УДК 544.47

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНОЛА В ЛИНЕЙНЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ СПИРТЫ НА ЗОЛОТО-, НИКЕЛЬ- И ЗОЛОТО-НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2016 г. А. В. Чистяков^{1, 2, *}, П. А. Жарова¹, М. В. Цодиков^{1, 2}, С. А. Николаев³, И. Н. Кротова³, Д. И. Эзжеленко³

¹ФГБОУВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Воробьевы горы, 1, Москва, 119991, Россия ²ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991, Россия ³ФГБОУВО Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,

ФТБОУБО Госсийский сосубиретостой униберситет торти и сази им. 11.т. Тубкини, Ленинский просп., 65, Москва, 119991, Россия *E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 29.12.2015 г.

Изучены основные закономерности прямого превращения этанола в линейные первичные спирты $C_nH_{2n+1}OH$ (n = 4, 6, 8) в присутствии оригинальных моно- и биметаллических катализаторов Au/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ и Au–Ni/Al₂O₃. Установлено, что в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние этанола, скорость и селективность реакции в присутствии Au–Ni/Al₂O₃ резко возрастает. Выход целевых продуктов на биметаллическом катализаторе в 2–3 раза выше того, который достигается на монометаллических аналогах. Обсуждены различия в каталитическом поведении Au-, Ni- и Au–Ni-систем с учетом особенностей их структуры и механизма реакции.

Ключевые слова: золото, никель, синергизм, бутанол, гексанол, этанол, катализ **DOI:** 10.7868/S0453881116060058

Применение биомассы для получения углеводородов давно привлекает внимание ученых [1, 2] ввиду актуальности проблемы поиска альтернативы нефти как основы для производства энергоносителей [1]. Наиболее детально изучено получение из биомассы биоэтанола, который применяют в основном в качестве добавки к моторному топливу. За последние 10 лет арсенал химической технологии пополнился новыми реакциями превращения этанола в различные органические соединения [1-4]. Одним из перспективных процессов является каталитическая реакция, приводящая к формированию высших спиртов путем конденсации углеводородного скелета этанола [1-5]. Однако основные исследования проводятся в области гомогенного катализа, что затрудняет промышленную реализацию этого способа в силу очевидной сложности выделения и регенерации каталитических систем.

Осажденные на твердых носителях каталитически активные наночастицы металлов (**HY**) органично сочетают в себе достоинства гомогенного и гетерогенного катализа: они обладают большой удельной поверхностью и при этом легко отделяются от реагентов и продуктов превращений [6, 7]. Ярким примером высокоактивных катализаторов типа **HY**/носитель являются системы, содержащие наночастицы золота, осажденные на оксидах титана, циркония или алюминия [7, 8]. Основной причиной высокой активности таких систем является размерный эффект. НЧ золота оптимального размера служат эффективными катализаторами самых различных реакций, включая окисление СО [8, 9], гидрирование [10, 11], изомеризацию [12, 13], гидродехлорирование [14, 15] и функционализацию углеводородов [16, 17].

В области гетерогенного катализа в последнее время большое внимание уделяют разработке систем, содержащих биметаллические наноразмерные активные компоненты на различных носителях (см. обзор [7]). В значительном числе работ показано, что модифицирование частиц благородных металлов, в том числе золота, другим металлом приводит к неаддитивному возрастанию активности или существенному повышению селективности катализатора в различных реакциях. Столь необычные эффекты вызваны взаимодействием между активными компонентами, которое приводит к образованию наноразмерных сплавов различного типа и изменению электронного состояния основного металлического компонента. Строение активных компонентов зависит от условий синтеза катализатора и природы предшественников его активной составляющей [7]. Исследование такого подхода создает фундаментальные основы для направленного формирования высокоэффективных катализаторов.

В недавних публикациях сообщалось, что легирование НЧ золота добавками никеля способствует росту селективности и стабильности НЧ золота в каталитических процессах превращения глицерина в синтез-газ [18], парциального гидрирования алкенов [19] и паровой конверсии СО для получения синтез-газа [20]. Повышение активности биметаллических центров обусловлено особенностями их структурной организации и электронного строения. Использование Аu—Ni-наночастиц в новых каталитических процессах превращения углеводородов представляется весьма перспективным направлением.

