang, Z. Cu/SiO₂ catalysts prepared by hom- and heterogeneous deposition–precipitation methods: Texture, structure, and catalytic performance in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol / Z. Huang, F. Cui, J. Xue, J. Zuo, J. Chen, C. Xia // *Catal. Today*. – **2012**. – V. 183. – Issue 1. – P. 42-51.
212. Bienholz, A. Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: Correlation between the copper surface area and the catalyst's activity / A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus // *Appl. Catal., A*. – **2011**. – V. 391. – Issue 1-2. – P. 153-155.
213. Xia, S. Hydrogenolysis of glycerol on bimetallic Pd-Cu/solid-base catalysts prepared via layered double hydroxides precursors / S. Xia, Z. Yuan, L. Wang, P. Chen, Z. Hou // *Appl. Catal., A*. – **2011**. – V. 403. – Issue 1-2. – P. 173-182.
214. van Ryneveld, E. Direct Hydrogenolysis of Highly Concentrated Glycerol Solutions Over Supported Ru, Pd and Pt Catalyst Systems / E. van Ryneveld, A. S. Mahomed, P. S. van Heerden, H. B. Friedrich // *Catal. Lett.* – **2011**. – V. 141. – Issue 7. – P. 958-967.
215. Vasiliadou, E. S Parameters affecting the formation of 1,2-propanediol from glycerol over Ru/SiO₂ catalyst / E. S Vasiliadou, A. A. Lemonidou // *Org. Process Res. Dev.* – **2011**. – V. 15. – Issue 4. – P. 925-931.
216. Vasiliadou, E. S. Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis-Effect of support and metal precursor / E. S. Vasiliadou, E. Heracleous, I. A. Vasalos, A. A. Lemonidou // *Appl. Catal., B*. – **2009**. – V. 92. – Issue 1-2. – P. 90-99.
217. Raju, G. Hydrogenolysis of bioglycerol to 1,2-propanediol over Ru/CeO₂ catalysts: influence of CeO₂ characteristics on catalytic performance / G. Raju, D. Devaiah, P. S. Reddy, K. N. Rao, B. M. Reddy // *Appl. Petrochem. Res.* – **2014**. – V. 4. – Issue 3. – P. 297-304.

218. Feng, J. Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature / J. Feng, H. Fu, J. Wang, R. Li, H. Chen, X. Li // *Catal. Commun.* – **2008**. – V. 9. – Issue 6. – P. 1458-1464.
219. Miyazawa, T. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism / T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige. // *J. Catal.* – **2006**. – V. 240. – Issue 2. – P. 213-221.
220. Roy, D. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition / D. Roy, B. S. Raghunath, V. Chaudhari // *Catal. Today*. – **2010**. – V. 156. – Issue 1-2. – P. 31-37.
221. Ma, L. Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediols Over Highly Active Ru–Re Bimetallic Catalysts / L. Ma, D. He // *Top. Catal.* – **2009**. – V. 52. – Issue 6-7. – P. 834-844.
222. Ma, L. Promoting effect of rhenium on catalytic performance of Ru catalysts in hydrogenolysis of glycerol to propanediol / L. Ma, D. He, Z. Li // *Catal. Commun.* – **2008**. – V. 9. – Issue 15. – P. 2489-2495.
223. Kusunoki, Y. Highly active metal–acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions / Y. Kusunoki, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige // *Catal. Commun.* – **2005**. – V. 6. – Issue 10. – P. 645-649.
224. Sinfelt, J. H. Bimetallic catalysts: Discoveries, concepts and applications // John Wiley and Sons. – New York. – **1983**. – 164 p.
225. Tiruvalam, R. C. Aberration corrected analytical electron microscopy studies of sol-immobilized Au + Pd, Au{Pd} and Pd{Au} catalysts used for benzyl alcohol oxidation and hydrogen peroxide production / R. C. Tiruvalam, J. C. Pritchard, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, J. K. Edwards, A. F. Carley, G. J. Hutchings, C. J. Kiley // *Faraday Discuss.* – **2011**. – V. 152. – P. 63-86.
226. Ferrer, D. Three-Layer Core/Shell Structure in Au-Pd Bimetallic Nanoparticles / D. Ferrer, A. Torres-Castro, X. Gao, S. Sepúlveda-Guzmán, U. Ortiz-Méndez, M. José-Yacamán // *Nano Lett.* – **2007**. – V. 7. – Issue 6. – P. 1701-1705.
227. Marx, S. Surface Properties of Supported, Colloid-Derived Gold/Palladium Mono- and Bimetallic Nanoparticles / S. Marx, F. Krumeich, A. Baiker // *J. Phys. Chem. C.* – **2011**. – V. 115. – Issue 16. – P. 8195-8205.
