

ГЛАВА 4

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА И ТРИГЛИЦЕРИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИООКСИГЕНАТОВ В КОМПОНЕНТЫ ТОПЛИВ И МОНОМЕРЫ

*М.В. Цодиков^{а,б}, А.В. Чистяков^{а,в}, С.А. Николаев^в, В.В. Кривенцов^г,
А.Е. Гехман^е, И.И. Моисеев^{а,д}*

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

^бИнститут химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

^вМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова

^гИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

^дРоссийский университет нефти и газа им. И.М. Губкина

^еИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

БИОМАССА РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЙ СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК¹

В последнюю декаду большое внимание уделяется разработке эффективных подходов к использованию возобновляемого сырья в качестве сырьевого источника для получения энергоносителей, компонентов моторных топлив и важных мономеров [1-4]. Эти задачи решаются так называемой «зеленой химией», базирующейся на использовании возобновляемой биомассы и ее продуктов в качестве исходного сырья [5-7]. К перспективным источникам углеводов можно отнести, в первую очередь, этанол и растительные масла [8, 9]. Не менее важной проблемой является утилизация сопутствующих продуктов, которые образуются в избытке в ряде процессов. К ним можно отнести глицерин, образующийся при получении биодизеля

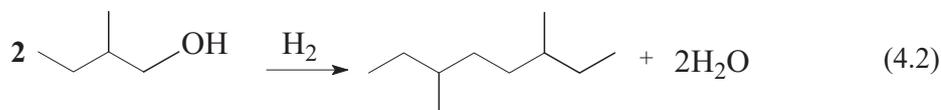
¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №16-1400098.

первого поколения, и ацетона, получаемого в ходе ацетон-бутанол-этанольной ферментации [10] и в кумольном процессе производства фенола [11].

Столь большой интерес, проявляемый к переработке биомассы и ее основных продуктов, продиктован необходимостью рационального потребления горючих природных депозитов и снижением зависимости от нефтяных ресурсов, а также повышением экологической приемлемости процессов получения топлив и потребления их на транспорте [2-4, 12]. В области экологии культивирование возобновляемого растительного сырья положительным образом влияет на снижение выбросов углекислоты. Основными продуктами биомассы на сегодня рассматриваются этанол, растительные масла, получаемые из непищевых продуктов, глицерин и микроводоросли [2, 13-15]. Производство этанола существенным образом возросло благодаря новым микробиологическим процессам с использованием ферментов нового поколения [16]. Триглицериды жирных кислот представляют собой основной источник углеводов, которые получают в процессе деоксигенации [17, 18]. Пищевые растительные масла могут представлять интерес для их утилизации после использования в пищевом блоке [19-21]. Глицерин рассматривается в качестве перспективного углеродсодержащего источника при расширении производства биодизеля 1-го поколения, в котором могут накапливаться его избыточные количества [17, 18]. Большое внимание уделяется разработке фотомикробиологических процессов культивирования непищевых микроводорослей, состоящих из многообразных компонентов, содержащих большую часть углеводородной составляющей [22-24]. Перспектива использования микроводорослей базируется на относительно малых несельскохозяйственных площадях для их культивирования, быстром росте и значительном потреблении из атмосферы диоксида углерода [24]. Однако рентабельность этого вида биомассы существенным образом будет зависеть от технологии выделения масла [2].

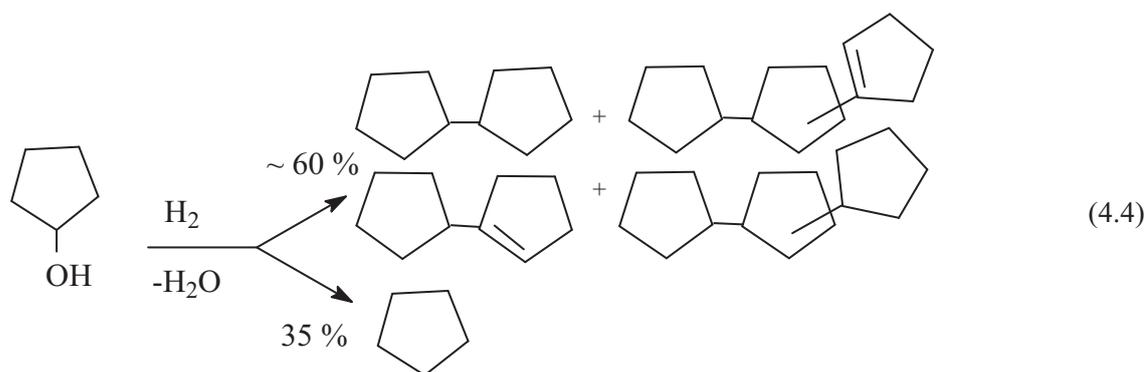
Следует отметить, что развитие альтернативного направления нефтехимии, базирующегося на растительной биомассе, прошло достаточно долгий путь начиная с первой половины прошлого века [25-27]. Возможность использования этанола как основного продукта биомассы для получения на его основе высокоочищенных топлив упоминается еще в работах В.Н. Ипатьева. Корпорацией Мобил с использованием цеолитных катализаторов типа MFI уже в 60–70 гг. прошлого века был предложен способ переработки этанола в топливные компоненты [28-30]. Это направление различными школами продолжает развиваться до настоящего времени [31-33]. Этанол в присутствии цеолитных катализаторов превращается в бензиновую фракцию ароматических углеводородов [34, 35]. Несмотря на высокий выход ароматических углеводородов основным препятствием для развития этого метода является быстрое закоксовывание катализатора, приводящее к потере его активности [30]. К недостатку использования цеолитных катализаторов можно также отнести и диффузионные осложнения, в силу малого размера пор существенно ограничивающие молекулярную массу образуемых углеводородов. С целью преодоления вышеотмеченных недостатков многими школами развиваются синтетические подходы к созданию мезопористых цеолитных катализаторов [36]. Следует отметить, что использование коммерческих катализаторов в этом новом направлении имеет важное значение, так как позволяет существенно сократить время реализации процессов в промышленном масштабе.

В настоящем обзоре представлены результаты разработок по превращению основных продуктов биомассы в топливные компоненты и важные мономеры, проведенных в ИНХС РАН за последнее десятилетие.



где $2 \leq n \leq 12$

Ранее на примере циклического спирта циклопентанола, не являющегося продуктом биомассы, также была обнаружена реакция восстановительной дегидратации в присутствии длительно восстановленного плавящего железосодержащего катализатора Фишера-Тропша, которая приводит к образованию полициклических нафтеновых углеводородов (реакция 4.4) [39].



Согласно стехиометрии, для протекания реакций 4.1–4.4 необходимо участие водорода. Тем не менее, в присутствии подаваемого в реактор водорода селективность в образовании алканов (реакции 4.1–4.3) падает и основным продуктом превращения этанола является этан. Влияние H_2 на протекание реакции восстановительной дегидратации этанола (4.3) хорошо иллюстрируется результатами эксперимента, в котором водород подавался в реакционный объем из гидридов интерметаллического соединения $[\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.02}\text{Mo}_{0.02}]_x\text{H}_x$, содержащего различную концентрацию адсорбированного водорода. Как видно из рис. 4.2, при возрастании количества водорода, донируемого в реакционную зону из интерметаллического соединения, селективность превращения этанола в алкановую фракцию падает.

Длительное восстановление одного алюмоплатинового катализатора в течение 12–14 часов при температуре 450°C также приводит к изменению его свойств и повышению селективности в образовании фракции алканов C_{10+} [40]. Из табл. 4.1 видно, что этанол в присутствии алюмоплатинового катализатора после короткой восстановительной активации (4 ч) превращается главным образом в этилен, этан и небольшое количество бутана. После длительной активации H_2 в течение 12 ч и последующей обработки парами воды катализатор проявляет селективность в образовании алкановой фракции, выход которой составляет 39% (см. табл. 4.1) [40].

В проточной системе алюмоплатиновый катализатор в интервале $250\text{--}400^\circ\text{C}$ ведет преимущественно дегидратацию этанола, выход алканов пренебрежимо низок [41]. Обработка

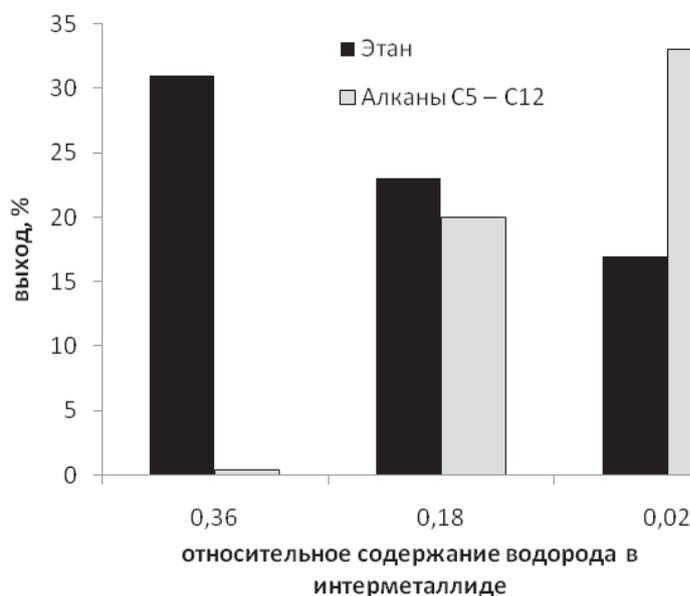
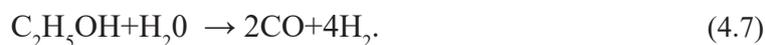


Рис. 4.2. Влияние количества водорода, десорбируемого из интерметаллида $[\text{TiFe}_{0,95}\text{Zr}_{0,02}\text{Mo}_{0,02}]\text{H}_x$, на селективность в реакции восстановительной дегидратации этанола

АП-64 водородом даже при умеренной температуре (100°C) заметно изменяет свойства контакта. Так, этанол превращается главным образом в газообразные продукты $\text{C}_1 - \text{C}_4$, CO и CO_2 (75 масс.%) (рис. 4.3).

Из табл. 4.1, в которой представлен состав продуктов превращения этанола, видно, что в продуктах реакции присутствует водород. На основании состава продуктов превращения можно предположить протекание параллельных реакций, приводящих к образованию водорода (4.5-4.7):



Достаточно высокое содержание оксидов углерода в продуктах превращения этанола указывает на вероятность реализации не только каналов (4.5-4.7) образования водорода, потребляемого на гидрирование ненасыщенных углеводородов на платиносодержащих центрах (см. табл. 4.1), но и реакций, приводящих к образованию этилена (4.8-4.9):

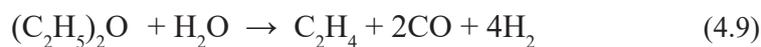


Таблица 4.1

Продукты превращения этанола и диэтилового эфира в зависимости от режима проведения эксперимента (Т – 350°C, Р – 5 атм, Ar)

Субстраты	Этанол			ДЭЭ	
	Проточно-циркуляционный		Проточный	Проточно-циркуляционный	Проточный
Катализаторы	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Продукты	выход, мас.%				
H ₂	0,06	0,1	1,4	0,1	0,6
CH ₄	0,03	12,3	7,2	7,9	6,6
C ₂ H ₆	0,48	19,3	9,8	24,3	4,7
C ₂ H ₄	30,2	-	14,1	2,7	8,6
CO	-	6,7	42,1	6,3	29,9
CO ₂	-	21,2	-	15,9	29,1
н-алканы C ₃ -C ₁₂	C ₄ H ₁₀ – 0,09	33,1	14,2	30,3	7,6
изо-алканы C ₄ -C ₁₂	-	3,8	-	2,0	-
Алкены C ₃ -C ₁₂	C ₃ H ₆ – 0,44 C ₄ H ₈ – 2,85	2,3	5,8	8,3	4,5
Циклоалканы	-	0,8	-	-	-
Ароматические	-	0,4	3,8	0,5	1,3
Оксигенаты	[(Et) ₂ O] – 4,5	-	1,3	3,7	7,3

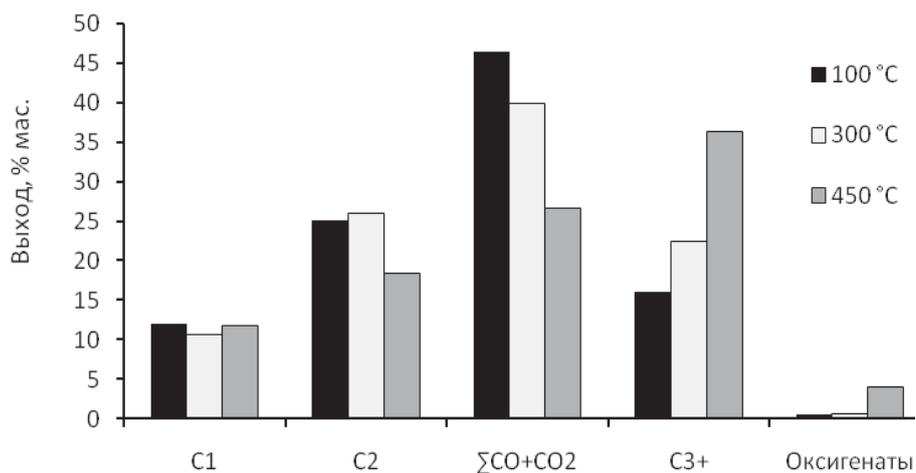


Рис. 4.3. Влияние температуры восстановления алюмоплатинового катализатора АП-64 на состав продуктов превращения этанола

Влияние условий проведения восстановительной дегидратации этанола (ВДЭ)

Реакция ВДЭ протекает в достаточно узком интервале температур и объемных скоростей подачи этанола. Было найдено, что оптимальными условиями превращения этанола в алканы являются температура 300–350°C и скорость подачи этанола от 0,4 до 0,9 ч⁻¹. Снижение температуры ниже 300°C и увеличение объемной скорости выше 0,9 ч⁻¹ приводит к заметной потере селективности в образовании алканов (рис. 4.4) [41].

Из рис. 4.4 также следует антибатная зависимость образования оксигенатов с повышением температуры от 300 до 400°C: повышение выхода алкановой фракции и газообразных продуктов сопровождается резким снижением выхода оксигенатов, в составе которых преобладает диэтиловый эфир.

В проточно-циркуляционном режиме на Pt/ γ -Al₂O₃ этанол превращается главным образом в алканы C₃-C₁₂, суммарный выход которых составляет 36,9%, при этом суммарный выход алифатических углеводородов – 39,2% (см. табл. 4.1). Из таблицы видно, что в газообразных продуктах содержится значительное количество оксидов углерода и алканов C₁ и C₂. В жидких продуктах помимо алканов в небольшом количестве содержатся циклоалканы, олефины и ароматические углеводороды, суммарное количество которых не превышает 1,5%.

При превращении этанола в проточном режиме выход алифатических углеводородов C₃₊ снижается до 20,4%, заметно возрастает содержание олефинов C₂ и C₃₊, среди которых преобладает этилен (см. табл. 4.1).

Образование существенных количеств этилена при проведении ВДЭ в проточном режиме дает основание предполагать, что перевод реакции в проточно-циркуляционный режим способствует возвращению этилена в зону реакции, создавая условия вовлечения его в процесс роста цепи алифатических углеводородов [42].

Важно отметить, что условное время контакта газообразных продуктов реакции с активной поверхностью катализатора при организации процесса в проточно-циркуляционном режиме возрастает с 9,6 с при проточном режиме до 1152 с за время опыта (3,5 ч). Это, по всей вероятности, способствует более глубокому развитию конденсационных процессов (олигоме-

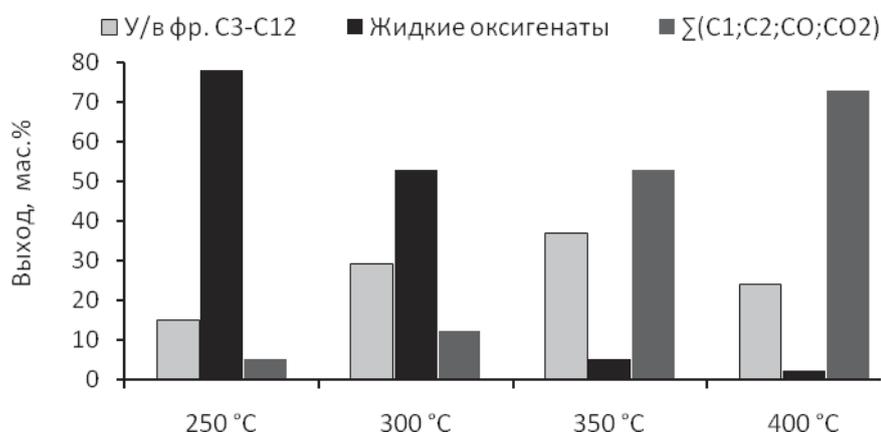


Рис. 4.4. Влияние температуры на состав продуктов превращения этанола

ризация, альдольная конденсация) и, как следствие, обеспечивает увеличение выхода алканов C_3 - C_{12} (см. табл. 4.1) [43].