В настоящей работе приведены результаты исследования основных закономерностей каталитического действия моно- и биметаллических частиц Au, Ni и Au–Ni, осажденных на носитель (γ -оксид алюминия), в реакциях превращения этанола в линейные первичные спирты $C_nH_{2n+1}OH$ (n = 4, 6, 8) как в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние этанола, так и в обычных субкритических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор Ni/Al₂O₃ с содержанием никеля 0.06 мас. % готовили пропиткой носителя по влагоемкости [21]. Для этого рассчитанное количество Ni(NO₃)₂ · 6H₂O ("Sigma-Aldrich", 98%) растворяли в воде, полученный раствор по каплям добавляли к прокаленному при 400°C в течение 3 ч Al₂O₃ (AO "Ангарский завод катализаторов и органического синтеза", удельная поверхность 160 м²/г, размер гранул 0.5 мм) и сушили предшественник при 25°C в течение 24 ч, после чего прокаливали 6 ч при 400°C.

Катализатор Au/Al₂O₃ с содержанием золота 0.2 мас. % готовили методом осаждения с NaOH [22]. Рассчитанное количество HAuCl₄ ("Sigma-Aldrich", 98%) растворяли в воде, получая раствор с концентрацией 2×10^{-3} моль/л, а затем добавлением к нему 0.1 М раствора NaOH ("Реахим") доводили pH до 7.0, приливали к суспензии Al₂O₃ в воде и перемешивали при 50°C в течение 1 ч. Полученный предшественник катализатора промывали 4 л воды, сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали 3 ч при 400°C. После первого прокаливания часть Au/Al₂O₃ использовали для получения биметаллического катализатора, а оставшуюся часть прокаливали еще при 400°C в течение 3 ч.

Биметаллический катализатор Au-Ni/Al₂O₃ с содержанием Au и Ni 0.2 и 0.06 мас. % соответственно готовили пропиткой по влагоемкости. Для этого часть предшественника Au/Al₂O₃ после

первого прокаливания при 400°С пропитывали раствором нитрата никеля в воде, сушили при 25°С в течение 24 ч и снова прокаливали 3 ч при 400°С.

Каталитические испытания проводили на мультиреакторной установке автоклавного типа Parr 5000 Series ("Parr Instrument Company", США) при постоянном перемешивании. В типовом эксперименте объем катализатора составлял 5 мл (5.6 г), объем этанола – 25 мл. Газообразные продукты реакции отбирали в полном объеме в газгольдер и анализировали методом газовой хроматографии: углеводороды $C_1 - C_5$ – на хроматографе Кристалл-4000М (ООО "НФП МЕТА-ХРОМ", Россия, пламенно-ионизационный детектор (ПИД), колонка HP-PLOT), а CO, CO₂ и Н₂ – на хроматографе Кристалл-4000 (детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Качественный состав жидких органических продуктов определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборах Agilent MSD 6973 ("Agilent Technologies", США, пламенно-ионизационный детектор, колонка HP-5MS) и Automass-150 ("Delsi Nermag", Франция, пламенно-ионизационный детектор, колонка CPSil-5) при энергии ионизации 70 эВ. Для количественного определения жидких органических веществ методом газожидкостной хроматографии использовали прибор Varian 3600 ("Varian", США, колонка Хромтэк SE-30 (0.25 × 250 см), толщина пленки 0.3 мм, скорость программированного нагрева от 50 до 280°С 10 град/мин, температура ввода 250°С, давление инжекции 1 бар, деление потока 1 : 200, ПИД, внутренний стандарт — h-октан).