228. Catalyst preparation: Science and Engineering/ edited by John R. Regalbuto, Taylor and Francis Group, LLC. – **2007**. – P. 163-209
229. Bond, G. C. Catalysis by gold. Catalytic Science, Series vol. 6 / G. C. Bond, C. Louis, D. T. // Thompson, Imperial College Press. – London. – **2006**. – P. 106-107.

230. Micheaud-Especel, C. Study of Supported Bimetallic Pd-Pt Catalysts. Characterization and Catalytic Activity for Toluene Hydrogenation / C. Micheaud-Especel, D. Bazin, M. Guérin, P. Marécot, J. Barbier // *React. Kinet. Catal. Lett.* – **2000**. – V. 69. – Issue 2. – P. 209-216.
231. Budroni, G. Selective deposition of palladium onto supported nickel – bimetallic catalysts for the hydrogenation of crotonaldehyde / G. Budroni, S. A. Kondrat, S. H. Taylor, D. J. Morgan, A. F. Carley, P. B. Williams, G. J. Hutchings // *Catal. Sci. Technol.* – **2013**. – V. 3. – Issue 10. – P. 2746-2754.
232. J. Barbier, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany. – **1997**. – pp.257–264.
233. Montassier, C. Preparation and characterization of copper based bimetallic catalysts / C. Montassier, J. C. Ménézo, J. Naja, J. Barbier, J. M. Dominguez, P. Sarrazinc, B. Didillon // *J. Mol. Catal.* – **1994**. – V. 91 – Issue 1. – P. 107-117.
234. Bonarowska, M. Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12) over Pd-Au/C catalysts / M. Bonarowska, B. Burda, W. Juszczak, J. Pielaszek, Z. Kowalczyk, Z. Karpiński // *Appl. Catal., B.* – **2001**. – V. 35. – Issue 1. – P. 13-20
235. Barbier, J. Preparation of platinum-gold bimetallic catalysts by redox reactions / J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J. P. Boitiaux, B. Didillon, J. M. Dominguez, I. Schifter, G. Espinosa // *Appl. Catal., A.* – **1994**. – V. 116. – Issue 1-2. – P. 179-186.
236. Rebelli, J. Preparation and characterization of silica-supported, group IB–Pd bimetallic catalysts prepared by electroless deposition methods / J. Rebelli, A. A. Rodriguez, S. Ma, C. T. Williams, J. R. Monnier // *Catal. Today.* – **2011**. – V. 160. – Issue 1. – P. 170-178.
237. Kirichenko, O. A. Thermal analysis of ammonium trioxalatometallate complexes supported on titania and reducibility of their decomposition products / O. A. Kirichenko, V. D. Nissenbaum, G. I. Kapustin, L. M. Kustov // *Thermochim. Acta.* – **2009**. – V. 494. – Issue 1-2. – P. 35-39.
238. Kirichenko, O. A. Effect of coprecipitation conditions on the surface area, phase composition, and reducibility of CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ materials for automotive three-way catalysts / O. A. Kirichenko, G. W. Graham, W. Chun, R. W. McCabe // *Preparation of Catalysts VII. Stud. Surf. Sci. Catal.* – **1998**. – V. 118. – P. 411-420.
239. Fuentes, R. O. Synthesis of nanocrystalline CeO₂-ZrO₂ solid solutions by a citrate complexation route: a thermochemical and structural study / R. O. Fuentes, R. T. Baker // *J. Phys. Chem. C.* – **2009**. – V. 113. – Issue 3. – P. 914-924.
240. Zanella, R. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea / R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis // *Appl. Catal., A.* – **2005**. – V. 291. – Issue 1-2. – P. 62-72.

241. С. И. Гинзбург, К. А. Кладышевская. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М.: Наука, 1965, 310 С. С.-153.
242. Hugon, A. Advances in the preparation of supported gold catalysts: Mechanism of deposition, simplification of the procedures and relevance of the elimination of chlorine / A. Hugon, N. El Koll, C. Louis // *J. Catal.* – **2010**. – V. 274. – Issue 2. – P. 239-250.
243. Семиколенов В.А. Приготовление катализаторов Pd/C // *Кинетика и катализ*. 2000. 41. № 2. С. 285-296.
244. Клячко-Гурвич, А. Л. Упрощенный метод определения удельной поверхности по адсорбции воздуха // *Изв. акад. наук.* – **1961**. – № 10 – С. 1884-1886.
245. Качала, В. В. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии / В. В. Качала, Л. Л. Хемчян, А. С. Кашин, Н. В. Орлов, А. А. Грачев, С. С. Залесский, В. П. Анаников // *Усп. химии.* – **2013**. – Т. 82. – № 7. – С. 648-685. [*Russ. Chem. Rev.* – **2013**. – V. 82. – Issue 7. – P. 648 – 685]
246. Klementiev, K.V. *VIPER for Windows (Visual Processing in EXAFS Researches)*, freeware, www.cell.es/Beamlines/CLAESS/software/viper.html ;K. V. Klementev, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, 34, 209-217.