Таким образом, полученные данные наводят на мысль о том, что интермедиатами реакции роста углеводородной цепи могут служить этилен и ацетальдегид, образующиеся в результате дегидратации и дегидрирования этанола в процессе образования алканов. В рамках этой гипотезы этилен, возможно, подвергается олигомеризации на кислотных центрах, что, скорее всего, приводит к образованию в основном алканов нормального строения. Известны также каналы роста цепи с участием ацетальдегида [26, 27]. Одним из таких каналов является реакция, открытая И.И. Остромысленским, в которой ацетальдегид реагирует с этанолом с образованием бутадиена, подвергающегося на последующей стадии сополимеризации с этиленом [27]. Возможен также маршрут роста разветвленной углеводородной цепи за счет реакции альдольной конденсации [44].

При осуществлении реакции этанола в проточно-циркуляционном режиме ацетальдегид и этилен удалось идентифицировать в весьма небольших количествах. Возможно, это обусловлено их высокой реакционной способностью в целевых реакциях.

Особенности механизма восстановительной дегидратации этанола

Влияние потенциальных предшественников как промежуточных продуктов реакции восстановительной дегидратации этанола

Роль диэтилового эфира (ДЭЭ). Образование диэтилового эфира в процессе восстановительной дегидратации этанола ранее считалось одним из параллельных маршрутов превращения этанола на кислотных центрах оксида алюминия [44]. Однако в присутствии алюмоплатинового катализатора, предварительно восстановленного водородом 12 ч при 450°C , ДЭЭ, так же как и этанол, превращается в алканы с числом углеродных атомов в цепи до C_{10} и небольшое количество олефинов, суммарный выход которых достигает 40,7%. Состав продуктов превращения ДЭЭ, полученных в проточно-циркуляционном режиме проведения реакции на этом контакте, весьма близок к составу продуктов превращения этанола (см. табл. 4.1). К отличиям можно отнести лишь то, что при превращении ДЭЭ в небольших количествах образуются этилен и оксигенаты, а в жидких углеводородах незначительно повышается содержание олефинов.

Состав продуктов превращения ДЭЭ при проведении реакции в проточном режиме, так же как и состав продуктов превращения этанола, существенно отличается от состава, полученного в проточно-циркуляционном режиме: выход алифатических углеводородов C_{3+} снижается до 12,1%, соответственно, заметно возрастает содержание олефинов C_2 и C_{3+} , среди которых преобладает этилен (см. табл. 4.1).

Образование алканов C_1 - C_4 из ДЭЭ описано ранее [45]. В этих работах показано, что ДЭЭ в присутствии катализаторов, содержащих до 25% благородных металлов VIII группы, нанесенных на активированный уголь, подвергается гидро/дегидрогенизационным превращениям, приводящим к образованию C_1 - C_4 алканов. Помимо легких алканов в продуктах реакции были также обнаружены тетрагидрофуран и этанол [45, 46].

Образование алифатических углеводородов из ДЭЭ с числом углеродных атомов более 4 ранее известно не было.

В отличие от [45, 46], в нашей работе в продуктах превращения ДЭЭ в присутствии алюмоплатинового катализатора тетрагидрофуран обнаружен не был.

Таким образом, полученные результаты показывают, что промышленный алюмоплатиновый катализатор, подвергнутый длительному восстановлению при повышенной температуре, проявляет необычную активность и селективность в превращениях этанола и ДЭЭ с образованием алканов C_3 - C_{10+} , выход которых достигает 38–40 мас. % при содержании в жидком продукте фракции C_{5+} выше 80%. Повышение содержания ДЭЭ в составе жидких оксигенатов при понижении температуры превращения этанола ниже 300°C указывает, что диэтиловый эфир является одним из промежуточных продуктов превращения этанола, который расходуется на образование алифатических углеводородов при температуре процесса выше 300°C.

В продуктах реакции, полученных в присутствии АП-64, отношение алканов нормального строения к изоалканам составляет 10:1, в отличие от 1:9, наблюдавшегося в присутствии смеси полиметаллической каталитической композиции [39, 40]. Это косвенно подтверждает вывод о реакциях этилена с интермедиатами ВДЭ.

Роль этилена и ацетальдегида, как промежуточных продуктов реакции восстановительной дегидратации этанола. С целью проверки предположения об участии этилена и ацетальдегида в росте углеводородной цепи были проведены опыты в присутствии алюмоплатинового катализатора, в которых в реакционную зону вводили разные количества этилена и ацетальдегида [41, 42].

Из табл. 4.2 следует, что при повышении количества этилена в реакционной смеси заметно возрастает выход алканов C_4 - C_{10} .

Из табл. 4.3 следует, что наряду с ростом углеводородов с чётным числом атомов углерода наблюдается тенденция увеличения их выхода по отношению к выходу углеводородов, содержащих нечётное число атомов углерода – C_5 и C_7 .

Следует обратить внимание на изменение зависимости выхода гексана и его изомеров при добавлении этилена к конвертируемому этанолу. При введении в реактор 2,2% мол. % этилена выход углеводородов C_6 незначительно снижается (~10%). В случае добавления 8,3% мольн. этилена к исходному этанолу выход углеводородов C_6 увеличивается только на 20%. В то же время, выход других гомологов, содержащих чётное число атомов углерода, увеличивается практически вдвое. Данный факт свидетельствует о высокой реакционной способности углеводородов C_6 в присутствии этилена к образованию высших гомологов C_8 и C_{10} .

Более низкое содержание углеводородов с нечётным числом углеродных атомов C_1 - C_{9+} (см. рис. 4.1) указывает на возможную реализацию параллельного маршрута, согласно которому

Таблица 4.2

Влияние этилена на выход алифатических углеводородов с четным числом атомов углерода в реакции восстановительной дегидратации этанола

Количество добавленного этилена* (ммоль)	Относительное мольное количество образуемых алканов			
	C_4	C_6	C_8	C_{10}
0,00	1,00	1,00	1,00	1,00
15	1,96	0,88	1,15	1,91
60	2,06	1,23	1,75	2,33

* Этилен добавлен к 0,7 молям этанола, поданного за время реакции

Таблица 4.3

Отношение выхода углеводородов, содержащих четное число атомов углерода, к выходу углеводородов, содержащих нечетное число атомов углерода, в продуктах восстановительной дегидратации этанола при добавлении в реакционный объем этилена

Отношение выхода у.в.	Количество этилена, добавленного к исходному спирту, ммоль		
	0	15	60
C_4/C_5	4,48	8,81	9,22
C_6/C_5	6,78	5,96	8,33
C_8/C_5	1,49	1,72	2,61
C_{10}/C_5	0,12	0,23	0,27
C_4/C_7	7,16	14,07	14,73
C_6/C_7	10,83	9,53	13,30
C_8/C_7	2,39	2,74	4,17
C_{10}/C_7	0,19	0,36	0,44

возникающие высшие гомологи этанола подвергаются дегидрированию с образованием альдегидов, которые, в свою очередь, подвергаются декарбонилированию (4.10):



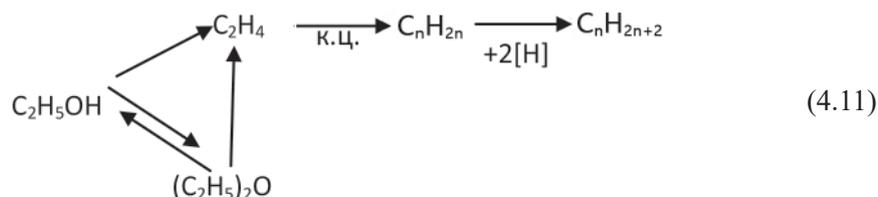
где $n = 2-12$.

Добавление к исходному этанолу ацетальдегида приводит к образованию неидентифицированных смолистых высокомолекулярных оксигенатов, в то время как состав углеводородной фракции практически не изменяется.

В табл. 4.4 приведен состав продуктов превращения этилена при его циркуляции на алюмоплатиновом катализаторе с различным временем восстановления.

Циркуляция этилена в отсутствие спирта после 4 часов активации практически не приводит к образованию каких-либо продуктов с молекулярной массой выше бутилена и бутана. При увеличении времени предварительной активации катализатора конверсия этилена и селективность в образовании алкан-олефиновой фракции C_3-C_{12} возрастает, а ее выход достигает 30,4%. Олефины являются основными продуктами превращения этилена [42].

Полученные результаты позволяют представить принципиальную схему превращения этанола во фракцию алканов C_3-C_{10+} как



где к.ц. – каталитический центр.

Таблица 4.4
Состав продуктов превращения этилена при его циркуляции через слой

Время восстановительной активации, ч	Этилен		
	4	8	12
CO _x	-		
C ₁	-	-	-
C ₂	4	-	-
C ₂	90	90,0	69,6
C ₃			
C ₃	-	0,5	0,3
C ₄	2		
C ₄	4	1,8	8,2
C ₅	-	0,8	2,2
C ₆	-	3,0	9,0
C ₇	-	0,9	2,5
C ₈	-	1,8	5,8
C ₉	-	0,3	0,7
C ₁₀	-	0,5	0,8
C ₁₁	-	0,2	0,4
C ₁₂	-	0,2	0,5
Всего	-	10	30,4
Оксигенаты	-	-	-

Согласно приведенной схеме (4.11), этанол подвергается дегидратации и образованию ДЭЭ, который разлагается с образованием дополнительного количества этилена. Этилен подвергается олигомеризации с образованием фракции олефинов, которая на платиносодержащих центрах подвергается гидрированию водородом, образуемым *in situ* в результате протекания параллельных реакций (4.5-4.9).

Таким образом, из полученных результатов следует, что ДЭЭ и этилен являются основными продуктами протекания ВДЭ, при этом включение этилена является одним из основных маршрутов роста углеродной цепи в реакции восстановительной дегидратации этанола в присутствии алюмоплатинового катализатора, содержащего кислотный носитель.

Влияние восстановительной активации на структуру платиносодержащих центров

Строение платиносодержащих компонентов исследовали методом абсорбционной спектроскопии [41].

Экспериментальный XANES спектр (рис. 4.5 а) исходного алюмоплатинового катализатора АП-64 характеризуется относительно малоинтенсивной «белой линией» со спектральным максимумом в районе 11569 эВ (белая линия в спектре XANES на L_3 -крае Pt формируется дипольноразрешенными электронными переходами $2p \rightarrow 5d$, поэтому его интенсивность напрямую коррелирует с числом вакансий в валентной $5d$ -оболочке атомов платины, т.е. с формальной степенью окисления). Известные спектры кислородных соединений платины (II) и (IV) характеризуются значительно более интенсивными белыми линиями со спектральными максимумами, сдвинутыми в сторону более высоких энергий. В то же время, для металлической платины (см. рис. 4.5 а) спектральный максимум еще менее интенсивен и сдвинут в сторону меньших энергий. Из известных стандартов к спектру исходного катализатора АП-64, как с точки зрения параметров белой линии, так и околосредней тонкой структуры, в интервале энергий 50–70 эВ выше края поглощения наиболее близок хлороплатинат (II) калия. По всей видимости, это означает, что до восстановления катализатора атомы платины преимущественно окружены атомами хлора, а зарядовое состояние платины близко к +2 (этот предварительный вывод согласуется с данными EXAFS). Неполное совпадение тонкой структуры XANES исходного катализатора АП-64 и K_2PtCl_4 может означать, что координационный полиэдр атомов платины в промышленном катализаторе отличается от плоского квадрата, реализующегося в K_2PtCl_4 .

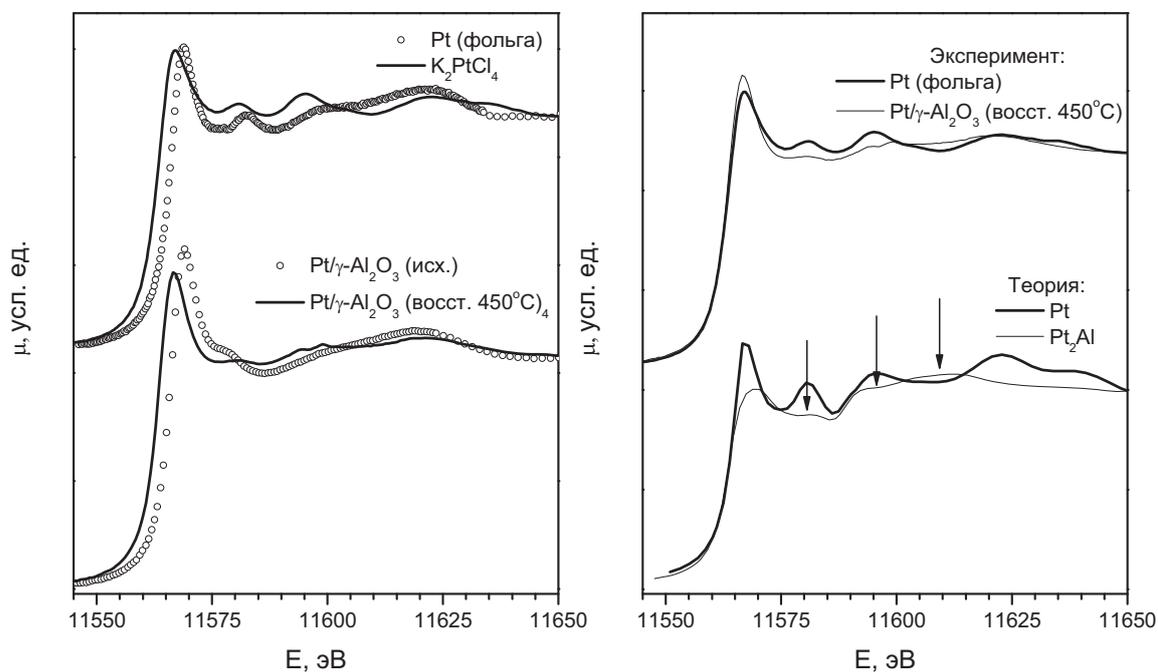


Рис. 4.5. Экспериментальные спектры XANES на L_3 -крае Pt (а) для исходного и восстановленного катализатора АП-64 в сравнении со спектрами стандартов и сопоставление экспериментального спектра восстановленного катализатора с результатами теоретического расчета для металлической платины и интерметаллида Pt_2Al [47] (б)

Восстановительная обработка приводит к значимым изменениям спектра XANES катализатора: высота белой линии несколько уменьшается, спектр сдвигается в сторону меньших энергий на ~ 2 эВ, изменяется тонкая структура спектра. При этом вид спектра приближается к наблюдаемому для металлической платины. Тем не менее, нет оснований говорить о полном совпадении спектра восстановленного катализатора и металлической платины. Для более детального анализа возможного электронного состояния и структуры платины в восстановленном катализаторе проведено теоретическое моделирование спектров XANES для металлической платины и сплава Pt_2Al [15] в программе FEFF8. Полученные результаты показаны на рис. 4.5б. Отчетливо видно, что наблюдаемые различия между экспериментальными спектрами Pt и восстановленного катализатора хорошо воспроизводятся в теоретическом расчете для интерметаллида Pt_2Al (наиболее информативные области спектров указаны стрелками на рис. 4.5). Этот результат указывает на возможное образование прямых контактов платина–алюминий в восстановленном катализаторе.

Дополнительная, более надежно интерпретируемая информация о локальном атомном окружении платины в катализаторах может быть получена из анализа спектров протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения EXAFS.

Кривые псевдорадимального распределения, полученные фурье-преобразованием нормализованного EXAFS-сигнала для исходного и восстановленных образцов катализатора АП-64, приведены на рис. 4.6, а в табл. 4.5 даны уточненные значения параметров локальной структуры.