Конверсию этанола (в %) определяли по формуле $x = (C_2H_5OH)_{\kappa}/(C_2H_5OH)_{\mu} \times 100$, где $(C_2H_5OH)_{\kappa}$ – количество этанола в продуктах реакции, а $(C_2H_5OH)_{\mu}$ – количество этанола, введенного в реакцию. Выход образовавшихся газообразных продуктов рассчитывали как n_i^{Γ} = $= C_i^{\Gamma} V^{\Gamma}/22.4$, где n_i^{Γ} – число молей *i*-ого компонента, C_i^{r} – объемная доля *i*-ого компонента в газовой фазе, *V*^т – суммарный объем газов, выделившихся в ходе реакции, и 22.4 — мольный объем газа. Подобным образом находили выход образовавшихся жидких продуктов: $n_i^* = C_i^* m^* / M_i$, где n_i^* – число молей *i*-ого жидкого компонента, C_i^* — массовая доля *i*-ого компонента в жидкой фазе, m^* — суммарная масса жидких продуктов, M_i – молекулярная масса *i*-ого компонента. Селективность образования *i*-ого компонента определяли по формуле S_i = $= I/2n_i [(C_2H_5OH)_{\mu} - (C_2H_5OH)_{\kappa}]$, где разность $(C_2H_5OH)_{\mu} - (C_2H_5OH)_{\kappa} - количество вступив$ шего в реакцию спирта, *I* – количество атомов углерода в молекуле *i*-ого компонента, n_i – число молей *i*-ого компонента.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 57 № 6 2016

Катализатор	Время реакции, ч	Конверсия, %	Селективность, %		
			бутанол-1	гексанол-1	октанол-1
Au–Ni/Al ₂ O ₃	5	63.5	58.4	21.2	5.6
Au–Ni/Al ₂ O ₃ *	5	33.5	25.9	3.8	0
Au–Ni/Al ₂ O ₃ **	50	63.1	59.2	20.8	5.8
Ni/Al ₂ O ₃	5	5.8	0.3	0	0
Au/Al_2O_3	5	30	15.9	0.5	0

Таблица 1. Конверсия этанола и селективность образования целевых продуктов в ходе превращения спирта в присутствии моно- и биметаллических Au- и Ni-содержащих катализаторов (275° C, $P_{\text{FIOH}} = 100$ атм)

* Данные получены при *P*_{EtOH} = 50 атм, когда этанол находился в субкритическом состоянии.

** Данные получены после проведения 10 циклов реакции по 5 ч каждый.

Массовое содержание Au и/или Ni в катализаторах определяли методом атомной абсорбционной спектрометрии на приборе Thermo iCE 3000 ("Thermo Fisher Scientific", США) как описано в работе [21]. Относительная погрешность измерения не превышала 1%. Дифрактограммы катализаторов получали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) на приборе Rigaku D/MAX2500 ("Rugaku Corporation", Япония) с использова-нием Си K_{α} -излучения. Микрофотографии поверхности катализаторов получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100F/UHR ("JEOL", Япония) с разрешающей способностью 0.1 нм. Предварительно 0.1 г образца помещали в 30 мл C_2H_5OH и обрабатывали ультразвуком в течение 300 с. Каплю полученной смеси наносили на стандартную сетку электронного микроскопа, покрытую аморфным углеродом, и сушили 1 ч. Размером частицы считали ее максимальный линейный размер. Для построения гистограмм, описывающих распределение частиц по размерам, статистическим методом обрабатывали данные, относящиеся к 250-300 частицам. Идентификацию частиц проводили методом энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED-2300 ("JEOL").

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс превращения этанола в линейные первичные спирты

В присутствии биметаллического катализатора Au—Ni/Al₂O₃ в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние этанола (275°С, $P_{\text{EtOH}} = 100$ атм) [23, 24], исходный спирт превращался, главным образом, в бутанол-1, гексанол-1 и октанол-1. Суммарная селективность образования линейных первичных спиртов составляла 85.2% при конверсии этанола 63.5% (табл. 1). Найденные нами величины селективности и кон-

версии этанола значительно превышают известные из литературы [24-26].