247. Borovski, M. Local Structure of Ion-Bombarded α -SiC Analyzed by EXAFS / M. Borovski, W. Borse, J. Conrad // *J. Phys. IV France.* – **1997**. – V. 7. – Number C2. – 711-712.
248. Determination of specific surface area of powders. Part 4: Recommendations for methods of determination of metal surface area using gas adsorption techniques. British Standard. BS 4359-4: 1995
249. Liu, M. Improved WATERGATE Pulse Sequences for Solvent Suppression in NMR Spectroscopy / M. Liu, X. Mao, C. He, H. Huang, J. K. Nicholson, J. C. Lindon // *J. Magn. Reson.* – **1998**. – V. 132. – Issue 1. – P. 125-129.
250. Zheng, G. Solvent signal suppression in NMR / G. Zheng, W. S. Price // *Prog. Nucl. Mag. Reson. Spectr.* – **2010**. – V. 56. – Issue 3. – P. 267-288.
251. Piotto, M. Gradient-tailored excitation for single-quantum NMR spectroscopy of aqueous solutions / M. Piotto, V. Saudek, V. Sklenář // *J. Biomol. NMR.* – **1992**. – V. 2. – Issue 6. – P. 661-665.
252. Shimokawabe, M. Temperature Programmed Reduction of Copper–Silica Catalysts Prepared by Ion Exchange Method / M. Shimokawabe, N. Takezawa, H. Kobayashi // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **1983**. – V. 56. – Issue 5. – P. 1337-1340.
253. An, D. Copper grafted on SBA-15 as efficient catalyst for the selective oxidation of methane by oxygen / D. An, Q. Zhang, Y. Wang // *Catal. Today.* – **2010**. – V. 157. – Issue 1-4. – P. 143–148.

254. Yashnik, S. A. Regulation of the copper-oxide cluster structure and DeNO_x activity of Cu-ZSM-5 catalysts by variation of OH/Cu²⁺ / S. A. Yashnik, A. V. Salnikov, N. T. Vasenin, V. F. Anufrienko, Z. R. Ismagilov // *Catal. Today*. – **2012**. – V. 197. – Issue 1. – P. 214-227.
255. Алтынников, А. А. Упорядочение ионов Cu(II) в нанесенных медь-титановых оксидных катализаторах / А. А. Алтынников, Л. Т. Цикоза, В. Ф. Ануфриенко // *Журнал структурной химии*. – **2006**. – Том 47. – № 6. – С. 1170-1178.
256. Juszczak, W. Transformation of Pd/SiO₂ into palladium silicide during reduction at 450 and 500 °C / W. Juszczak, Z. Karpiński, D. Łomot, J. Pielaszek // *J. Catal.* – **2003**. – V. 220. – Issue 2. – P. 299-308.
257. Wang, D. Silicide formation on a Pt/SiO₂ model catalyst studied by TEM, EELS, and EDXS / D. Wang, S. Penner, D. S. Su, G. Rupprechter, K. Hayek, R. Shlöggl // *J. Catal.* – **2003**. – V. 219. – Issue 2. – P. 434-441.
258. van den Oetelaar, L. C. A. Surface Science Study of Model Catalysts. 2. Metal–Support Interactions in Cu/SiO₂ Model Catalysts / L. C. A. van den Oetelaar, A. Partridge, S. L. G. Toussaint, C. F. J. Flipse, H. H. Brongersma A // *J. Phys. Chem. B*. – **1998**. – V. 102. – Issue 47. – P. 9541-9549.
259. Delannoy, L. Selective hydrogenation of butadiene over TiO₂ supported copper, gold and gold–copper catalysts prepared by deposition–precipitation / L. Delannoy, G. Thrimurthulu, P. S. Reddy, C. Méthivier, J. Nelayah, B. M. Reddy, C. Ricolleau, C. Louis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2014**. – V. 16. – Issue 48. – P. 26514-26527.
260. López, N. Electronic Effects in the Activation of Supported Metal Clusters: Density Functional Theory Study of H₂ Dissociation on Cu/SiO₂ / N. López, F. Illas, G. Pacchioni // *J. Phys. Chem. B*. – **1999**. – V. 103. – Issue 40. – P. 8552-8557.
261. Yatsu, T. Synthesis and decomposition of formate on a Cu/SiO₂ catalyst: Comparison to Cu(111) / T. Yatsu, H. Nishimura, T. Fujitani, J. Nakamura // *J. Catal.* – **2000**. – V. 191. – Issue 2. – P. 423-429.