В исходном катализаторе АП-64 координационная сфера атомов платины, по всей видимости, содержит преимущественно ионы хлора. Экспериментальная кривая лучше всего согласуется с уточненной теоретической для модели с двумя неэквивалентными расстояниями Pt-Cl 2,28 и 2,46 Å и суммарным координационным числом около 4. На больших расстояниях

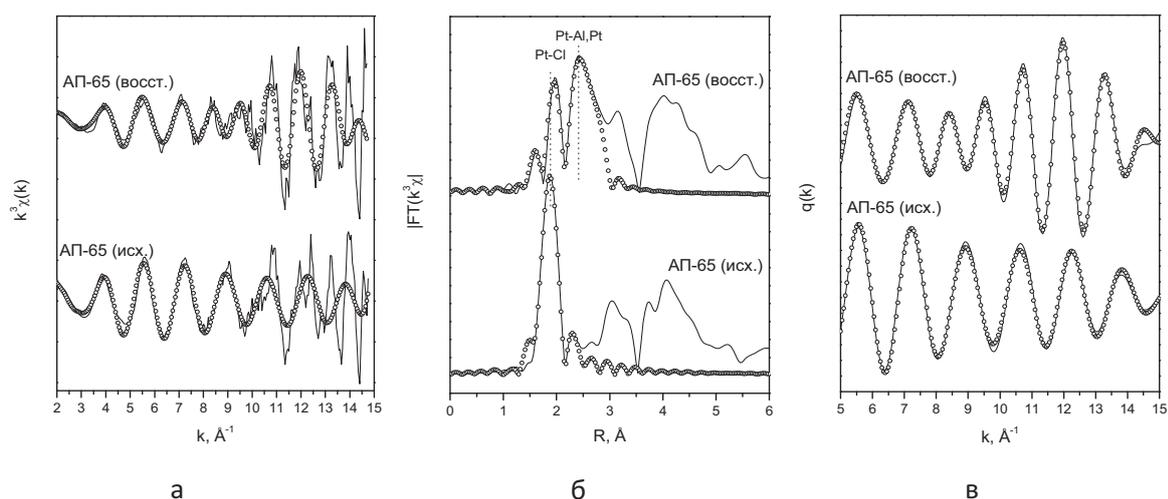


Рис. 4.6. Экспериментальные спектры EXAFS на L3-крае Pt для исходного и восстановленного катализатора АП-64 (сплошные линии) и результаты уточнения структурных моделей (точки). а – кривые нормализованного EXAFS-сигнала $k^3\chi(k)$, б – фурье-трансформанты, в – кривые, полученные обратным фурье-преобразованием по анализируемому интервалу расстояний $q(k)$

Таблица 4.5

Эффективные координационные числа (N) и межатомные расстояния R в ближайшем окружении атомов платины в алюмо-платиновом катализаторе до и после восстановления, по данным EXAFS

Образец	Коорд. сфера	N	R , Å	ΔE , эВ	R_r
Исх. катализатор АП-64	Pt-Cl	2,6	2,26	15,2	0,004
		1,1	2,43		
Восст. катализатор АП-64 (50 атм H_2 , 450°C, 12 ч)	Pt-O	0,4	1,97	12,9	0,038
	Pt-Cl	0,8	2,29		
	Pt-Al	1,2	2,57		
	Pt-Pt	1,8	2,72		

(3–5 Å) в фурье-трансформанте наблюдаются относительно интенсивные максимумы нерегулярной формы, что может означать, что атомы платины не образуют изолированных молекулярно-ионных фрагментов, а включаются в достаточно жесткий низкосимметричный каркас, состоящий из тяжелых атомов. Одним из возможных вариантов может быть химическое «пришивание» платины к поверхностным центрам $\gamma-Al_2O_3$ через 1 или 2 мостиковых атомов хлора.

После восстановительной обработки интенсивность пика Pt-Cl значительно снижается. Тем не менее, согласно результатам уточнения, в координационном окружении платины сохраняются атомы хлора с эффективным координационным числом <1 и появляются атомы кислорода на расстоянии Pt-O 1,97 Å ($N=0,4$), которые, скорее всего, указывают на формирование связей платины с кислородом носителя по мере удаления ионов хлора. На существование окисленных форм ионов платины, остающихся на поверхности катализатора при восстановлении, указывают результаты многих ранних исследований [48-50]. Кроме того, в фурье-трансформанте спектра EXAFS восстановленного катализатора появляется новый интенсивный пик на ~ 2.5 Å (без учета фазовой поправки), характерный для прямых контактов металл–металл (см. рис. 4.5). Проверка возможных комбинаций вкладов Pt-Pt, Pt-Al, Pt-Pt, Al показала, что появление этого пика, наиболее вероятно, может быть объяснено сочетанием вкладов контактов Pt-Al и Pt-Pt с межатомными расстояниями 2,57 и 2,72 Å соответственно и суммарным координационным числом ~ 3 . Эти межатомные расстояния и соотношения координационных чисел $N(Pt-Al)/N(Pt-Pt)$ достаточно надежно указывают на то, что в ходе жесткой восстановительной обработки в катализаторе формируются ультрадисперсные кластеры (возможно, состоящие всего из нескольких атомов) алюмоплатинового сплава со структурой, близкой к Pt_2Al . Следует также подчеркнуть, что структура дальних контактов на расстояниях 3–5 Å для восстановленного катализатора лишь незначительно отличается от наблюдаемых для исходного катализатора.

Недавно методом электронной микроскопии, снабженной высокоэнергетической станцией, и XAS-спектроскопии было показано, что металлические частицы формируются на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ после нанесения комплекса $[Pt(NH_3)_4(OH)_2] \times H_2O$, как без термической обработки, так и без восстановления. Было отмечено, что субнаноразмерные частицы платины характеризуются узким распределением по размерам, имеют вид расплющенной капли и сильно взаимодействуют с подложкой [51]. Другой группой исследователей было обнаружено, что при восстановлении Pt/Al_2O_3 катализатора при 800°C формируются частицы алю-

моплатинового сплава состава Pt_8Al_{21} [52-54]. В [55] методом ПЭМ были найдены частицы метастабильного интерметаллида состава Al_2Pt , полученные при восстановлении алюмоплатинового катализатора уже при $500^\circ C$. При более высоких температурах были также идентифицированы структурно упорядоченные интерметаллиды октаэдрической структуры состава Pt_8Al_{21} [55]. Авторы этой работы предполагают, что платина, подобно ионам Rh, включается в кристаллическую структуру оксида алюминия и затем претерпевает частичное восстановление. Ионный радиус Pt^{4+} больше ионного радиуса ионов Al^{3+} . Однако возможность такого включения ионов платины в приповерхностные слои оксида алюминия не исключена.

Рассматривая механизм образования платина/алюминиевых интерметаллидов, авторы считают, что на первой стадии ионы Pt^{4+} могут взаимодействовать с гидроксильными группами поверхности и затем с ионами алюминия в октаэдрических позициях $\beta-Al_2O_3$ [55]. Восстановление ионов Pt^{4+} и затем восстановление и связывание в кластер ионов алюминия приводит в итоге к формированию на поверхности оксида алюминия катионных вакансий.

На кривых РРА вокруг платины в области 3,5–4,5 Å прослеживаются плохо разрешенные пики дальней тонкой структуры (см. рис. 4.6). Можно предположить, что эта область представлена набором межатомных расстояний в разупорядоченных полиэдрах, формирующихся платиной при ее взаимодействии с координационно-ненасыщенными центрами оксида алюминия.

Можно ожидать, что образование катионных вакансий, вызванное удалением атомов алюминия из структуры оксида алюминия, приведет к усилению кислотных свойств поверхности.

Кислотно-основные свойства алюмоплатинового катализатора

Исследование температурно-программированной десорбции аммиака с поверхности образцов катализатора АП-64 при различных видах обработки (рис. 4.7, табл. 4.6) выявило кислотные центры, отвечающие энергиям активации десорбции (E_d) в интервале < 130 кДж/моль (кислотные центры слабой и средней силы) и ≥ 130 кДж/моль (сильные кислотные центры).

Как видно из рис. 4.7, кривая 1 ТПД аммиака для исходного образца 1 имеет один температурный максимум (при $\sim 177^\circ C$). Высокотемпературная часть пика растянута, причем при $\sim 470^\circ C$ наблюдается небольшой пик десорбции водорода, образующегося при разложении аммиака на платиновом центре при этой температуре.

Картина резко меняется при десорбции аммиака с поверхности катализатора, восстановленного водородом при $450^\circ C$ и 50 атм, но насыщенного аммиаком без предварительной термообработки (образец 2). На кривой ТПД (рис. 4.7, кривая 2) отмечено два пика с $T_{\text{макс.}} \sim 199$ и $477^\circ C$. Низкотемпературный пик соответствует энергии $E_d < 130$ кДж/моль. По своему положению и числу центров он близок к соответствующему пику для образца 1. Высокотемпературный пик отвечает кислотным центрам с $E_d \geq 130$ кДж/моль. Количество таких центров составляет $\sim 57\%$ от суммарного числа центров, что более чем в 1,6 раза превосходит число таких центров в исходном образце.

Кривые 3, 4 на рис. 4.7 отражают процесс десорбции аммиака с АП-64, восстановленного в водороде 12 ч при $450^\circ C$ и 50 атм и предобработанного 1 ч в H_2 при 1 атм и той же температуре перед проведением ТПД (образец 3); или с поверхности исходного катализатора, восстановленного в токе H_2 (12 ч и 1 атм) непосредственно перед насыщением аммиаком (образец 4). Формы кривых ТПД для образцов 3 и 4 заметно различаются. Различаются и количества адсорбированного аммиака. Причем, если для образца 3 можно отметить отчетливый макси-

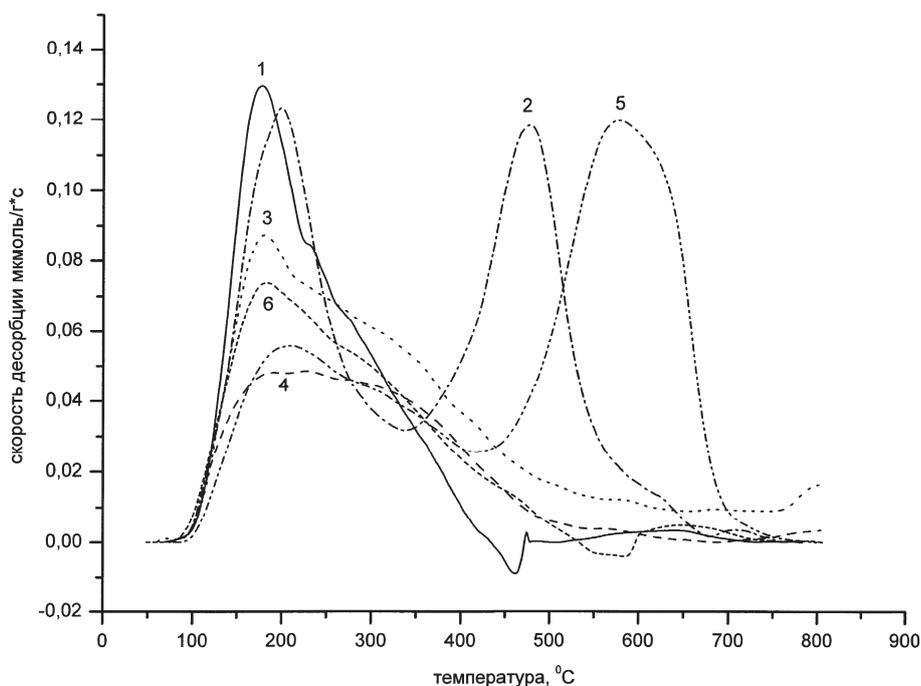


Рис. 4.7. Температурно-программированная десорбция аммиака с поверхности образцов катализатора АП-64.

1 – образец 1: исходный АП-64, предобработан при 500°C на воздухе 1 ч; 2 – образец 2: АП-64 восстановлен в водороде при 450°C и 50 атм, ТПД без предварительной термообработки; 3 – образец 3: АП-64 восстановлен в водороде при 450°C и 50 атм, предобработан 1 ч в H₂ (1 атм) и при 450°C; 4 – образец 4: исходный АП-64, восстановленный перед ТПД в H₂ (1 атм) 12 ч при 450°C; 5 – образец 5: АП-64 восстановлен в водороде при 450°C и 50 атм, предобработан 1 ч в H₂ (1 атм) при 450°C, после чего насыщен парами воды 0,5 ч.

Таблица 4.6

Распределение кислотных центров по энергиям активации десорбции аммиака

Образец	Общее число центров, мкмоль/г	Число центров в мкмоль/г с энергией активации десорбции аммиака E _a , кДж/моль	
		< 130 кДж/моль	≥ 130 кДж/моль
Образец 1	142	113 (79,7%)*	29 (20,3%)
Образец 2	233	100 (42,9%)	133 (57,1%)
Образец 3	159	85 (53,5%)	74 (46,5%)
Образец 4	99	55 (55,6%)	44 (44,4%)
Образец 5	242	58 (24,0%)	184 (76,0%)
Образец 6	116	75 (64,7%)	41 (35,3%)

* В скобках указано относительное содержание кислотных центров данного типа

мум с $T_{\text{макс.}} \approx 180^\circ\text{C}$, то для образца 4 максимумов на кривой не наблюдалось. Доля сильных центров на указанных образцах близка к 45%.

Из результатов этого эксперимента можно заключить, что длительная обработка водородом катализатора Pt/Al₂O₃ приводит к увеличению числа сильных кислотных центров. Их относительное содержание в ~2 раза превосходит соответствующую величину для подобных центров на поверхности исходного невосстановленного катализатора.

Как известно, оксид алюминия, служащий носителем для платины, содержит как брэнстедовские, так и кислотные центры Льюиса. Длительное восстановление, как показано, генерирует на его поверхности сильные апротонные центры. Возможно, появление интенсивного пика на кривой ТПД (см. рис. 4.7, кривая 2) связано с образованием на поверхности катализатора кислотных центров иной природы. Действительно, как показали квантово-химические расчеты [24] и ИК-спектральные и ТПД-исследования катализаторов, адсорбировавших воду и аммиак [25], образование комплексов молекул воды с апротонными центрами цеолита Y ведет к генерации сильных брэнстедовских центров за счет поляризации O-H связей в молекулах H₂O. Именно подобный механизм формирования дополнительного количества сильных, в данном случае – брэнстедовских, кислотных центров происходит на восстановленном катализаторе. Источником паров воды при этом могут служить молекулы H₂O, возникшие в процессе восстановления катализатора, а также вода, отщепляющаяся от спирта при дегидратации в ходе его превращения [56, 57].

Это предположение подтверждают результаты по ТПД аммиака с поверхности восстановленного АП-64, прокаленного в токе H₂ (1 ч при 450°C; соответствует образцу 3), на котором предварительно были адсорбированы пары воды (так же в токе водорода) под парциальном давлением 4,57 мм рт.ст. в течение 0,5 ч при комнатной температуре с последующей отдувкой водородом 0,5 ч при 100°C. Следует учесть, что как средняя, так и максимальная энергия активации десорбции воды для оксида алюминия много выше, чем для аммиака [58], т.е. в ходе ТПД NH₃ с поверхности гидратированного АП-64 аммиак не вытесняет молекулы воды с адсорбционных центров и наблюдаемые данные характеризуют распределение по силе брэнстедовские кислотные центры, источником которых теперь окажутся молекулы воды. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.7 (кривая 5) и в табл. 4.6 (образец 5). Как видно из рис. 4.7, в результате адсорбции воды формируется высокотемпературный пик с максимумом при 576°C, отвечающим десорбции аммиака с протонодонорных центров. Примечательно, что этот пик смещен в область более высоких температур по сравнению с образцом 2. Причем средняя энергия активации десорбции аммиака с сильных кислотных центров $\langle E_d \rangle$, отвечающих данному пику, составляет 190 кДж/моль, тогда как для образца 2 лишь 173 кДж/моль. Отсюда следует, что молекулы воды в первую очередь адсорбируются на наиболее сильных электроноакцепторных центрах свежепрокаленного в токе H₂ образца и образуют также сильные протонодонорные центры.