Следует отметить, что реакцию проводили в автоклаве в довольно жестких условиях, так что нанесенные активные компоненты (Au и Ni) могли взаимодействовать с исходным этанолом и/или продуктами реакции, образуя растворимые в реакционной массе соединения. Это, казалось бы, должно было приводить к снижению концентрации активных компонентов на поверхности носителя и к дезактивации катализатора. Для проверки было выполнено 10 последовательных экспериментов длительностью 5 ч каждый, и по окончании серии обнаружилось полное совпадение селективности образования линейных первичных спиртов и конверсии этанола с результатами эксперимента, проведенного на свежем катализаторе в течение 5 ч (табл. 1). Кроме того, методом атомной абсорбционной спектрометрии было установлено, что в пределах погрешности прибора концентрация активных компонентов после 50 ч работы соответствует исходной концентрации золота и никеля. Как уже отмечалось ранее [19, 21], высокая стабильность катализатора, вероятно, обусловлена устойчивостью Au-Niчастиц к спеканию.

Конверсия и селективность образования целевых продуктов при фиксированной температуре реакции в присутствии биметаллического катализатора $Au-Ni/Al_2O_3$ в 2–3 раза выше, чем при субкритическом состоянии этанола (при исходном давлении этанола 50 атм). Повышение эффективности катализатора в сверхкритических условиях может быть связано со снятием диффузионных затруднений, ростом поляризации О–Hсвязей и уменьшением количества водородных связей в этаноле, что благоприятствует его адсорбции и активации на активных центрах [27, 28].

Как было установлено, необходимый объем этанола в реакторе для создания сверхкритического давления при 275°С составляет более 10.6 мл (пунктирная линия на рис. 1). В первые 2.5 ч на-



Рис. 1. Изменение в ходе реакции объема этанола и селективности образования линейных первичных спиртов: 1 -объем этанола, обеспечивающий его пребывание в сверхкритическом состоянии, 2 -объем этанола в реакторе $V_{$ этанол, $3 - S_{$ бутанол-1, $4 - S_{$ гексанол-1, $5 - S_{$ октанол-1.

блюдается рост селективности образования бутанола-1 вплоть до достижения максимума 80%. На протяжении еще 1.5 ч объем этанола в реакционной массе уменьшается, а селективность остается на уровне 80%, после чего она резко падает. Это обусловлено двумя основными факторами. Вопервых, за 4 ч объем этанола в реакторе становится меньше величины, обеспечивающей его сверхкритическое состояние, что приводит к скачкообразному падению интенсивности образования бутанола-1. Во-вторых, после выхода этанола из сверхкритического состояния бутанол-1 начинает активнее взаимодействовать с катализатором (доля хемосорбированного этанола резко падает), и это способствует повышению селективности образования гексанола-1 и октанола-1. За 12 ч эксперимента селективность образования линейных первичных спиртов понижается, так как они превращаются в простые эфиры и соответствующие олефины, при этом конверсия этанола остается практически неизменной.





В присутствии монометаллического катализатора Ni/Al₂O₃ при 275°C основным продуктом превращения этанола является диэтиловый эфир. Конверсии этанола и селективность образования спиртов составляет 5.8 и 0.3% соответственно (табл. 1). На катализаторе Au/Al₂O₃ конверсия

этанола при этой температуре равна 30%, а селективности образования бутанола-1, гексанола-1 и окатнола-1 — 15.9, 0.5 и 0% соответственно. Таким образом, при отсутствии контакта между фазами золота и никеля превращение этанола в целевые спирты протекает с меньшей скоростью и селективностью. Для установления вероятных причин различного поведения Au—Ni-, Au- и Niсистем были исследованы структурные особенности моно- и биметаллических катализаторов методами РФА, РФЭС и ПЭМ.

Структурные особенности монои биметаллических катализаторов

Дифрактограммы Ni-, Au- и Au–Ni-катализаторов представлены на рис. 2. В спектре Ni/Al₂O₃ присутствуют рефлексы при $2\theta = 32.5^{\circ}$, 37.6°, 39.5°, 46.0°, 61.1° и 66.8°, которые соответствуют отражению от граней (220), (311), (222), (400), (511) и (440) оксида алюминия [21]. Отсутствие рефлексов от Ni-содержащей фазы указывает на ее низкую концентрацию и, вероятно, высокую дисперсность. На дифрактограмме Au/Al₂O₃ помимо рефлексов от Al₂O₃ имеются пики при $2\theta =$ = 38.1°, 44.4° и 64.6°, которые отвечают отражению от граней (111), (200) и (222) золота [19].