262. A. Stiles, Catalyst Support and Supported Catalysts, *Chimia*, Moscow, 1991, pp.181–192 (in Russia)
263. Llorca, J. Propene epoxidation over TiO₂-supported Au-Cu alloy catalysts prepared from thiol-capped nanoparticles / J. Llorca, M. Domínguez, C. Ledesma, R. J. Chimentão, F. Medina, J. Sueiras, I. Angurell, M. Seco, O. Rossell // *J. Catal.* – **2008**. – V. 258. – Issue 1. – P. 187-198.
264. Sra, A. K. Synthesis of Atomically Ordered AuCu and AuCu₃ Nanocrystals from Bimetallic Nanoparticle Precursors / A. K. Sra, R. E. Schaak // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004**. – V. 126. – Issue 21. – P. 6667-6672.

265. H. Okamoto, T. B. Massalski, D. J. Chakrabarti, "Au-Cu (Gold-Copper)" in "Phase diagrams of binary copper alloys", P.R. Subramanian, D. J. Chakrabarti and D.E. Laughlin (Eds). ASM International: Materials Park, OH, 1994. 54-73
266. Candy, J.-P. Hydrogen adsorption on platinum catalysts. Quantitative determination of the various species population / J.-P. Candy, P. Fouilloux, A. J. Renouprez // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – **1980.** – V. 76. – Issue 0. – P. 616-629.
267. Manchester, F. D. The H-Pd (hydrogen-palladium) System / F. D. Manchester, A. San-Martin, J. M. Pitre // *J. Phase Equilib.* – **1994.** – V. 15. – Issue 1. – P. 62-83.
268. Grochala, W. Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen / W. Grochala, P. P. Edwards // *Chem. Rev.* – **2004.** – V. 104. – Issue 3. – P. 1283-1316.
269. Полуобяров, В. А. Электронное состояние восстановленных TiO_2 и Pd/ TiO_2 катализаторов по данным ЭПР / В. А. Полуобяров, Г. А. Дергалева, В. Ф. Ануфриенко, С. Н. Павлова, В. А. Сазонов, В. В. Поповский, Г. А. Зенковец // *Кинетика и катализ.* – **1989.** – Т. 30. – № 3. – С. 700-707.
270. Pinna, F. Pd-SiO₂ catalysts. stability of β -PdH_x as a function of Pd dispersion / F. Pinna, M. Signoretto, G. Strukul, S. Polizzi, N. Pernicone // *React. Kinet. Catal. Lett.* – **1997.** – V. 60. – Issue 1. – P. 9-13.
271. Yudanov, I. V. CO Adsorption on Pd Nanoparticles: Density Functional and Vibrational Spectroscopy Studies / I. V. Yudanov, R. Sahnoun, K. M Neyman, N. Rosch, J. Hoffmann, S. Schauer mann, V. Johánek, H. Unterhalt, G. Rupprechter, J. Libuda, H.-J. Freund // *J. Phys. Chem. B* – **2003.** – V. 107. – Issue 1. – P. 255-264.
272. Bradshaw, A. M. The chemisorption of carbon monoxide on palladium single crystal surfaces: IR spectroscopic evidence for localised site adsorption / A. M. Bradshaw, F. M. Hoffmann. / *Surf. Sci.* – **1978.** – V. 72. – Issue 3. – P. 513-535.
273. Carrettin, S. Stabilization of Au(III) on heterogeneous catalysts and their catalytic similarities with homogeneous Au(III) metal organic complexes / S. Carrettin, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez. // *Appl. Catal., A.* – **2005.** – V. 291. – Issue 1-2. – P. 247-252.
274. Mihaylov, M. Redox Behavior of Gold Species in Zeolite NaY: Characterization by Infrared Spectroscopy of Adsorbed CO / M. Mihaylov, B. C. Gates, J. C. Fierro-Gonzalez, K. Hadjiivanov, H. J. Knözinger // *J. Phys. Chem. C.* – **2007.** – V. 111. – Issue 6. – P. 2548-2556.
275. Shelimov, B. Application of NMR to Interfacial Coordination Chemistry: A ¹⁹⁵Pt NMR Study of the Interaction of Hexachloroplatinic Acid Aqueous Solutions with Alumina / B. Shelimov, J.-F. Lambert, M. Che, B. Didillon // *J. Am. Chem. Soc.* – **1999.** – V. 121. – Issue 3. – P. 545-556.

276. Kosmulski, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach / *J. Colloid Interface Sci.* – **2009**. – V. 337. – Issue 2. – P. 439-448.
277. Kruse, N. XPS characterization of Au/TiO₂ catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects / N. Kruse, S. Chenakin. // *Appl. Catal., A.* – **2011**. – V. 391. – Issue 1-2. – P. 367-376.