Этот вывод был дополнительно подтвержден следующим экспериментом. Исходный катализатор АП-64 подвергали окислительной предобработке, аналогично образцу 1. Затем на нем адсорбировали пары воды, так же как на образце 5, слабо связанную воду удаляли при 100°C (за 0,5 ч), образец охлаждали до комнатной температуры, насыщали аммиаком и проводили ТПД-эксперимент по стандартной методике. Полученная кривая 6 приведена на рис. 4.7, а распределение кислотных центров по энергиям активации десорбции в табл. 4.6. Как видно из рис. 4.7, величины адсорбции аммиака на образцах 1 и 6 и формы их ТПД-кривых сильно различаются. Пик десорбции водорода на образце 6 смещен в область высоких температур

до $\sim 600^\circ\text{C}$. Доля сильных кислотных центров возросла с 20,3% (исходный катализатор без предварительной адсорбции воды) до 35,3% (на образце 6). Соответственно выросла и средняя энергия активации десорбции с сильных кислотных центров: от 144 кДж/моль (образец 1) до 151 кДж/моль (образец 6). Из приведенных данных следует, что в случае предварительной адсорбции паров воды на окисленном катализаторе (образец 1) не происходит резкого увеличения доли сильных протонодонорных кислотных центров, в отличие от восстановленного предварительно гидратированного образца 5. Однако число сильных кислотных центров для образца 6 все же больше, чем на исходном негидратированном образце 1 (см. табл. 4.6).

Исследование особенностей механизма восстановительной дегидратации этанола методом теории функционала плотности

Поверхность восстановленного алюмоплатинового катализатора моделировали кластерным методом. Расчеты проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала электронной плотности PBE [59] и базисного набора SBK (с соответствующими основными псевдопотенциалами для тяжелых атомов) [60, 61] по программе ПРИРОДА 13 [62, 63]. Для систем с открытыми электронными оболочками использовали неограниченный метод Кона-Шэма (UKS). С целью рассмотрения основных стадий превращения этанола был проведен теоретический анализ по изучению превращения этанола на платино-алюминиевых центрах. В качестве модельного кластера было бы логично рассмотреть Pt_4Al_2 , однако такой кластер слишком мал для моделирования хемосорбции двух молекул этанола, поэтому он был расширен до кластера Pt_6Al_4 . На основании теоретических расчетов получены энергетические параметры хемосорбции превращения этанола на кластере Pt_6Al_4 , приведенные в табл. 4.7, а на фиг. 4.1 (цв. вклейка) приведена проекция реакционного пути адсорбированного 1-го моля этанола на платино-алюминиевом кластере.

Из данных теоретического анализа следует, что дегидратация этанола в этилен протекает через последовательный разрыв связей C–H и C–O, а лимитирующая стадия зависит от того, на каком из атомов (Pt или Al) координируется ОН группа спирта. При этом энергетически выгоден перенос протона с молекулы адсорбированного этанола на атомы платины, а гидроксильной группы – с атома Pt на ближайший атом Al.

Оценка активационного параметра указывает, что димеризация хемосорбированных атомов этилена на платино-алюминиевом центре маловероятна.

Предполагается, что основная роль металлсодержащего кластера заключается в донировании хемосорбированного этилена на ближайшие кислотные центры, на которых и протекает его олигомеризация в углеводородную фракцию $\text{C}_3\text{--C}_{10}$.

Вероятно, длительная восстановительная активация катализатора и последующая обработка поверхности парами воды, образуемой в процессе дегидратации этанола, наряду с формированием платино-алюминиевых кластеров способствует зарождению на поверхности носителя гидроксильрованных вакансий, формирующих сильные кислотные центры. Платино-алюминиевые кластеры донируют хемосорбированный этилен на сильные кислотные центры, на которых протекает его олигомеризация и гидрирование [46].

На фиг. 4.1 (цв. вклейка) представлен график энергетических параметров основных пред-реакционных, реакционных комплексов и промежуточных соединений в процессе хемосорбции этанола на платино-алюминиевом кластере.

Таблица 4.7

Основные энергетические параметры хемосорбции этанола на кластере Pt₆Al₄

№	Стадии	ΔG	E_A
1	Адсорбция первой молекулы этанола	4,4	-
2	Разрыв С-Н связи на атоме платины	5,3	19,9
3	Перенос Н от Pt в позицию между двумя атомами Pt	-7,0	-2,3
4	Разрыв С-О связи	-35,9	2,5
5	Десорбция C ₂ H ₄	9,3	-
6	Перенос группы OH от Pt к Al	-	-
7	Адсорбция второй молекулы этанола	3,4	-
8	Разрыв С-Н связи на атоме платины	20,8	35,7
9	ОН	-0,6	-1,5
10	Разрыв С-О связи	-37,4	-1,0
11	Димеризация этилена	9,0	55,2
12	Десорбция C ₂ H ₄ (одного из двух)	2,8/-7,5	-
13	Десорбция обоих C ₂ H ₄	-1,9	-

При этом сильно взаимодействующие с алюминием атомы платины частично теряют способность в крекирующей и гидрирующей активности. Как следствие, перенос водорода на олефины не препятствует росту углеродной цепи.

Длительное восстановление водородом алюмоплатинового катализатора при повышенной температуре приводит к кардинальному изменению его селективности в превращениях этанола. Катализатор проявляет бифункциональность в реакциях этанола и диэтилового эфира, ведущих к образованию алканов C₃-C₁₀₊. Как показали опыты по изучению структуры и кислотно-основных свойств поверхности, длительное восстановление приводит к существенному повышению кислотности катализатора, способствующей ускорению реакций, ведущих к росту углеродного остова продуктов, возникающих из этанола. Причем в этот процесс вовлекается этилен, возникающий из этанола. Это приводит к повышению выхода алканов нормального строения. Рециркуляция через слой катализатора этиленсодержащего газа, покидающего реактор, способствует развитию этого процесса.

Литературные данные и полученные в этой работе результаты позволяют предположить, что в ходе длительной обработки водородом при повышенной температуре происходят микрофазовые изменения поверхности, формируются наноразмерные кластеры платино-алюминиевого интерметаллида (Pt₂Al) и зарождаются дефекты типа катионных вакансий, относящихся к сильным апротонным кислотным центрам.

Взаимодействие этих апротонных центров с молекулами воды, десорбирующимися с поверхности γ -Al₂O₃, а также с водой, образующейся в процессе гидротермальной обработки, приводит к формированию сильных протонных кислотных центров. Реакция (4.1) так же может быть источником воды для генерации протонных центров.

Источником водорода, необходимого для образования алканов (см. реакцию 4.1), служит этанол, подвергающийся дегидрированию по реакциям (4.3–4.8), на платиносодержащих центрах, которые, возможно, также участвуют в реакции (4.1).

Кросс-конденсация углеродной цепи этанола с биооксигенатами

Реакции кросс-конденсации углеродного остова этанола совместно с рядом оксигенатов расширяет возможности использования реакции ВДЭ для получения важных продуктов.

В [40] обнаружено, что молекулы одноатомных спиртов, различающихся природой углеводородного остатка, способны вступать в реакции кросс-конденсации, давая в качестве продукта углеводород, углеродный остов которого «сшит» из радикалов исходных спиртов. Так, кросс-конденсация спиртов ациклического и алициклического рядов – прямой синтез ценных алкилциклоалканов.



Циклопентанол не является реагентом, образуемым в микробиологических процессах, однако с использованием алициклического соединения была продемонстрирована способность со-реагента включаться в рост углеводородной цепи. Выход алкилциклопентана составил 15–20%.

В присутствии модифицированного алюмоплатинового катализатора в реакции восстановительной дегидратации этанола ацетон и глицерин включаются в рост цепи, повышая выход алкановой фракции $\text{C}_3\text{-C}_{10+}$. В табл. 4.8 представлен состав образуемых продуктов [41, 65].

Выход алканов с нечетным числом углеродных атомов (C_5 , C_7 , C_9), возникающих при реакциях этанола с ацетоном и глицерином, заметно выше, чем в превращениях индивидуального этанола. Молярное отношение выхода алканов с нечетным числом атомов углерода к выходу алканов с четным числом атомов С (табл. 4.9), свидетельствует о вовлечении атомов углерода молекул ацетона и глицерина в рост углеродной цепи. При этом относительная степень включения зависит от природы сореагента этанола.

Реакция кросс-конденсации углеродного остова этанола с ацетоном и глицерином протекает на промышленном платино-рениевом катализаторе Pt-Re/ Al_2O_3 (ПР-71). Модификация

Таблица 4.8

Состав продуктов, образуемых из биооксигенатов

Продукты	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+20\%$ $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+20\%$ CH_3COCH_3
	Выход, мас. %		
H_2	0,4	0,1	0,2
C_1	7,5	4,7	7,6
C_2	15,2	11,3	14,0
$\text{C}_3\text{-C}_{12}$	25,5	41,4	46,3
$\text{CO}+\text{CO}_2$	50,7	35,5	29,4
Оксигенаты	0,2	5,8	1,6
Ароматические у/в	0,6	0,6	0,7
Циклические у/в	0,0	0,4	0,2
Σ	100,0	100,0	100,0

Таблица 4.9
Отношение выхода углеводородов с нечетным числом атомов углерода к углеводородам, содержащим четное число атомов углерода в продуктах кросс-конденсации этанола с ацетоном и глицерином

$C_{\text{нечет}}/C_{\text{четн}}$	C_2H_5OH	$C_2H_5OH+20\%$ CH_3COCH_3	$C_2H_5OH+20\%$ $C_3H_5(OH)_3$
C_5/C_6	0,2	2,8	1,1
C_7/C_8	0,3	8,5	0,9
C_9/C_{10}	0,5	2,3	1,1

платиносодержащих компонентов рением существенно снижает гидрирующую активность системы по сравнению с платиносодержащей. Это сказывается на продуктах превращения этанола, протекающего в инертной среде при тех же условиях, что и ВДЭ в присутствии Pt/ Al_2O_3 . Фракция олефинов C_3-C_{10+} является основным продуктом превращения этанола в присутствии предварительно восстановленного Pt-Re/ Al_2O_3 катализатора (рис. 4.8) [66].

Состав продуктов превращения этанола в присутствии алюмоплатиновых катализаторов АП-64 и ПР-71 позволяет сделать вывод о схожести механизма превращения. Различие в результатах, полученных на АП-64 и ПР-71, заключается в подавленной гидрирующей активности платино-рениевого катализатора, в результате чего основными продуктами являются олефины фракции C_3-C_{12} , в то время как в присутствии АП-64 конечным продуктом является фракция алканов [37-41].

Платино-рениевая система проявляет селективность в реакциях кросс-конденсации углеводородного остова этанола с пропанолом нормального и изостроения, глицерином и ацетоном. На рис. 4.9 представлен выход углеводородов фракции C_4-C_{12} при совместном превращении рассматриваемых оксигенатов в проточном и проточно-циркуляционном режимах.

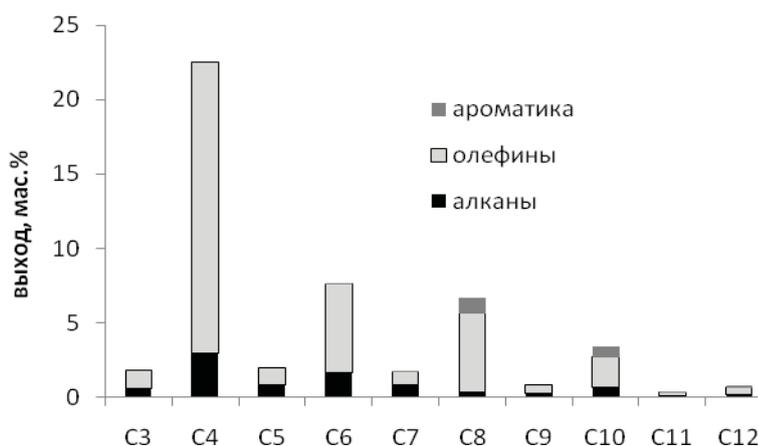


Рис. 4.8. Состав продуктов превращения этанола в присутствии Pt-Re/ Al_2O_3 катализатора в проточно-циркуляционном режиме

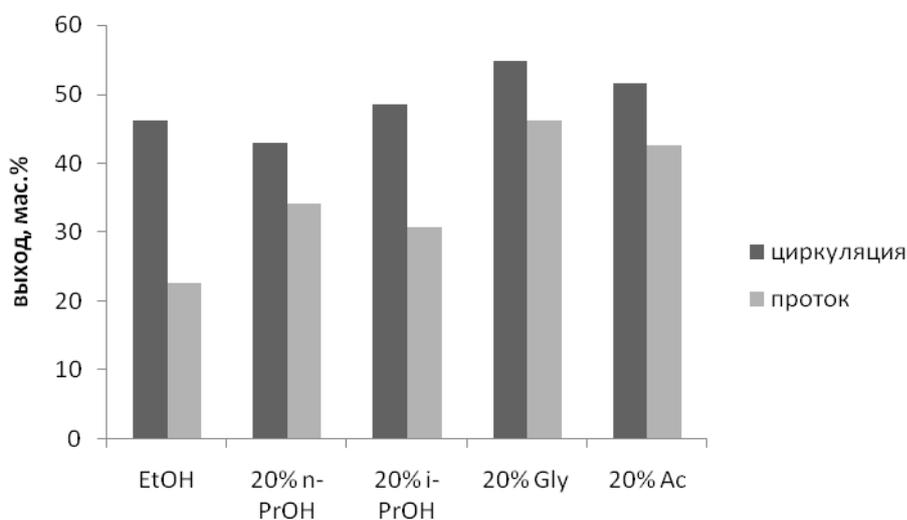
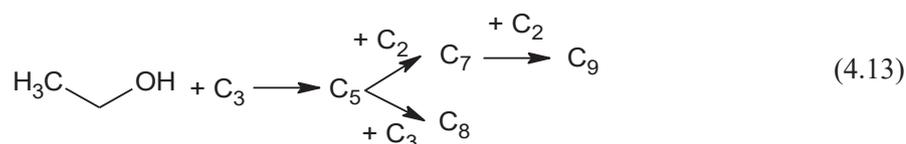


Рис. 4.9. Выход фракции углеводородов C_{4+} , полученных в ходе превращения индивидуального этанола и его смесей с сореагентами (содержащими 80 об.% этанола и 20 об.% сореагента) в присутствии Pt-Re/ Al_2O_3 катализатора в проточно-циркуляционном и проточном режимах

Можно видеть, что добавка 20 об.% глицерина или ацетона к этанолу заметно увеличивает выход целевой фракции. При этом, как видно из рис 4.9, наиболее заметное увеличение выхода углеводородов фракции C_4 - C_{12} при добавке сореагентов наблюдается в проточно-циркуляционном режиме.

В обоих рассмотренных случаях ацетон и глицерин являются наиболее активными сореагентами с этанолом, т.е. максимально увеличивают выход целевых углеводородов C_4 - C_{12} . Количественную оценку образования продуктов в реакции кросс-конденсации углеродного скелета этанола с оксигенатами, содержащими в цепи три атома углерода, можно привести в качестве отношения мольного выхода продуктов кросс-конденсации (образующихся согласно уравнению 4.13) к их выходам, полученным в ходе превращения индивидуального этанола (табл. 4.10). Тенденция возрастания относительного содержания углеводородов C_5 , C_7 и C_9 различна и, вероятно, зависит от реакционной способности используемого сореагента и относительной скорости последовательных стадий роста цепи (см. табл. 4.10).



Следует отметить, что предложенный выше механизм роста углеродной цепи за счет олигомеризации этилена в ходе конверсии индивидуального этанола маловероятен для кросс-конденсации этанола и ацетона. Возможно, в ходе каталитического цикла происходит взаимо-

Таблица 4.10

Отношение выходов вероятных продуктов кросс-конденсации 80 об.% этанола и 20 об.% сорреагентов C₃ в проточно-циркуляционном режиме

Относительный выход углеводов с нечетным числом атомов	EtOH+20%Gly	EtOH+20%n-PrOH	EtOH+20%i-PrOH	EtOH+20%Ac
C ₅ (сорреагент)/C ₅ (EtOH)	5,0	4,3	6,0	9,4
C ₇ (сорреагент)/C ₇ (EtOH)	7,4	2,6	4,7	15,4
C ₈ (сорреагент)/C ₈ (EtOH)	0,7	1,5	0,6	1,2
C ₉ (сорреагент)/C ₉ (EtOH)	1,5	1,7	-	2,1

действие хемосорбированных на поверхности катализатора этилена и ацетона, аналогично альдольно-кетоновой конденсации. Косвенно эта гипотеза подтверждается большим относительным выходом углеводов C₅ и C₇ в ходе кросс-конденсации этанола с изопропанолом по сравнению с н-пропанолом. Термодинамически для изопропанола процессы дегидрирования и дегидратации практически равновероятны, поэтому на первой стадии образуются примерно равные количества ацетона, который вносит основной вклад в образование продуктов C₅, C₇, и пропилена, который может приводить к образованию углеводов C₈ и C₉. В рамках предложенной гипотезы можно объяснить и высокую активность глицерина, который при 290°C разлагается с образованием акролеина и воды. Акролеин, в свою очередь, имеет π-связь и карбонильную группу, т.е. может взаимодействовать с этиленом и по маршруту олигомеризации, и по маршруту альдольно-кетоновой конденсации. Следует также учитывать, что у катализатора ПР-71 гидрирующая/дегидрирующая функция заметно ослаблена по сравнению с алюмоплатиновым катализатором, что выражается в образовании главным образом олефинов. Поэтому, из изо- и н-пропанола карбонильные соединения образуются с меньшей интенсивностью, чем пропилен, что и обуславливает более низкий выход целевых углеводов по сравнению с полученным в ходе кросс-конденсации этанолом с ацетоном и/или глицерином.