По сравнению со спектром Au/Al₂O₃ дифракционные пики золота в спектре Au-Ni/Al₂O₃ уширены, что указывает на более высокую дисперсность Аи-содержащей фазы в биметаллическом образце. В литературе описаны случаи, когда тесный контакт между золотом и никелем приводит к формированию сплавов и интерметаллидов. Так, Au-Ni-сплавы были обнаружены в катализаторах Au-Ni/MgAl₂O₄ [29] и Au-Ni/Al₂O₃ [30], прокаленных при 550 и 1000°С соответственно. Образование интерметаллида Au₇Ni₃ было зафиксировано методом РФА при нагревании смеси золота и никеля до 1060°С [31]. Авторы цитированных работ отмечают, что образование сплавов сопровождается появлением новых рефлексов или сдвигом рефлексов от нанесенных фаз благородных металлов в сторону больших углов 20. В настоящей работе новые рефлексы или сдвиг рефлексов Аи на дифрактограммах Au-Ni-образца не были обнаружены, что позволяет с высокой долей вероятности исключить образование сплавов с неограниченной растворимостью или интерметаллических соединений с регулярной структурой.

Электронное состояние металлов в Au-Ni-, Au- и Ni-катализаторах было изучено нами ранее методом РФЭС [32]. Было установлено, что Ni на поверхности Ni/Al₂O₃ присутствует в форме оксида, а золото в Au/Al₂O₃ – в виде металла. По сравнению с катализатором Au/Al₂O₃ энергия связи электронов Au4 $f_{7/2}$ в РФЭ-спектре Au-

Покорототи	Температура, °С			
показатель	245	275	295	
Конверсия этанола, %	6.9	63.5	71.7	
Селективность образо-				
вания, %				
$CO + CO_2$	0	0.3	7.4	
Метан	0	0.2	8.6	
Этилен	2.9	0.2	0.2	
Ацетальдегид	6.6	0.5	0.2	
Бутены	27.2	0.3	0.3	
Бутан	1.0	0.8	0.8	
Бутен-2-ол-1	10.3	0.2	0.5	
Диэтиловый эфир	8.1	4.0	7.8	
Бутанон-2	0	0.6	0.7	
Бутанол-2	0	0.1	0.2	
Этилацетат	0	1.3	1.5	
Гексаналь	0	0.2	0.7	
<i>н</i> -Бутанол	25.7	58.4	54.5	
Этилбутиловый эфир	0	0.5	1.3	
Этилбутират	9.4	0.4	0.3	
Бутилацетат	8.8	0.8	0.5	
2-Этилбутанол-1	0	2.2	3.3	
Гексанол-1	0	21.2	10.4	
Этилгексиловый эфир	0	0	0.2	
Этиловый эфир	0	0.3	0.1	
капроновой кислоты				
2-Этилгексанол-1	0	1.9	0.3	
Октанол-1	0	5.6	0.3	
Суммарная селективность	100.0	100.0	100.0	

Ni/Al₂O₃ сдвигается на +0.3 эВ [32]. Это указывает, что наряду с нуль-валентным золотом в Au–Ni/Al₂O₃ присутствуют катионы Au^{*n*+} (0 < *n* < 1). Содержание Au^{*n*+} невелико, порядка 10–20 ат. %. По-видимому, в Au–Ni-катализаторе контакт между фазами Au(0) и NiO сопровождается переносом электронов с золота на оксид никеля. В результате кислород из решетки оксида никеля оказывается связанным с золотом, образуя оксид AuO_y. Такая модель согласуется с результатами современных работ по реакционной способности наночастиц золота [33, 34].

На рис. 3–5 приведены типичные микрофотографии моно- и биметаллических катализаторов, полученные методом ПЭМ. На рис. 3 видно, что



Рис. 2. Дифрактограммы катализаторов Au/Al_2O_3 , Ni/Al_2O_3 и $Au-Ni/Al_2O_3$.