278. Jiang, Z. Direct XPS evidence for charge transfer from a reduced rutile TiO₂ (110) surface to Au clusters / Z. Jiang, W. Zhang, L. Jin, X. Yang, F. Xu, J. Zhu, W. Huang // *J. Phys. Chem. C.* – **2007**. – V. 111. – Issue 33. – P. 12434-12439.
279. Arrii, S. Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution / S. Arrii, F. Morfin, A. J. Renouprez, J. L. Rousset // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004**. – V. 126. – Issue 4. – P. 1199-1205.
280. Vijay, A. Adsorption of gold on stoichiometric and reduced rutile TiO₂ (110) surfaces / A. Vijay, G. Mills, H. Metiu // *J. Chem. Phys.* – **2003**. – V. 118. – Issue 14. – P. 6536-6551.
281. Fröschl, T. High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis / T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak, G. Kučerová, M. Pfanzelt, C. K. Weiss, R. J. Behm, N. Hüsing, U. Kaiser, K. Landfester, M. Wohlfahrt-Mehrens / *Chem. Soc. Rev.* – **2012**. – V. 41. – Issue 15. – P. 5313-5360.
282. La Parola, V. Structure control of silica-supported mono and bimetallic Au–Pt catalysts via mercapto capping synthesis / V. La Parola, M. Kantcheva, M. Milanova, A. M. Venezia // *J. Catal.* – **2013**. – V. 298. – P. 170-178.
283. Yan, S. Methanol electrooxidation on carbon supported Au core–Pt shell nanoparticles synthesized by an epitaxial growth method / S. Yan, S. Zhang // *Int. J. Hydrogen Energy.* – **2012**. – V. 37. – Issue 12. – P. 9636-9644.
284. Chandler, B. D. DRIFTS studies of carbon monoxide coverage on highly dispersed bimetallic Pt–Cu and Pt–Au catalysts / B. D. Chandler, L. H. Pignolet // *Catal. Today.* – **2001**. – V. 65. – Issue 1. – P. 39-50.
285. Hadjiivanov, K. I. IR study of CO and H₂O coadsorption on Ptⁿ⁺/TiO₂ and Pt/TiO₂ samples // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – V. 94. – Issue 13. – P. 1901-1904.
286. Hadjiivanov, K. I. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule / K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov // *Adv. Catal.* – **2002**. – V. 47. – P. 307-511.
287. Bollinger, M. A. A kinetic and DRIFTS study of low-temperature carbon monoxide oxidation over Au–TiO₂ catalysts / M. A. Bollinger, M. A. Vannice // *Appl. Catal., B.* – **1996**. – V. 8. – Issue 4. P. 417-443.
288. Chen, M. S. On the Origin of the Unique Properties of Supported Au Nanoparticles / M. S. Chen, Y. Cai, Z. Yan, D. W. Goodman // *J. Am. Chem. Soc.* – **2006**. – V. 128. – Issue 19. – P. 6341-6346.

289. Pawelec, B. Factors influencing selectivity in naphthalene hydrogenation over Au- and Pt–Au-supported catalysts / B. Pawelec, A. M. Venezia, V. La Parola, S. Thomas, J. L. G. Fierro // *Appl. Catal., A.* – **2005**. – V. 283. – Issue 1-2. – P. 165-175.
290. Lemire, C. CO adsorption on oxide supported gold: from small clusters to monolayer islands and three-dimensional nanoparticles / C. Lemire, R. Meyer, Sh. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund. // *Surface Science.* – **2004**. – V. 552. – Issue 1-3. – P. 27-34.
291. Damyanova, S. Study of the surface and redox properties of ceria–zirconia oxides / S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M. V. M. Huerta, J. L. G. Fierro // *Appl. Catal., A.* – **2008**. – V. 337. – Issue 1. – P. 86-96.
292. Fuentes, R. O. Synthesis of Nanocrystalline CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions by a Citrate Complexion Route: A Thermochemical and Structural Study / R. O. Fuentes, R. T. Baker // *J. Phys. Chem. C.* – **2009**. – V. 113. – Issue 3. – P. 914-924.
293. Zhang, Z.-F. Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol over Ce_xZr_{1-x}O₂ and [EMIM]Br/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ / Z.-F. Zhang, Z.-W. Liu, J. Lu, Z.-T. Liu // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2011**. – V. 50. – Issue 4. – P. 1981-1988.
294. Letichevsky, S. Obtaining CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions / S. Letichevsky, C. A. Tellez, R. R. de Avillez, M. I. P. da Silva, M. A. Fraga, L. G. Appel // *Appl. Catal., B.* – **2005**. – V. 58. – Issue 3-4. – P. 203-210.