Структура и состояние платино-ренийевых компонентов для промышленного образца катализатора после восстановления и катализа исследовались методами XANES и EXAFS [67].

Результаты обработанных структурных исследований (R – расстояния, Å; N – соответственные координационные числа), полученные из спектров EXAFS (Me-L₃ край, где М-Pt, Re), относительно локального окружения платины и рения для исследованных образцов и реперных соединений представлены в табл. 4.11, 4.12.

На спектрах XANES (Pt-L₃ края) для всех исследованных образцов наблюдается характерная белая линия (2p-5d переход) [67], амплитуда этой линии (максимальная для реперного образца PtO₂) при исследовании многофазной системы напрямую связана с наличием окисленной фазы [68] (рис. 4.10). Также следует отметить, что белая линия имеет некоторую амплитуду даже для платиновой фольги, однако сам спектр фольги сдвинут в область меньших значений энергий на несколько эВ в сравнении с PtO₂, что вполне соответствует литературным данным [69, 70].

Следует отметить, что в спектре XANES (Pt-L₃ край) для исследованного Pt-Re/Al₂O₃ промышленного образца наблюдаются некоторые характерные особенности, указывающие на

Таблица 4.11

Данные EXAFS локального окружения платины для исследованных образцов катализаторов

№ образца	Промышленный Pt-Re/Al ₂ O ₃						PtO ₂ репер		1,7% Pt-Cl/ZSM-5 репер		Pt-foil	
	Модель 1		Модель 2		Модель 3		R, Å	N	R, Å	N	R, Å	N
Pt-O	---	---	---	---	~2,02	~1,5-2,0	2,01	6,0	---	---	2,77	12,0
Pt-Cl	---	---	~2,25-2,30	~1,5-2,0	---	---	---	---	2,25	5,9	---	---
Pt-Me Me=Pt,Re,Al	~2,50-2,60	~7,9	~2,65-2,70	~3,5-4,0	~2,65-2,70	~2,5-3,0	---	---	---	---	---	---
Pt-Al	---	---	---	---	~2,46	~2,5	---	---	---	---	---	---

R – расстояния, Å; N – координационные числа

Таблица 4.12

Данные EXAFS локального окружения рения для исследованных образцов

№ образца	Pt-Re/Al ₂ O ₃ Пром. образец		1,2%Re/Al ₂ O ₃ Модел. образец		ReO ₂ [149]		ReO ₃ [150]		Re ₂ O ₇ [151]		(NH ₄)-ReO ₄ [152]	
	R, Å	N	R, Å	N	R, Å	N	R, Å	N	R, Å	N	R, Å	N
Re-O	~1,74-1,78	~3,0	~1,75	~4,4	1,94-2,11	6,0	1,87	6,0	1,65-2,16	~5,0	1,74	4,0
Re-Me Me=Pt, Re, Al	~2,64	~1,0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Re-O-Al, Re	---	---	~3,25-3,30	~1,1	---	---	---	---	---	---	---	---

R – расстояния, Å; N – координационные числа

присутствие металлической и окисленной фаз, так, например, амплитуда белой линии большая, чем таковая для реперного образца Pt-фольги (см. рис. 4.10).

По-видимому, можно предполагать, что для данного образца большая часть платины заведомо находится в виде Pt⁰ (чистой или Pt-Re сплав), тогда как некоторая часть платины, вероятно, находится в окисленном состоянии, в виде ионов платины Pt²⁺ и Pt⁴⁺.

На спектрах XANES (Re-L₃ края) для исследованных систем – промышленного образца Pt-Re/Al₂O₃ и 1,7%Re/Al₂O₃ образца, наблюдается характерная высокоинтенсивная белая линия, связанная с переходом 2p-5d (см. рис. 4.10).

При сравнительном анализе спектров XANES (Re-L₃ края) для промышленного образца PtRe/Al₂O₃ и реперного образца 1,2%Re/Al₂O₃ наблюдаются некоторые отличия амплитуд белой линии и практически нет существенных изменений в положении соответствующих краев.

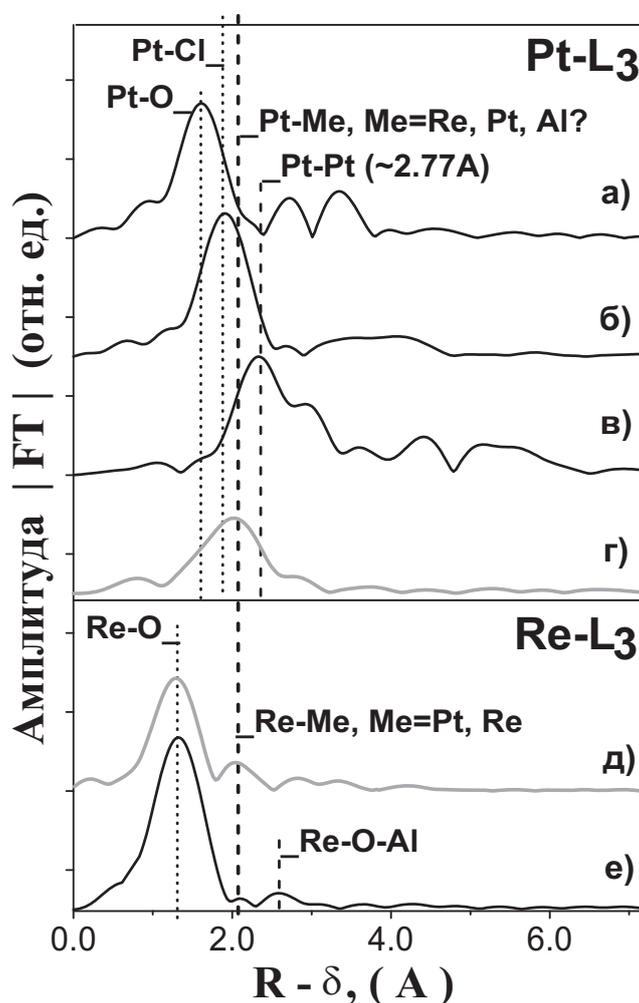


Рис. 4.10. Функции радиального распределения атомов для локального окружения платины и рения исследованных образцов.

Pt-L₃ край: а) оксид PtO₂, репер, б) образец 1,7%Pt-Cl/ZSM-5, репер [71], в) Pt-фольга, репер, г) промышленный катализатор Pt-Re/Al₂O₃; Re-L₃ край: д) промышленный катализатор Pt-Re/Al₂O₃, репер [72] е) модельный катализатор 1,2%Re/Al₂O₃, репер [72]

Ранее XANES (Re-L₃ края) реперного образца 1,2%Re/Al₂O₃ был подробно исследован в работе [72], было установлено, что практически весь рений находится в окисленном состоянии, преимущественно в виде ионов Re⁷⁺. Найденные отличия, связанные с понижением амплитуды белой линии для промышленного образца Pt-Re/Al₂O₃, возможно, связаны с вкладом в спектр менее окисленных состояний рения, не исключая вклада металлического Re⁰.

В рамках расчетной модели проверяли три возможных состояния платины: систему с упорядоченными наночастицами платины и Pt-Re сплава (модель 1); гипотезу присутствия в активном компоненте дополнительно к Pt и Pt-Re наночастицам некоторого остаточного вкла-

да Pt-Cl от использованного прекурсора (модель 2); возможного «сильного» взаимодействия малых платиновых наночастиц активного компонента с носителем Al_2O_3 с образованием смешанных Pt-Al структур (модель 3). Ранее в работах [46, 73] наблюдали подобное взаимодействие с образованием сложных Pt-Al систем при низкотемпературном восстановлении. Следует отметить, что третья модель более полно и достоверно описывает локальное окружение и удовлетворительно согласуется с данными других методов и литературными данными, при высоком качестве подгонки ($R_f = \sim 10\%$, для моделей 1 и 2, соответственно, $\sim 20\%$ и $\sim 14\%$). При проведении подгонки дополнительно к расстояниям Pt-Al и Pt-Me (Me = Pt, Re) потребовалось введение короткого расстояния Pt-O $\sim 2,0$ Å, поскольку варьирование только двух расстояний приводило к аномально коротким расстояниям Pt-Al, менее $\sim 2,3$ Å. Проведенная подгонка дает следующий набор координационных чисел (N) и межатомных расстояний (R): $R_{\text{Pt-O}} = \sim 2,02$ Å, $N = \sim 1,5-2,0$; $R_{\text{Pt-Al}} = \sim 2,46$ Å, $N = \sim 2,5-2,8$; $R_{\text{Pt-Me (Me = Pt, Re)}} = \sim 2,65-2,70$ Å, $N = \sim 2,5$.

Анализ полученных данных позволяет заключить следующее:

Первое полученное расстояние $R_{\text{Pt-O}} = \sim 2,0$ Å соответствует таковому для исследованных Pt-O систем [69, 70, 74, 11-13, 22], а соответствующее $N = \sim 1,5-2,0$ может указывать на остаточный Pt-O вклад $\sim 20\%$. Ранее подобное образование сложных смешанных оксидных и металлических фаз наблюдали в работах даже при жестких условиях восстановления нанесенных платиновых систем [75, 23] (см. табл. 4.11).

Второе полученное расстояние $R_{\text{Pt-Al}} = \sim 2,46$ Å короче на $\sim 0,1$ Å соответствующих расстояний в Pt_2Al системе [76, 24], при этом $N = \sim 2,5$. Вероятно, подобное укорочение связано с малым размером наночастиц и значительной структурной разупорядоченностью данной фазы взаимодействия.

Третье полученное в рамках модели расстояние $R_{\text{Pt-Me (Me = Pt, Re)}} = \sim 2,65-2,70$ Å и соответствующее $N = \sim 2,5-3,0$ являются характерными для малых моно- и би-металлических платиновых частиц. Следует отметить, что полученное значение расстояния Pt-Me практически совпадает при несколько заниженном значении N с таковыми для другой альтернативной модели (см. табл. 4.11).

Анализ EXAFS данных – функций радиального распределения атомов локального окружения рения (см. рис. 4.10 е, д) для исследованных образцов в сравнении с рентгеновскими дифракционными литературными данными для массивных соединений рения и результатами подгонки (см. табл. 4.12), позволяет сделать следующие выводы:

На кривой PPA для реперного образца $1,2\%\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 4.10 е) в области расстояний до ~ 3 Å присутствуют два значимых пика; первый высокоамплитудный пик (лежащий в области $\sim 0,8-1,9$ Å) был отнесен к коротким расстояниям от рения до кислорода, второй низкоамплитудный пик (лежащий в области $\sim 2,2-2,9$ Å) соответствует Re-O-Al расстояниям.

Проведенная подгонка дает следующий набор координационных чисел (N) и межатомных расстояний (R): $R_{\text{Re-O}} = \sim 1,75$ Å, $N = \sim 4,4$; $R_{\text{Re-O-Al,Re}} = 3,25-3,30$ Å, $N = \sim 1,1$.

Как видно из детального анализа данных (см. табл. 4.5), для исследуемого образца характерны короткие расстояния Re-O ($N = \sim 4,4$ – тетраэдр), более соответствующие соединениям Re^{7+} [27, 28], также небольшой вклад дают расстояния Re-O-Al, Re. Последнее свидетельствует и о связи с носителем, и о возможной агломерации стабилизированных на поверхности структур. Ранее методами ИК, рамановской спектроскопии и XAFS в работах [72, 77-79] при исследовании нанесенных ренийсодержащих катализаторов было установлено, что рений существует преимущественно в виде изолированных поверхностных структур $\text{ReO}_3\text{-OAl}$, также в работе [80] дополнительно к $\text{ReO}_3\text{-OAl}$ показано наличие «летучих» димеров Re_2O_7 . Отме-

ченные в литературе результаты хорошо согласуются с полученными данными, на основании которых можно утверждать о преимущественном вкладе изолированных поверхностных структур $\text{ReO}_3\text{-OAl}$, не исключая также частичной димеризации.

На кривой PPA для промышленного образца $\text{PtRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 4.10) в области расстояний до $\sim 3 \text{ \AA}$ также присутствуют два значимых пика (см. табл. 4.11). Первый высокоамплитудный пик (лежащий в области $\sim 0,9\text{--}1,9 \text{ \AA}$) был отнесен к расстояниям Re-O, однако его амплитуда существенно ниже, чем таковая для реперного образца – 1,2% $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при совпадении положений пиков. Второй низкоамплитудный пик (лежащий в области $\sim 1,7\text{--}2,4 \text{ \AA}$) сдвинут в область более коротких расстояний в сравнении с таковым для реперного образца – 1,2% $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Исходя из генезиса системы, данные расстояния можно отнести к коротким Re-Re, Pt «металлическим» расстояниям, однако укороченным на более чем $\sim 0,1 \text{ \AA}$ в сравнении с массивными металлами.

Выполненное моделирование дает соответствующий набор координационных чисел (N) и межатомных расстояний (R): $R_{\text{Re-O}} = \sim 1,74\text{--}1,78 \text{ \AA}$, $N = \sim 3,0$; $R_{\text{Re-Me (Me = Re, Pt)}} = \sim 2,65 \text{ \AA}$, $N = \sim 1,0$.

При анализе данных необходимо принимать во внимание способность рения образовывать смешанные Re-Pt биметаллические системы (до $\sim 15\%$ Re) [81] и его свойство легко окисляться при нанесении из исходных прекурсоров, как правило, имеющих более низкую степень окисления, до Re^{7+} , при этом идет образование лабильных поверхностных комплексов $\text{ReO}_3\text{-OAl}$ и «летучих» димеров Re_2O_7 , что значительно увеличивает дефектность и лабильность системы в целом [70, 81] Возможно, что это также способствует образованию смешанной Pt-Al фазы.

Ранее методом EXAFS изучалась структура платино-рениевых систем на модельных образцах, имеющих различное соотношение Re/Pt [82]. Однако содержание активных компонентов модельных образцов существенно отличалось от содержания активных компонентов в промышленном катализаторе. Из работы [82] были получены лишь данные для ближайшего окружения (первая сфера) одной платины: Pt-O ($\sim 2,0 \text{ \AA}$) и Pt-Cl ($\sim 2,3 \text{ \AA}$), что недостаточно для оценки фазового состояния и оценки эволюции активных компонентов.

Из анализа данных (см. табл. 4.12) следует, что рений присутствует и в виде поверхностных окисленных форм, и в виде биметаллических Pt-Re наночастиц, покрытых «оксидной шубой». Предложенная структурная модель хорошо согласуется с данными XANES спектроскопии о повышении вклада менее окисленных состояний рения в сравнении с предшествующим реперным образцом 1,2% $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Следует отметить, что роль рения в генезисе промышленного образца $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ остается до конца не выясненной, возможно, влияние рения выражается в специфическом модифицировании платиновых частиц, что в дальнейшем сможет приводить к образованию фазы взаимодействия Pt-Al.