на поверхности Ni/Al₂O₃ имеются области упорядоченных атомов, относящиеся, согласно данным ЭДА, к Ni-содержащим частицам со средним размером 3 ± 1 нм. Малый размер нанесенных частиц согласуется с рентгеноаморфностью фаз никеля в Ni/Al₂O₃, установленной методом РФА (рис. 2). На поверхности Au/Al₂O₃ также существуют области упорядоченных атомов, относящиеся, по данным ЭДА, к частицам золота со средним размером 10 ± 2 нм (рис. 4). Формирование в образце Au/Al₂O₃ относительно крупных частиц золота обусловлено слабым взаимодействием металл-носитель, которое приволит к агломерации благородных металлов на стадии прокаливания предшественника катализатора [19]. По сравнению с Au/Al₂O₃ средний размер частиц в Au-Ni/Al₂O₃ меньше и составляет 5 нм (рис. 5). Меньший средний размер частиц в Au-Ni/Al₂O₃ указывает на то, что оксилы никеля способствуют стабилизации на поверхности носителя малых частиц Аи. С помощью методов ПЭМ и ЭДА (рис. 5-8) установлено, что ~20% частиц в Au-Ni/Al₂O₃ состоят из невзаимодействующих между собой частиц Аи и частиц оксида Ni, в то время как оставшиеся 80% представляют собой биметаллические композиции из контактирующих между собой наноразмерных частиц оксида никеля и золота.

Причины различного поведения монои биметаллических катализаторов

Из данных ПЭМ следует, что активная фаза в образцах Ni/Al_2O_3 и Au/Al_2O_3 представлена частицами со средним размером 3 и 10 нм соответственно. Известно, что теплота адсорбции спирта на наноразмерных частицах металлов резко возрастает по мере уменьшения их размера от 4 до 1 нм [1–3], поэтому количество молекул спиртов, прочно связанных с поверхностью катализатора



Рис. 3. Типичная ПЭМ-микрофотография наночастиц никеля в Ni/Al₂O₃.



Рис. 4. Типичная ПЭМ-микрофотография наночастицы золота в Au/Al₂O₃.

и, следовательно, уменьшающих его рабочую поверхность, должно быть больше в Ni/Al_2O_3 и меньше в Au/Al_2O_3. Каталитические данные, приведенные в табл. 1, согласуется с выдвинутым выше предположением: при прочих равных условиях конверсия этанола на Au/Al_2O_3 составляет 30% против 6% на Ni/Al_2O_3.

Модель дезактивации катализатора адсорбированными молекулами углеводородов хорошо объясняет более высокую селективность образования бутанола-1 и гексанола-1 на частицах Au размером 10 нм по сравнению с частицами Ni размером 3 нм. Очевидно, что высокая скорость роста углеводородного скелета продуктов должна наблюдаться при координации двух молекул этанола на двух свободных и близко расположенных активных центрах (схема), число которых в частицах Au размером 10 нм должно быть больше.

Более высокая степень превращения этанола на Au–Ni/Al₂O₃, чем на наиболее активном аналоге Au/Al₂O₃ объясняется, на наш взгляд, двумя факторами. Во-первых, контакт между оксидом никеля и золотом повышает дисперсность наночастиц золота (их размер уменьшается с 10 до 5 нм), так что при одинаковом содержании золота в обоих образцах его удельная поверхность в Au–Ni/Al₂O₃ должна быть больше. При этом дисперсность золота в Au–Ni-образце все же не становится столь высокой, чтобы вступил в действие механизм ингибирования катализатора сильно связанными с поверхностью металла молекулами углеводородов.

Определенный вклад в высокую активность катализатора Au-Ni/Al₂O₃ может вносить формирование в нем новых центров Au^{n+} (0 < *n* <1). Рассмотрим это предположение более подробно. Из приведенной выше схемы видно, что рост углеводородного скелета целевых спиртов протекает через стадии дегидрирования-гидрирования. Известно, что эти процессы на металлсодержащих катализаторах сопровождаются изменением степени окисления металла с М^{*n*} на М^{*n*+2} [35]. Применительно к образцу Au/Al₂O₃ изменение степени окисления металла можно представить циклом $Au(0) \rightarrow Au^{2+} \rightarrow Au(0)$, который включает нехарактерную для золота степень окисления 2+. Поэтому процессы дегидрирования-гидрирования углеводородов на нуль-валентных наночастицах Au в Au/Al₂O₃ протекают с относительно низкой скоростью. Если же на поверхности наночастиц золота формируются отдельные атомы в степени окисления, близкой к 1+, может реализовываться быстрый цикл, в котором золото участвует в характерных для него степенях окисления: $Au^{1+} \rightarrow Au^{3+} \rightarrow Au^{1+}$. Поэтому процессы дегидрирования-гидрирования углеводородов (а значит, и образование высокомолекулярных спиртов по