295. Sun, Y. Surface reactivity and bulk properties of ZrO₂. Part 2. Importance of homogeneity in stabilization of high surface area CeO₂- ZrO₂ aerogels / Y. Sun, P. A. Sermon // *J. Mater. Chem.* – **1996**. – V. 6. – Issue 6. – P. 1025-1029.
296. J.-P. Cuif, S. Deutsch, M. Marcz, H.-W. Jen, G.W. Graham, W. Chun, R.W. McCabe. High temperature stability of ceria-zirconia supported Pd model catalysts. SAE Technical Paper Series, 980668, 1997. T. Egami, W. Dmowski, R. Brezny. Characterization of the local structure of CeO₂/ZrO₂ by pulsed neutron scattering. SAE Technical Paper Series, 970461, 1997.
297. De Almeida, L. New insights on the thermal decomposition of lanthanide (III) and actinide(III) oxalates: from neodymium and cerium to plutonium / L. De Almeida, S. Grandjean, N. Vigier, F. Patisson // *Eur. J. Inorg. Chem.* – **2012**. – Issue 31. – P. 4986-4999.
298. Kakuta, N. Evaluation of oxygen storage profile on CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by periodic injections of O₂ pulse and their reduction behavior / N. Kakuta, Y. Kudo, H. Rachi, H. Ohkita, T. Mizushima // *Top. Catal.* – **2007**. – V. 42-43. – Issue 1-4. – P. 377-380.
299. Liang, H. Influence of Alkali Metals with Different Ionic Radius Doping into Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ on the Active Oxygen / H. Liang, S. Wu, Y. Hong, S. Li, Y. Chen, X. Yu, D. Ye // *Catal. Lett.* – **2014**. – V. 144. – Issue 4. – P 685-690.

300. Meng, L. Preparation of ceria-zirconia solid solution with enhanced oxygen storage capacity and redox performance / L. Meng, L. Liu, X. Zi, H. Dai, Z. Zhao, X. Wang, H. He // *Front. Environ. Sci. Eng. China.* – **2010.** – V. 4. – Issue 2. – P 164-171.
301. Prins, R. Hydrogen Spillover. Facts and Fiction // *Chem. Rev.* – **2012.** – V. 112. – Issue 5. – P. 2714-2738.
302. Jardim, E. de O. Superior performance of gold supported on doped CeO₂ catalysts for the preferential CO oxidation (PROX) / E. de O. Jardim, S. Rico-Francés, F. Coloma, E. V. Ramos-Fernández, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano // *Appl. Catal., A.* – **2014.** – V. 487. – P. 119–129.
303. Wei, Y. One-pot synthesis of core-shell Au@CeO_{2-δ} nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous ZrO₂ with enhanced catalytic activity and stability for soot combustion / Y. Wei, Z. Zhao, X. Yu, B. Jin, J. Liu, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, S. Ma. // *Catal. Sci. Technol.* – **2013.** – V. 3. – Issue 11. – P. 2958–2970.
304. Fu, Q. Nanostructured Au–CeO₂ catalysts for low-temperature water–gas shift / Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos // *Catal. Lett.* – **2001.** – V. 77. – Issue 1–3. – P. 87-95.
305. Radnik, J. On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis / J. Radnik, C. Mohr, P. Claus // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2003.** – V. 5. – Issue 1. – P. 172-177.
306. T. B. Massalski, (Ed.), Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, ASM International, Metals Park, Ohio, 1990.
307. Gašior, M. Oxidation of CO and C₃ hydrocarbons on gold dispersed on oxide supports / M. Gašior, B. Grzybowska, K. Samson, M. Ruszel, J. Haber // *Catal. Today.* – 2004. – V. 91–92. P. – 131-135.
308. Abad, A. Supported gold nanoparticles for aerobic, solventless oxidation of allylic alcohols / A. Abad, A. Corma, H. García // *Pure Appl. Chem.* – **2007.** – V. 79. – Issue 11. – P. 1847-1854.
309. March, J. «Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structures» J. Wiley, New York: 1992. ISBN 0-471-58148-8. Sowin, T. J.; Melcher, L. M. «Acetaldehyde» in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (Ed: L. Paquette) 2004, J. Wiley & Sons, New York. DOI:10.1002/047084289
310. Zheng, N. F. A General Synthetic Strategy for Oxide-Supported Metal Nanoparticle Catalysts / N. F. Zheng, G. D. Stucky // *J. Am. Chem. Soc.* – **2006.** – V. 128. – Issue 44. – P. 14278-14279.
311. Hutchings, G. J. Supported gold and gold palladium catalysts for selective chemical synthesis // *Catal. Today.* – 2008. – V. 138. – Issue 1-2. – P. 9-14.
312. Hutchings, G. J. Nanocrystalline gold and gold–palladium alloy oxidation catalysts: a personal reflection on the nature of the active sites // *Dalton Trans.* – **2008.** – Issue 41. – P. 5523-5536.