Типичные микрофотографии и гистограммы распределения частиц образца $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до катализа приведены на рис. 4.11 а. Видно, что на поверхности образца присутствуют частицы сферической или округлой формы. Расстояние между единичными частицами значительное, варьируется от 30 до 70 нм. Микрофотографии ПЭМ и спектры ЭДА единичных частиц состоят из Re, Pt-Re и Pt, соответственно. Относительная частота детектирования Pt, Re и Pt-Re частиц в образце равна 15, 18 и 67%, соответственно. Таким образом, активная фаза катализатора состоит в основном из Pt-Re частиц. Из гистограммы (см. рис. 4.11 а) видно, что размер детектируемых частиц в образце $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до катализа лежит в интервале от 1 до 9 нм. Средний размер частиц равен 3 нм. Дифракция электронов, полученная с поверхности Pt-Re частиц размером 2 и 10 нм, приведена на рис. 4.12 а и 4.12 б, соответственно. Видно, что

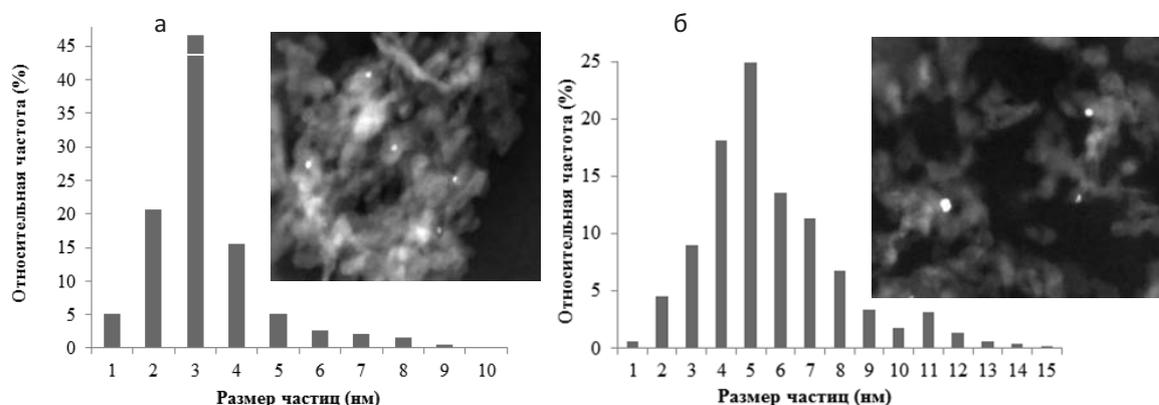


Рис. 4.11. Микрофотографии и гистограммы распределения частиц образца Pt-Re/Al₂O₃ до (а) и после катализа (б) в образце Pt-Re/Al₂O₃. Число обработанных частиц равно 193

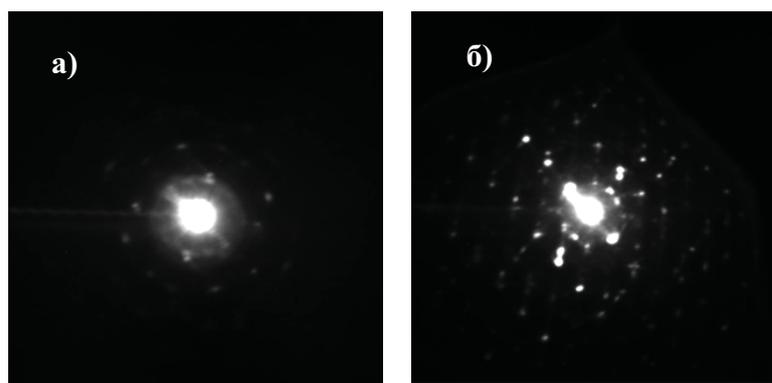


Рис. 4.12. Дифракция электронов с поверхности частицы Pt размером а – 2 нм и б – 10 нм

степень кристалличности в крупных Pt-Re частицах выше, что согласуется с литературными данными [82, 38].

Типичные микрофотографии и гистограммы распределения частиц образца Pt-Re/Al₂O₃ после катализа приведены на рис. 4.11 б. Видно, что на поверхности образца присутствуют частицы как округлой, так и неправильной формы. Расстояние между единичными частицами варьирует от 1 до 50 нм. Относительная частота детектирования Pt, Re и Pt-Re частиц равна 31, 27 и 42%, соответственно. Из гистограммы распределения частиц по размерам видно, что размер детектируемых частиц лежит в интервале от 1 до 15 нм, средний размер частиц равен 5 нм. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в ходе реакции (по-видимому, за счет воздействия температуры) поверхность катализатора перестраивается. Процесс перестройки поверхности катализатора сопровождается: 1) укрупнением единичных частиц и уменьшением

расстояния между единичными частицами; 2) изменением формы частиц с округлой на неправильную; 3) «расслоением» биметаллических частиц на отдельные монометаллические.

На основании структурных исследований показано сложное многофазное (окисленное, интерметаллидное и металлическое = Pt-O; Pt-Al, Pt-Pt, Pt-Re,) состояние активного компонента со стороны платины. Полученные структурные параметры, укороченные межатомные расстояния и низкие координационные числа однозначно свидетельствуют о существенных структурных искажениях и малом размере наночастиц (~2 нм) активного компонента.

По всей вероятности, «сильное» взаимодействие активного компонента с носителем реализуется уже на стадии нанесения, то есть платина садится на дефекты поверхности, что приводит к диспергированию, а далее при низкотемпературном восстановлении происходит только частичное восстановление активного компонента с образованием малых моно- и биметаллических платиновых и платино-рениевых наночастиц. Также в исследуемом образце происходит образование смешанной Pt-Al фазы взаимодействия. Вероятно, что именно первоначальное сильное диспергирование и локализация части платины на дефектах оксидного носителя способствуют образованию смешанной Pt-Al фазы.

Промышленный платино-рениевый катализатор проявляет высокую селективность в превращении этанола во фракцию олефинов C_4 - C_{10+} . Механизм роста углеродной цепи в присутствии Pt-Re/ Al_2O_3 схож с промышленным Pt/ Al_2O_3 (АП-64) катализатором [42, 65]. Основным строительным блоком, по всей вероятности, является этилен. Проведение реакции в проточно-циркуляционном режиме, при котором фиктивное время контакта по сравнению с проточным возрастает практически на два порядка, приводит к существенному снижению его содержания в результате участия в росте углеводородной цепи.

Высокая селективность платино-рениевого катализатора также проявляется в реакциях кросс-сочетания углеродного остова этанола с достаточно широким рядом оксигенатов, таких как пропанол нормального и изостроения, ацетон и глицерин. При этом степень включения в рост цепи углеводородных фрагментов сореагентов, вероятно, зависит от реакционной способности промежуточных соединений, образуемых на поверхности катализатора.

Обнаружено, что в ходе длительного восстановления происходят существенные структурные изменения Pt/ Al_2O_3 катализатора, связанные с повышением силы кислотности поверхности и сильного взаимодействия металлической платины с алюминием носителя вплоть до формирования кластеров [Pt-Al], обеспечивающим селективность в росте углеводородной цепи из этанола [41]. Данные структурных исследований методом абсорбционной рентгеновской спектроскопии показали, что для Pt-Re/ Al_2O_3 после длительного восстановления также велика вероятность формирования биметаллических Pt-Re и Pt-Al кластеров. Кластеры рения в окисленном состоянии, связанные с атомами алюминия носителя, а также частицы Re_2O_7 , вероятно, могут оказывать влияние на повышение кислотности поверхности носителя, способствующие повышению активности в олигомеризации главным образом этилена. Платиносодержащие компоненты, как показали данные ПЭМ, преимущественно состоят из биметаллических частиц Pt-Re. Гидрирующая активность таких частиц, вероятно, существенно ниже по сравнению с частицами металлической платины, что обуславливает преимущественное содержание олефиновых продуктов олигомеризации фракции C_4 - C_{12} в отличие от повышенной гидрирующей активности алюмоплатинового катализатора (АП-64), в присутствии которого этанол превращается во фракцию алканов аналогичного состава [41-43].

Восстановительная дегидратация этанола в присутствии цеолитсодержащих катализаторов Pd-Zn/ZSM

Интенсивный поиск селективного превращения этанола в углеводородные компоненты топлив с начала прошлого столетия и до настоящего времени проводится с использованием каталитических систем на основе цеолитов [28-30]. Столь большой интерес использования цеолитсодержащих катализаторов вызван высокой селективностью прямого превращения этанола в олефиновые и алкилароматические углеводороды. В отличие от катализаторов на основе оксида алюминия использование цеолитных катализаторов позволяет в одну ступень получить бензиновую фракцию олефино-ароматических углеводородов с практически полным подавлением образования легких продуктов C_1 и C_2 и оксидов углерода. Работа по изучению закономерностей превращения этанола в присутствии цеолитных катализаторов позволила авторам выдвинуть так называемый «pool hydrocarbon» механизм, согласно которому этанол на поверхности цеолитных катализаторов разлагается на радикалы $[CH_2]^*$ и $[CH_2-CH_2]^*$, которые конденсируются в порах катализатора в олефиновые и ароматические структуры [35, 83]. Основной проблемой, не позволившей реализовать процесс получения синтетического топлива на основе этанола, являлось быстрое закоксуывание поверхности катализатора, сопровождаемое потерей активности [83].

В настоящей работе представлены результаты по изучению превращения этанола в алкан-ароматическую фракцию в присутствии опытной партии катализатора Pd-Zn/ЦВМ, являющегося аналогом ZSM, разработанной в ИНХС РАН, с содержанием активных компонентов 0,6 мас.% Pd и 1 мас.% Zn (образец I) и 0,6 мас.% Pd и 1,2 мас.% Zn (образец II), отношение Al/Si=30 [84].

В табл. 4.13 приведены результаты по конверсии этанола и выходу продуктов реакции. Из таблицы видно, что в присутствии изучаемых образцов катализатора наблюдается исчерпывающая конверсия этанола, приводящая к образованию главным образом алкан-ароматической фракции углеводородов C_3-C_{12} , выход которой составил 70–83 мас.%, в расчете на пропущенный углерод.

Полученные данные (см. табл. 4.13) показывают, что введение в цеолит структурного типа ЦВМ, являющегося аналогом ZSM-5, Pd и Zn, значительно снижает выход олефинов по сравнению с описанными в литературе данными по конверсии этанола как в присутствии чистого H-ZSM-5, так и модифицированного различными металлами [7, 9, 11, 12, 29-34]. По сравнению с данными, полученными для систем Pd-Zn/Al₂O₃ [85-87], в присутствии цеолитсодержащей системы наблюдается значительное увеличение суммарного выхода целевой фракции углеводородов C_3-C_{12} с 50% до 83%. При этом изменяется состав углеводородов: вместо алкан-олефиновой фракции, образуемой на Pd-Zn/Al₂O₃ катализаторе, в присутствии цеолитсодержащей системы образуются алкан-ароматические углеводороды.

Увеличение содержания цинка на 0,2 мас.% в катализаторе приводит к заметному повышению выхода этана и ароматических соединений. При этом увеличение содержания этана сопровождается уменьшением выхода фракции алифатических углеводородов C_3-C_7 с 46% до 28% и увеличением выхода ароматических соединений (см. табл. 4.13). Поскольку реакция протекает в инертной среде, водород, необходимый для образования алканов, скорее всего, поставляется непосредственно в ходе реакции, преимущественно за счет реакции ароматизации интермедиатов, образующихся из исходного спирта [85-87]. В присутствии образца II,

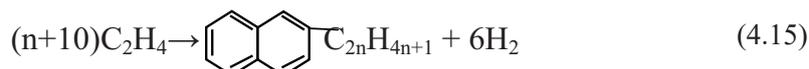
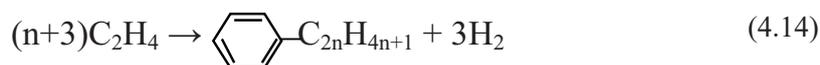
Таблица 4.13
Сравнительные данные конверсии этанола в присутствии катализаторов
0,6% Pd – 1% Zn/ЦВМ и 0,6% Pd – 1,2% Zn/ЦВМ

Образец катализатора	0,6% Pd – 1% Zn/ЦВМ (образец I)	0,6% Pd – 1,2% Zn/ЦВМ (образец II)
Конверсия этанола, %	>99	>99
Выход, мас.%		
Углеводороды	61,2	60,9
вода	38,8	39,1
Состав углеводородных продуктов, мас.%		
C ₁	0,64	0,27
C ₂	11,98	26,72
C ₂ =	3,94	2,03
алифатика C ₃ -C ₇	45,87	28,06
ароматика C ₆ -C ₁₂	37,57	42,92
Состав алифатической фракции C ₃ -C ₇		
C ₃	34,07	45,47
C ₄	33,07	29,91
C ₅	21,72	9,60
C ₆	7,82	10,12
C ₇	3,32	4,90
Состав ароматической фракции C ₆ -C ₁₂		
Бензол	1,16	0,97
Толуол	16,73	28,61
Этилбензол	7,46	7,52
Ксилолы	24,36	35,83
Триметилбензол	9,83	5,08
Этилметилбензол	24,34	10,98
Диэтилбензол	10,15	4,83
Диметилэтилбензол	2,31	2,89
Метилнафталин	3,66	3,30
Диметилнафталин	0,00	0,97

Суммарный выход воды и углеводородов, мас.%; состав углеводородных продуктов, мас.%. (начальное давление Ar 5 атм, 330 С, объемная скорость подачи этанола 0,6 ч⁻¹, режим рециркуляции газов)

содержащего 0,6% Pd и 1,2% Zn на 5 мас.% увеличивается выход ароматической фракции, что является причиной возрастания выхода водорода и, как следствие, увеличения вклада реакции гидрирования этилена в этан.

Учитывая то, что основным интермедиатом, отвечающим за рост углеродной цепи, является этилен, процессы образования и потребления водорода в системе можно представить посредством протекания реакций (4.14-4.18):



(4.16)



Реакция, потребляющая водород:



Согласно (4.14), образование одного моля бензола или алкилзамещенных производных бензола вносит в систему 3 моля водорода, образование одного моля нафталина или его алкилпроизводных вносит количество водорода, эквивалентное 6 молям (4.15), образование монооксида углерода эквивалентно образованию 1 моля водорода (4.16) и образование 1 моля диоксида углерода эквивалентно образованию 2 молей водорода (4.17). Потребляется водород главным образом при образовании алканов. Согласно (4.18) на образование 1 моля алкана требуется 1 моль водорода.

В табл. 4.14 и 4.15 представлен баланс по перераспределению водорода между продуктами реакции в результате конверсии ~0,7 молей этанола.

Таблица 4.14

Баланс по перераспределению водорода в процессе конверсии 0,7 молей этанола в присутствии катализатора, содержащего 0,6Pd-1Zn (образец I)

Образование водорода			Расходование водорода		
Компонент, донор водорода	Образовалось		Компонент, акцептор водорода	Образовалось компонента, ммоль	Необходимо, ммоль H ₂
	компонента, ммоль	ммоль H ₂			
Бензол	0,96	2,87	метан	6,75	6,75
Толуол	13,73	41,18	этан	66,51	66,51
Этилбензол	4,54	13,61	пропан	66,59	66,59
Ксилолы	17,82	53,46	бутан	34,53	34,53
Триметилбензол	5,28	15,85	пентан	25,07	25,07
Этилметилбензол	13,08	39,24	гексан	8,13	8,13
Диэтилбензол	6,88	20,64	гептан	3,87	3,87
Диметилэтилбензол	1,97	5,90	водород	0,71	0,71
Метилнафталин	2,05	12,30			
Монооксид углерода	3,12	3,12			
Итого		208,18			212,16

Таблица 4.15

Баланс по перераспределению водорода в процессе конверсии 0,7 молей этанола в присутствии катализатора, содержащего 0,6Pd-1,2Zn (образец II)

Образование водорода			Расходование водорода		
Компонент, донор водорода	Образовалось		Компонент, акцептор водорода	Образовалось компонента, ммоль	Необходимо, ммоль H ₂
	компонента, ммоль	ммоль H ₂			
Бензол	1,08	3,24	метан	2,88	2,88
Толуол	15,42	46,27	этан	152,69	152,69
Этилбензол	5,10	15,30	пропан	54,35	51,35
Ксилолы	20,02	60,06	бутан	26,36	24,36
Триметилбензол	5,93	17,80	пентан	9,29	9,29
Этилметилбензол	14,69	44,08	гексан	6,27	5,27
Диэтилбензол	7,73	23,19	гептан	2,61	2,61
Диметилэтил-бензол	2,21	6,64	водород	1,07	1,07
Метилнафталин	3,51	21,03			
Диметил-нафталин	2,30	13,82			
Итого		251,43			249,52

Из данных табл. 4.14 и 4.15 видно, что рассчитанное согласно предложенной модели количество водорода, выделяемое при образовании найденных в продуктах реакции ароматических углеводородов, удовлетворительно совпадает с количеством водорода, пошедшим на образование фракции алканов. При этом, в присутствии образца II, содержащего 0,6Pd-1,2Zn, водорода вырабатывается на 25 мол.% больше, чем в случае образца I.