Рис. 5. ПЭМ-микрофотография наночастиц в образце Au–Ni/Al₂O₃. Спектры ЭДА локаций 1, 2 и 3 приведены на рис. 6, 7 и 8 соответственно.

приведенной выше схеме) на катионах Au в Au– Ni/Al₂O₃ должны протекать быстрее.

Рост селективности образования бутанола-1 и гексанола-1 на Au-Ni/Al₂O₃ в сравнении с наиболее селективным аналогом Au/Al₂O₃ можно объяснить изменением морфологии активного центра катализатора. На рис. 5 видно, что в биметаллическом катализаторе присутствуют протяженные скопления, состоящие из кластеров Au_n-Ni_n-Au,-Ni,. Очевидно, такие скопления благоприятствуют близкой координации сразу нескольких молекул этанола и, следовательно, облегчается образование более протяженного углеводородного скелета спиртов (схема). В пользу этой гипотезы свидетельствует и тот факт, что среди всех испытанных образцов только в присутствии Au-Ni-катализатора образуется высокомолекулярный спирт октанол-1.

Наконец, третьим фактором, объясняющим повышение активности катализатора Au–Ni/Al₂O₃ и селективности образования бутанола-1 в его присутствии, может быть устойчивость биметаллической системы к агломерации [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были изучены основные закономерности каталитического действия биметаллических частиц Au–Ni и их монометаллических аналогов, нанесенных на оксид алюминия, в реакциях превращения этанола в спирты



Рис. 6. Спектр ЭДА локации 1, отмеченной на рис. 5. Из данных ЭДА и ПЭМ следует, что протяженная наноструктура диаметром 5 нм в локации 1 включает Au и Ni.



Рис. 7. Спектр ЭДА локации 2, отмеченной на рис. 5. Из данных ЭДА и ПЭМ следует, что композиция близко расположенных наночастиц в локации 2 состоит из Au и Ni.



Рис. 8. Спектр ЭДА локации 3, отмеченной на рис. 5. Из данных ЭДА и ПЭМ следует, что композиция наночастиц в локации 3 состоит из Аи.

 $C_n H_{2n+1}OH$ (*n* = 4, 6, 8) в сверхкритических условиях при температурах 245–295°С. Контакт между золотом и оксидом никеля в биметаллическом катализаторе способствует резкому повышению его активности и селективности образования высокомолекулярных спиртов из этанола. Предложены гипотезы, объясняющие этот феномен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 15-13-30034) и с использованием оборудования, приобретенного в соответствии с Программой развития МГУ им. М.В. Ломоносова. Николаев С.А. выражает благодарность за поддержку РФФИ (грант № 16-03-00073). Чистяков А.В. выражает благодарность РФФИ за финансовую поддержку в проведении анализа структуры катализатора (грант № 15-33-70036, № 15-03-06479).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Biomass Conversion. The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science / Eds. Baskar C., Baskar S., Dhillon R.S. Berlin: Springer–Verlag, 2012. E-book doi 10.1007/978-3-642-28418-2 465 p.10.1007/978-3-642-28418-2
- Naik S.N., Goud V.V., Rout P.K., Dalai A.K. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010. V. 14. P. 578.
- 3. Sun J., Wang Y. // ACS Catalysis. 2014. V. 4. P. 1078.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 57 № 6 2016