313. Marx, S. Beneficial Interaction of Gold and Palladium in Bimetallic Catalysts for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol / S. Marx, A. Baiker // *J. Phys. Chem. C.* – **2009.** – V. 113. – Issue 15. – P. 6191-6201.
314. Villa, A. Au–Pd/AC as catalysts for alcohol oxidation: Effect of reaction parameters on catalytic activity and selectivity / A. Villa, N. Janjic, P. Spontoni, D. Wang, D. S. Su, L. Prati // *Appl. Catal., A.* – **2009.** – V. 364. – Issue 1-2. – P. 221-228.
315. Mimura, N. Liquid phase oxidation of glycerol in batch and flow-type reactors with oxygen over Au–Pd nanoparticles stabilized in anion-exchange resin / N. Mimura, N. Hiyoshi, T. Fujitani, F. Dumeignil // *RSC Adv.* – **2014.** – V. 4. – Issue 63. – P. 33416-33423.
316. Caporaso, M. Pd/C-catalyzed aerobic oxidative esterification of alcohols and aldehydes: a highly efficient microwave-assisted green protocol / M. Caporaso, G. Cravotto, S. Georgakopoulos, G. Heropoulos, K. Martina, S. Tagliapietra // *Beilstein J. Org. Chem.* – **2014.** – V. 10. – P. 1454-1461.
317. Liu, C. Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidative Direct Esterification of Alcohols / C. Liu, J. Wang, L. Meng, Y. Deng, Y. Li, A. Lei // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2011.** – V. 50. – Issue 22. – P. 5144-5148.
318. Gowrisankar, S. General and Selective Palladium-Catalyzed Oxidative Esterification of Alcohols / S. Gowrisankar, H. Neumann, M. Beller // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2011.** – V. 50. – Issue 22. – P. 5139-5143.
319. Nielsen, I. S. Direct aerobic oxidation of primary alcohols to methyl esters catalyzed by a heterogeneous gold catalyst / I. S. Nielsen, E. Taarning, K. Egeblad, R. Madsen, C. H. Christensen // *Catal. Lett.* – **2007.** – V. 116. – Issue 1-2. – P. 35-40.
320. Su, F.-Z. Gold Supported on Nanocrystalline β -Ga₂O₃ as a Versatile Bifunctional Catalyst for Facile Oxidative Transformation of Alcohols, Aldehydes, and Acetals into Esters / F.-Z. Su, J. Ni, H. Sun, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fa // *Chem. Eur. J.* – **2008.** – V. 14. – Issue 24. – P. 7131-7135.
321. Yasukawa, T. Rate-Acceleration in Gold Nanocluster-Catalyzed Aerobic Oxidative Esterification Using 1,2- and 1,3-Diols and Their Derivatives / T. Yasukawa, H. Miyamura, S. Kobayashi // *Chem. Asian. J.* – **2011.** – V. 6. – Issue 2. – P. 621-627.
322. Suzuki, K. Aerobic Oxidative Esterification of Aldehydes with Alcohols by Gold–Nickel Oxide Nanoparticle Catalysts with a Core–Shell Structure / K. Suzuki, T. Yamaguchi, K. Matsushita, C. Iitsuka, J. Miura, T. Akaogi, H. Ishida // *ACS Catal.* – **2013.** – V. 3. – Issue 8. – P. 1845-1849.
323. Kaizuka, K. Remarkable Effect of Bimetallic Nanocluster Catalysts for Aerobic Oxidation of Alcohols: Combining Metals Changes the Activities and the Reaction Pathways to Aldehydes/Carboxylic Acids or Esters / K. Kaizuka, H. Miyamura, S. Kobayashi // *J. Am. Chem. Soc.* – **2010.** – V. 132. – Issue 43. – P. 15096-15098.

324. Xu, B. Achieving Optimum Selectivity in Oxygen Assisted Alcohol Cross-Coupling on Gold / B. Xu, R. J. Madix, C. M. Friend // *J. Am. Chem. Soc.* – **2010**. – V. 132. – Issue 46. – P. 16571-16580.
325. Kosuda, K. M. Oxygen-Mediated Coupling of Alcohols over Nanoporous Gold Catalysts at Ambient Pressures / K. M. Kosuda, A. Wittstock, C. M. Friend, M. Bäumer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2012**. – V. 51. – Issue 7. – P. 1698-1701.
326. Liu, X. Surface-Mediated Self-Coupling of Ethanol on Gold / X. Liu, B. Xu, J. Haubrich, R. J. Madix, C. M. Friend // *J. Am. Chem. Soc.* – **2009**. – V. 131. – Issue 16. – P. 5757-5759.
327. Alonso, C. Study of the electrooxidation of 1,2-propanediol on an Au electrode in basic medium / C. Alonso, J. Gonzalez-Velasco // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – **1988**. – V. 248. – P. 193-208.