С целью проверки влияния молекулярного водорода, поданного на реакцию, а не образующегося *in-situ*, была проведена серия экспериментов по варьированию его концентраций в интервале от 0 до 100 мол.%. В табл. 4.16 представлены данные по влиянию парциального давления H₂ на состав продуктов реакции. В результате было установлено, что внешний водород, так же как и образующийся *in-situ*, пропорционально введённому количеству снижает выход фракции алифатических углеводородов C₃-C₇, практически не оказывая влияния на выход ароматической фракции, который остаётся постоянным на всём интервале концентраций водорода (см. табл. 4.16).

Сравнение превращения этанола в проточном и проточно-циркуляционном режимах показало, что выход целевой фракции C₃-C₁₂ и соотношение продуктов реакции практически идентичны.

Изучение влияния объемной скорости подачи спирта показало, что в интервале от 0,6 до 2,4 ч⁻¹ выход продуктов конверсии этанола практически остается постоянным. При увеличении объемной скорости до 6 ч⁻¹ наблюдается незначительное снижение конверсии исходного спирта до 90%, сопровождаемое снижением выхода фракции углеводородов C₃-C₁₂ и эквивалентным увеличением выхода этилена и диэтилового эфира (рис. 4.13).

Изучение влияния температуры показало, что при температуре 280°C конверсия исходного спирта падает до 50%, реакция превращения этанола в углеводороды C₃-C₁₂ практически не протекает, образуются главным образом этилен и диэтиловый эфир. В интервале температур

Таблица 4.16

Данные зависимости выхода (мас.% в расчете на пропущенный углерод) продуктов конверсии этанола в присутствии катализатора 0,6%Pd-1%Zn/ЦВМ от содержания в реакционном газе водорода

Содержание водорода, мол. %	0	2	10	20	50	100
Конверсия этанола, %	>99	>99	>99	>99	>99	>99
Выход углеводородов, мас. %						
C1	0,19	0,42	0,24	0,18	0,17	0,12
C2	3,95	5,44	8,1	13,79	27,44	43,57
C2=	0,42	1,14	2,12	1,08	1,64	0,53
алифатика C3-C7	54,29	49,45	45,7	43,61	31,08	15,47
ароматика C6-C12	41,15	43,55	43,84	41,34	39,67	40,31

Скорость подачи этанола 0,6 ч⁻¹, T=330°C, режим протока

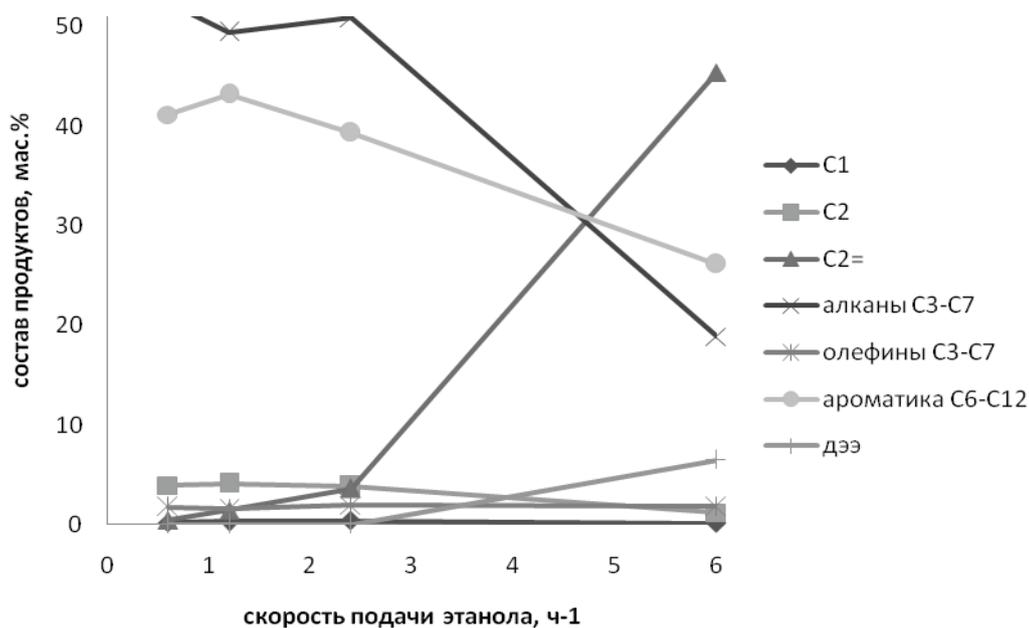


Рис. 4.13. Сравнение выхода продуктов конверсии этанола в зависимости от объемной скорости подачи этанола, полученных в присутствии катализатора I, в проточном режиме, Ar 5 атм, 330°C

330–380°C образуются углеводороды, максимальное количество которых, в том числе алканов – при 330°C (рис. 4.14).

Важно отметить, что в проведенных опытах по влиянию макрокинетических параметров снижение активности катализатора обязательно сопровождается увеличением содержания в

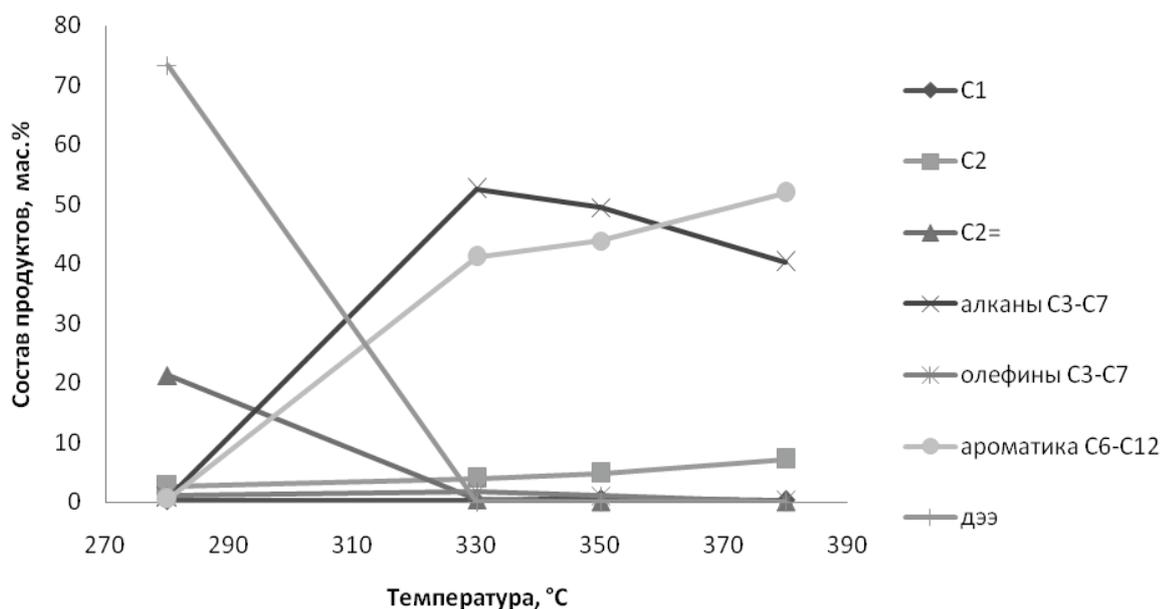


Рис. 4.14. Сравнение выхода (мас.%) продуктов конверсии этанола в зависимости от температуры, полученных в присутствии катализатора I, в проточном режиме, Ar 5 атм и объёмной скорости подачи этанола $0,6 \text{ ч}^{-1}$

продуктах реакции этилена и диэтилового эфира, которые, как отмечает ряд источников [85-89], являются интермедиатами роста углеводородной цепи. В [85] показано, что в присутствии промышленного алюмоплатинового катализатора, предварительно восстановленного водородом 12 ч при 450°C , ДЭЭ, так же как и этанол, превращается в алканы до C_{10} и небольшое количество олефинов, суммарный выход которых достигает 40,7%. Состав продуктов превращения ДЭЭ близок к составу продуктов превращения этанола, к отличиям можно отнести лишь то, что при превращении ДЭЭ в небольших количествах образуются этилен и различные оксигенаты, а в жидких углеводородах незначительно повышается содержание олефинов.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные по прямому превращению ДЭЭ в углеводороды в присутствии цеолитсодержащих катализаторов. С целью уточнения роли ДЭЭ в превращении этанола нами были проведены эксперименты по прямому превращению диэтилового эфира при оптимальном режиме конверсии этанола.

Найдено, что ДЭЭ в присутствии каталитической системы I перерабатывается со 100-процентной конверсией во фракцию углеводородов, идентичную полученной путем конверсии этанола при таких же условиях (табл. 4.17).

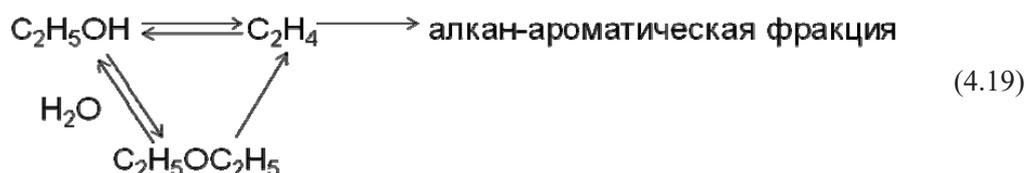
Из табл. 4.17 можно видеть, что, как и в случае, описанном в [41], продукты, получаемые из ДЭЭ, по сравнению с продуктами из этанола отличаются более высоким содержанием олефинов, в частности этилена. Можно предположить, что на начальных стадиях реакции этанол на кислотных центрах катализатора, так же как и в присутствии алюмоплатинового катализатора, частично превращается в этилен и частично в ДЭЭ, который затем также при разложе-

Таблица 4.17

Сравнительные данные по выходу продуктов превращения этанола и диэтилового эфира в присутствии катализатора I, 330°C, давлении аргона 5 атм, объемной скорости подачи субстрата 0,6 ч⁻¹

Субстрат	Этанол	ДЭЭ
конверсия этанола, %	>99	>99
выход, мас. %		
углеводороды	61,2	75,7
вода	38,8	24,3
состав углеводородов		
C ₁	0,64	0,25
C ₂	11,98	6,15
C ₂ =	3,94	10,22
алифатика C ₃ -C ₇	45,87	47,79
нафтены	0,00	2,71
ароматика C ₆ -C ₁₂	37,57	32,88

нии может давать этилен, участвующий в росте цепи углеводородов, что можно представить следующей схемой:



Как видно из приведенной схемы, отличием превращения этанола на цеолитсодержащем катализаторе от ранее рассмотренной реакции восстановительной дегидратации на промышленном алюмоплатиновом катализаторе является образование ароматических углеводородов.

Изучение эволюции структуры Pd-Zn/ЦВМ катализатора в ходе восстановительной активации и катализа методом рентгеновской дифракции на основе СИ-источника показало, что в исходной каталитической системе палладий присутствует в виде металлических и оксидных частиц [85]. Цинк присутствует в окисленном состоянии в виде фазы оксида цинка и частично в структуре шпинели в оксиде алюминия, добавляемого в катализатор в качестве связующего материала. После восстановления методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии и ПЭМ обнаружены частицы, представляющие собой сплав палладия и цинка (рис. 4.15).

На основании статистики измерения 290 образцов установлено, что спектр распределения частиц по размерам является мономодальным с $\langle d \rangle \sim 3-5$ нм с равным содержанием в них палладия и цинка. Структура палладий-цинковых кластеров сохраняется в ходе катализа.

На основании полученных данных следует, что в присутствии Pd-Zn/ЦВМ катализаторов этанол с высокой селективностью превращается в алкановую фракцию C₃-C₆ и фракцию алки-

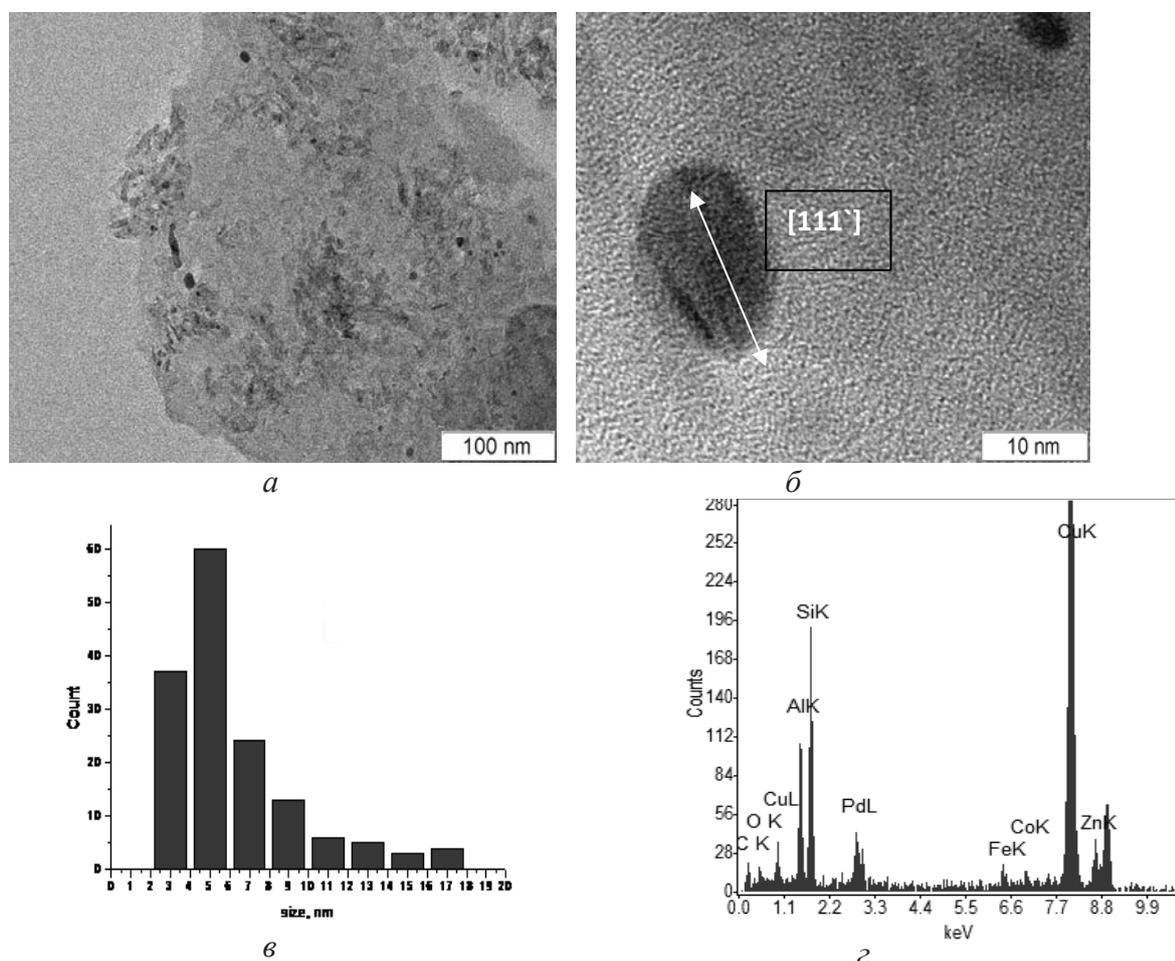


Рис. 4.15. Микрофотография Pd-Zn/ ЦВМ катализатора после восстановительной активации (а, б), данные по распределению частиц по размерам (в) и элементный состав по данным EDA (г)

лароматических углеводородов C_6 - C_{12} , суммарный выход которых достигает 95% в расчете на углеродную часть исходного этанола. При этом в составе алканов содержание разветвленных структур достигает 75–80%.

Превращение этанола в углеводороды протекает в инертной атмосфере. Водород, необходимый для получения алканов, донируется на поверхность катализатора в результате протекающей параллельной реакции образования ароматических углеводородов.

Небольшие изменения состава катализатора, а также режима проведения опытов приводят к существенному изменению селективности, вызванному относительным вкладом реакции дегидроциклизации. Небольшое увеличение в реакционной зоне водорода приводит к обрыву роста алифатических цепей в результате образования легких алканов C_2 и C_3 из этилена. В то же время, количество образуемых ароматических углеводородов практически не меняется. Этот результат позволяет предположить, что превращение этанола в алканы и ароматические

углеводороды протекает по двум независимым маршрутам, при этом избыток водорода приводит к торможению роста алифатической цепи в результате гидрирования интермедиатов.