- 4. Angelici C., Weckhuysen B.M., Bruijnincx P.C. // ChemSusChem. 2013. V. 6. № 9. P. 1595.
- Demirbas A., Biofuels. Securing the Planet's Future Energy Needs. London: Springer–Verlag, 2009. E-book doi 10.1007/978-1-84882-011-1 336 p.10.1007/978-1-84882-011-1
- Tjurina L.A., Smirnov V.V., Potapov D.A., Nikolaev S.A., Esipov S.E., Beletskaya I.P. // Organometallics. 2004. V. 23. № 6. P. 1349.
- 7. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
- Haruta M., Yamada N., Kobbayashi T., Iijima S. // J. Catal. 1989. V. 115. P. 301.
- 9. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 11. С. 1114.
- Николаев С.А., Пермяков Н.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Ланин С.Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 2. С. 305.
- Николаев С.А., Кротова И.Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 442.
- 12. Смирнов В.В., Николаев С.А., Тюрина Л.А., Васильков А.Ю. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 4. С. 316.
- Смирнов В.В., Ланин С.Н., Николаев С.А., Муравьева Г.П., Тюрина Л.А., Власенко Е.В., Васильков А.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 10. С. 2215.
- 14. Keane M.A., Gómez-Quero S., Cárdenas-Lizana F. // ChemCatChem. 2009. V. 1. P. 270.
- Nutt M.O., Heck K.N., Alvarez P., Wong M.S. // Appl. Catal. B. 2006. V. 69. P. 115.

- Николаев С.А., Васильков А.Ю., Смирнов В.В., Тюрина Л.А. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 915.
- Ланин С.Н., Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Смирнов В.В., Николаев С.А., Ланина К.С., Васильков А.Ю., Фам Тиен Зунг, Белецкая А.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2330.
- Тарасов А.Л., Королёв Ю.А., Кустов Л.М., Николаев С.А., Смирнов В.В. // Катализ в пром-сти. 2010. № 2. С. 22.
- Nikolaev S.A., Pichugina D.A., Mukhamedzyanova D.F. // Gold Bulletin. 2012. V. 45. № 4. P. 221.
- Николаев С.А., Голубина Е.В., Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Ткаченко О.П. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 3. С. 326.
- Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chudakova M.V., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Tsodikov M.V. // J. Catal. 2013. V. 297. P. 296.
- Nikolaev S.A., Golubina E.V., Krotova I.N., Shilina M.I., Chistyakov A.V., Kriventsov V.V. // Appl. Catal. B. 2015. V. 168–169. P. 303.
- Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The Properties of Gases and Liquids (5th edition). N.Y.: McGraw-Hill Education, 2000. E-book doi 10.1036/0070116822 768 p.10.1036/0070116822
- Riittonen T., Toukoniitty E., Madnani D.K., Leino A.-R., Kordas K., Szabo M., Sapi A., Arve K., Wärnå J., Mikkola J.-P. // Catalysts. 2012. V. 2. № 1. P. 68.

- 25. Ogo S., Onda A., Iwasa Y., Hara K., Fukuoka A., Yanagisawa K. // J. Catal. 2012. V. 296. P. 24.
- 26. *Tsuchida T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 25. P. 8634.
- Yang J., Zhang Y., Yu Y.-X., Li Y.-G. // J. Supercrit. Fluids. 2005. V. 36. P. 145.
- 28. Dellis D., Chalaris M., Samios J. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 39. P. 18575.
- Besenbacher F., Chorkendorff I., Clausen B.S., Hammer B., Molenbroek A.M., Nørskov J.K., Stensgaard I. // Science. 1998. V. 279. P. 1913.
- Cárdenas-Lizana F., Gómez-Quero S., Baddeley C.J., Keane M.A. // Appl. Catal. A. General. 2010. V. 387. P. 155.
- Zhang L., Tian R., Hu P., Ma Y., Xia D. // Rare Metal Mat. Eng. 2010. V. 39. P. 945.
- Tkachenko O.P., Kustov L.M., Nikolaev S.A., Smirnov V.V., Klementiev K.V., Naumkin A.V., Volkov I.O., Vasil'kov A.Yu., Murzin D.Yu. // Top. Catal. 2009. V. 52. № 4. P. 344.
- 33. *Duh F.-C., Lee D.-S., Chen Y.-W.* // Modern Research in Catalysis. 2013. V. 2. P. 1.
- White B., Yin M., Hall A., Le D., Stolbov S., Rahman T., Turro N., O'Brien S. // Nano Letters. 2006. V. 6. P. 2095.
- Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248.