328. Aue, W. P. Homonuclear broadband decoupling and two-dimensional *J*-resolved NMR spectroscopy / W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst // *J. Chem. Phys.* – **1976**. – V. 64. – P. 2229-2246.
329. Wu, D. An improved diffusion-ordered spectroscopy experiment incorporating bipolar-gradient pulses / D. Wu, A. Chen, C. S. Johnson // *J. Magn. Reson., Ser. A* – **1995**. – V. 115. – Issue 2. – P. 260-264.
330. Kay E., L. Pure Absorption Gradient Enhanced Heteronuclear Single Quantum Correlation Spectroscopy with Improved Sensitivity / L. Kay E., P. Keifer, T. Saarinen // *J. Am. Chem. Soc.* – **1992**. – V. 114. – Issue 26. – P. 10663-10665.
331. Schleucher, J. A general enhancement scheme in heteronuclear multidimensional NMR employing pulsed field gradients / J. Schleucher, M. Schwendinger, M. Sattler, P. Schmidt, O. Schedletsky, S. J. Glaser, O. W. Sorensen, C. Griesinger // *J. Biomol. NMR.* – **1994**. – V. 4. – Issue 2. – P. 301-306.
332. Bax, A. ¹H and ¹³C Assignments from Sensitivity-Enhanced Detection of Heteronuclear Multiple-Bond Connectivity by 2D Multiple Quantum NMR / A. Bax, M. F. Summers // *J. Am. Chem. Soc.* – **1986**. – V. 108. – Issue 8. – P. 2093-2094.
333. Denkwitz, Y. Stability and deactivation of unconditioned Au/TiO₂ catalysts during CO oxidation in a near-stoichiometric and O₂-rich reaction atmosphere / Y. Denkwitz, Z. Zhao, U. Hörmann, U. Kaiser, V. Plzak, R. J. Behm // *J. Catal.* – **2007**. – V. 251. – Issue 2. – P. 363-373.
334. Deng, W. On the Issue of the Deactivation of Au–Ceria and Pt–Ceria Water–Gas Shift Catalysts in Practical Fuel-Cell Applications / W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2006**. – V. 45. – Issue 14. – P. 2285–2289.
335. Haruta, M. Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications // *Gold Bull.* – **2004**. – V. 37. – Issue 1-2. – P. 27-36.

336. Fernández, E. M. Theoretical study of O₂ and CO adsorption on Au_n clusters (n = 5–10) / E. M. Fernández, P. Ordejón, L. C. Balbás // *Chem. Phys. Lett.* – **2005**. – V. 408. – Issue 4–6. – P. 252-257.
337. Hutchings, G. J. Nanocrystalline gold and gold palladium alloy catalysts for chemical synthesis // *Chem. Commun.* – **2008**. – Issue 10. – P. 1148-1164.
338. Menegazzo, F. H₂O₂ direct synthesis under mild conditions on Pd–Au samples: Effect of the morphology and of the composition of the metallic phase / F. Menegazzo, M. Manzoli, M. Signoretto, F. Pinna, G. Strukul // *Catal. Today.* – **2015**. – In press. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.01.015
339. Ab Rahim, M. H. Oxidation of Methane to Methanol with Hydrogen Peroxide Using Supported Gold–Palladium Alloy Nanoparticles / M. H. Ab Rahim, M. M. Forde, R. L. Jenkins, C. Hammond, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanches, A. F. Carley, S. H. Taylor, D. J. Willock, D. M. Murphy, G. J. Hutchings // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2013**. – V. 52. – Issue 4. – P. 1280-1284.
340. Edwards, J. K. The Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide Using Platinum-Promoted Gold–Palladium Catalysts / J. K. Edwards, J. Pritchard, L. Lu, M. Piccinini, G. Shaw, A. F. Carley, D. J. Morgan, C. J. Kiely, G. J. Hutchings // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2014**. – V. 53. – Issue 9. – P. 2381-2384.
341. Li, B. Carbon Nanotube-Supported RuFe Bimetallic Nanoparticles as Efficient and Robust Catalysts for Aqueous-Phase Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Glycols / B. Li, J. Wang, Y. Yuan, H. Ariga, S. Takakusagi, K. Asakura // *ACS Catal.* – **2011**. – V. 1. – Issue 11. – P. 1521-1528.
342. Balaraju, M. Surface and structural properties of titania-supported Ru catalysts for hydrogenolysis of glycerol / M. Balaraju, V. Rekha, B. L. A. Prabhavathi Devi, R. B. N. Prasad, P. S. Sai Prasad, N. Lingaiah. / *Appl. Catal., A.* – **2010**. – V. 384. – Issue 1-2. – P. 107-114.