На основании литературных данных и полученных результатов можно предположить, что диэтиловый эфир является одним из первичных продуктов превращения этанола на поверхности цеолитсодержащего катализатора, поставляющего активированный этилен на развитие реакции по двум маршрутам: олигомеризации этилена с последующим гидрированием олефинов, приводящей к образованию алканов C_{3+} и циклизации с образованием алкилароматических углеводородов C_6-C_{12} . Модификация цеолита с оптимальным содержанием активных компонентов Pd и Zn существенно увеличивает стабильность работы катализатора, вероятно, в результате эффективного переноса водорода, способствующего торможению образования продуктов уплотнения.

Данные структурных исследований показали, что в исходном PdZn/ЦВМ катализаторе Pd находится в виде оксида палладия (II), а цинк – в виде оксида цинка (II). В ходе предварительного длительного восстановления водородом палладий полностью восстанавливается и наблюдается образование твердого раствора замещения PdZn, а оставшийся оксид цинка практически полностью растворяется в $\gamma-Al_2O_3$, используемом в качестве связующего компонента с образованием нерегулярной структуры шпинельного типа [85]. Ранее был обнаружен схожий механизм трансформирования поверхности Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ в ходе предварительного длительного восстановления водородом, приводящий к формированию на поверхности кластеров интерметаллида Pt_2Al и оксида алюминия, поверхность которого обладала усиленными кислотными центрами [41].

Эта трансформация приводила к возрастанию селективности катализатора в превращении этанола в алканы C_3-C_{12} .

В системе на основе цеолита практически весь палладий трансформируется в кластеры сплава Pd_xZn_{1-x} , которые остаются на поверхности структуры в ходе восстановления и катализа. Можно предположить, что фазовые превращения Pd-Zn/ЦВМ катализатора способствуют оптимальному соотношению вклада в рост углеводородной цепи реакций конденсации, протекающих на цинксодержащих центрах, и переноса водорода к алифатическим цепям, реализуемым на кластерах сплава. Существенным отличием Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ от опытного образца Pd-Zn/ЦВМ катализатора является состав образуемых углеводородов. В присутствии Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ катализатора, из этанола образуются главным образом n-алканы при практически полном отсутствии ароматических углеводородов, в то время как в присутствии цеолитсодержащего катализатора в составе алканов содержится более 75% разветвленных структур. Другим отличием является то, что в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия алканы, образуемые из этанола, содержат в цепи преимущественно четное число атомов углерода в качестве продуктов олигомеризации этилена и ацетальдегида. Известно, что алюмоплатиновый катализатор, используемый в процессе риформинга, при температурах ниже 400°C обладает низкой активностью в реакциях изомеризации, крекинга и циклизации алифатических цепей [89]. В отличие от этого, цеолитсодержащие катализаторы при используемых в работе температурах (300–350°C) проявляют высокую активность в вышеотмеченных реакциях [5]. Статистически равномерное распределение углеводородов, образуемых в присутствии цеолитсодержащего катализатора, скорее всего, можно объяснить вторичными процессами деструктивной гидроизомеризации, сопровождающими первичные реакции роста цепи.

Гидрогенизационная деоксигенация триглицеридов жирных кислот растительных масел

Триглицериды жирных кислот являются основными компонентами липидов растительных масел. В последнее время внимание исследователей привлекает задача производства компонентов моторных топлив и других продуктов традиционной нефтехимии из липидов, продуцируемых как разнообразными сельскохозяйственными культурами, так и такими источниками, как грибы и микроводоросли [90-92]. В контексте этой задачи проводимые исследования посвящены разработке каталитических процессов по превращению триглицеридов жирных кислот (ТГЖК) в компоненты моторных топлив. Недостатки, вызванные наличием кислородных атомов в метиловом эфире жирных кислот (МЭЖК), стимулируют работы по гидрогенизационной переработке МЭЖК, так же как и непосредственно прямое превращение ТГЖК в углеводороды, используемые в традиционных топливах [93-95].

Деоксигенацию эфиров проводят в присутствии катализаторов, таких как Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, нанесенных на ZrO_2 - CeO_2 носитель, а также известных катализаторов гидрокрекинга и риформинга нефтяного сырья, таких как Ni/Al_2O_3 ; $NiCo/Al_2O_3$; CoW/Al_2O_3 [96, 97 6, 7]. В результате деоксигенации эфиры превращаются в алканы, выкипающие до C_{18} , среди которых доминируют гепта- и октадекан. Гептадекан образуется в результате декарбоксилирования кислот, а октадекан – в результате неструктивного их гидрирования [6, 7].

Использование металлсодержащих цеолитных катализаторов (пентасил) приводит к образованию широкого спектра продуктов, среди которых доминируют ароматические соединения [8-11].

С целью получения углеводородных компонентов моторных топлив из растительных масел, в том числе из отработанных масел, в пищевой промышленности развивается направление каталитического гидрирования жирных кислот, выделенных из триглицеридов путем их омыления [21, 94].

Прямое гидрирование ТГЖК приводит к потере глицеринового фрагмента эфиров, который, как правило, подвергается крекингу с образованием метана. Поэтому с целью снижения потерь одной из задач по развитию процессов прямой деоксигенации исходных липидов является наряду с алканами бензиновой и дизельной фракций получение пропан-пропиленовой фракции, используемой в качестве топлива и мономеров.

В настоящей главе приведены результаты по деоксигенации рапсового масла в присутствии промышленного алюмоплатинового катализатора, предварительно модифицированного длительным восстановлением.

Исходное сырье – рапсовое масло марки «П» ГОСТ 8988-2002 фирмы «Российские семена», переэтерифицированного метанолом (табл. 4.18). С целью выяснения жирнокислотного состава исходного рапсового масла его подвергали переэтерификации метанолом с последующей отгонкой метанола и глицерина. На основании данных ГЖХ было установлено количество метилатов жирных кислот в кубовом остатке (см. табл. 4.18), которое эквивалентно количеству триглицеридов каждой из кислот в исходном масле.

Таблица 4.18

**Жирнокислотный состав перэтерифицированного метанолом
рапсового масла «Российские семена»**

Компонент	Содержание, мас.%
Метилстеарат	4,79
Метилолеат	93,31
Метилгондоинат	1,79
Метилэрукат	0,10
Сумма	100

Деоксигенация триглицеридов жирных кислот в присутствии Pt/Al₂O₃ (АП-64)

Конверсию рапсового масла исследовали в токе водорода, обеспечивающего мольный избыток к вводимому субстрату 10:1, при 360–420°C, давлении 50 атм, объёмной скорости подачи субстрата 0,6–2,4 ч⁻¹.

В табл. 4.19 представлен фракционный состав, соответствующий бензиновой и дизельной фракциям, образуемым из рапсового масла при различных температурах. Из табл. 4.19 видно, что повышение температуры позволяет в одну стадию из рапсового масла направленно получать бензиновую или дизельную фракцию.

Из данных таблицы следует, что посредством изменения температуры возможно направленно вести процесс деоксигенации с целью получения бензиновой, дизельной или масляной фракций. После модификации катализатора путем длительного восстановления крекирующая активность катализатора существенно понижена, вследствие чего даже при 560°C в продуктах реакции преобладают жидкие углеводороды, а выход газообразных продуктов не превышает 18%.

Триглицериды жирных кислот, так же как этанол, кардинально меняют направление своих превращений в присутствии промышленного алюмоплатинового катализатора, подвергнутого предварительной длительной восстановительной обработке. Продукты превращения практически полностью состоят из алканов (рис. 4.16), в ИК-спектрах жидких продуктов отсутствуют полосы поглощения, относящиеся к группам CO (1200 см⁻¹) и CO₂ (1750 см⁻¹). Таким об-

Таблица 4.19

Фракционный состав продуктов превращения ТГЖК

Температура, °С	420	490	560
Фракционный состав жидких продуктов*	Выход, мас.%		
Бензиновая: C ₅ -C ₉	5,5	10,0	43,6
Керос.: C ₉ -C ₁₂	32	9,7	25,1
Дизельная: C ₁₂ -C ₁₇	11,7	38,6	12
Масляная: C ₁₈₊	37,2	32,1	2

* Газообразные углеводороды C₁-C₄ и диоксид углерода – баланс.

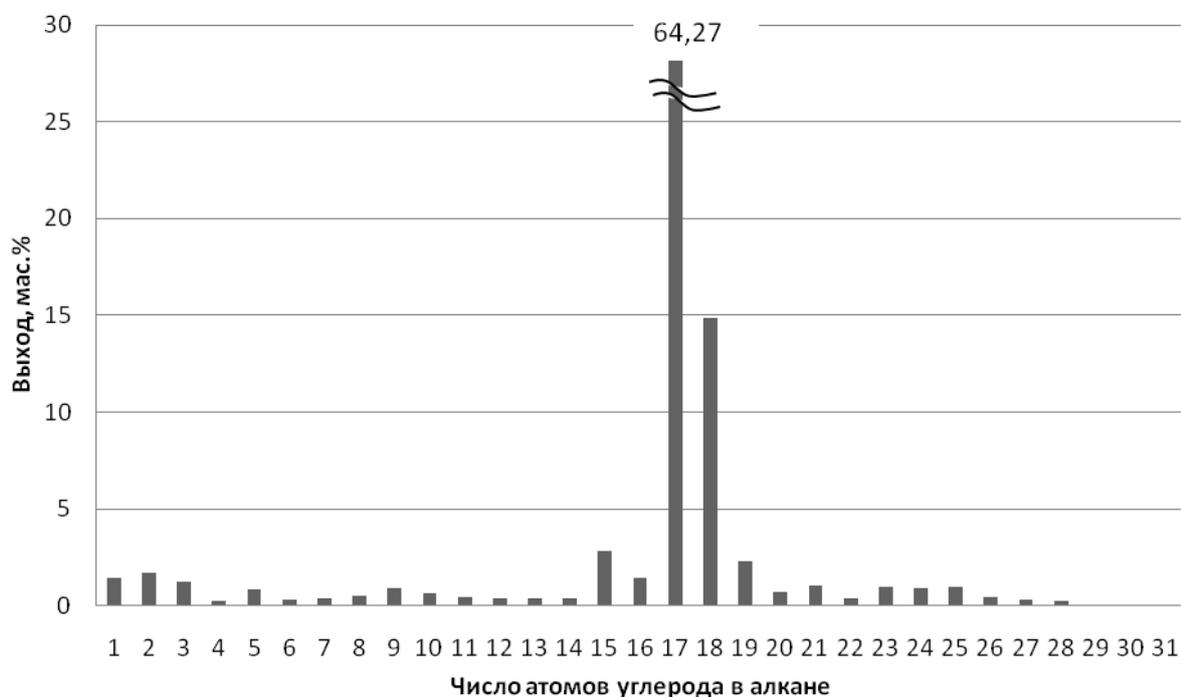
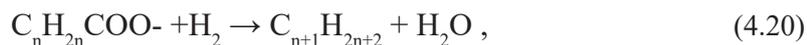


Рис. 4.16. Состав продуктов превращения триглицеридов жирных кислот рапсового масла (АП64, Т=420°C)

разом, рапсовое масло в присутствии восстановленного алюмоплатинового катализатора полностью превращается в алканы и воду [93, 94].

Алканы C_{16} и C_{17} , чей суммарный выход составляет ~80 мас.%, образуются в результате восстановления и декарбосилирования ацильных фрагментов масла. Помимо этих, основных, продуктов образуются и ряд других, состав которых представлен непрерывным широким спектром (см. рис. 4.16).

Алканы $<C_{16}$ возникают, вероятно, в результате гидрокрекинга первично образующихся соединений. Длина углеродной цепи основных компонентов фракции алканов либо совпадает с длиной алкильного радикала жирной кислоты исходного масла, либо насчитывает на один атом углерода меньше. Из этого можно заключить, что основными маршрутами превращения масла являются гидрирование и декарбосилирование кислотных фрагментов ТГЖК согласно 4.20, 4.21:



В газообразных продуктах реакции содержатся следовые количества оксидов углерода, что свидетельствует об их гидрировании в ходе катализа в наиболее вероятный продукт – метан. Выход последнего составляет 1,5 мас.% и полностью коррелирует с данным предположе-

нием. Приведённое обстоятельство даёт возможность полагать, что глицериновый фрагмент ТГЖК – дополнительный источник пропана, также наблюдаемого в продуктах реакции.

Следует особо отметить, что в продуктах реакции были найдены и алканы C_{23} - C_{28} , содержащие большее число углеродных атомов, чем жирные кислоты в исходном масле. Суммарный выход алканов C_{23} - C_{28} составил ~5 мас.%, что указывает на вероятное встраивание глицеринового фрагмента в образующиеся из ацильных групп интермедиаты.

Алюмоплатиновый катализатор без предварительной восстановительной обработки выходит на стационарный режим, аналогичный по производительности режиму предварительно обработанного катализатора, через 28 часов (рис. 4.17).

В первые 28 часов алюмоплатиновый катализатор проявляет не только высокую гидрирующую активность, но и, как следовало ожидать, активно ведёт крекинг связей С-С и изомеризацию образующихся алканов. Процесс метанизации, однако, не столь интенсивен и максимальный выход лёгких алканов C_1 - C_3 составляет 21 мас.%. При 420°C через 28 ч снижается выход как лёгких, так и разветвлённых алканов; система выходит на стационарный режим, в котором поддерживается выход целевой фракции C_4 - C_{25+} на уровне 85–90 мас.% на массу пропущенного углерода при содержании изоструктур 2–3 мас.%. Выход газообразных углеводородов не превышает 5–6 мас.%, среди них преобладают метан и этан, количество которых в расчете на атом С приблизительно соответствует теоретическому количеству углерода, получаемого декарбонизацией подаваемого в реактор количества жирных кислот. Такая селективность сохраняется в течение последующих по крайней мере 50 часов испытаний (рис. 4.18).

Образование тяжелых алканов C_{23+} наблюдается на протяжении всего длительного опыта и заметно интенсифицируется после первых 28 часов работы катализатора (см. рис. 4.18). Важно отметить, что количество возникающих C_3 -углеводородов ниже на 70% по сравнению

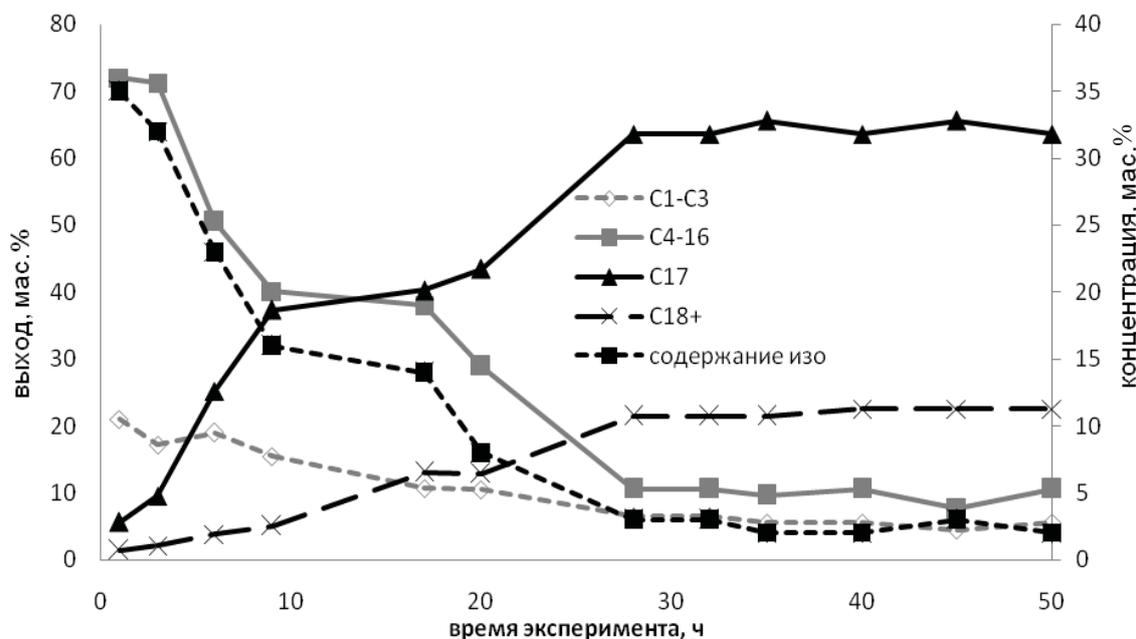


Рис. 4.17. Продукты деоксигенации триглицеридов жирных кислот в длительном опыте

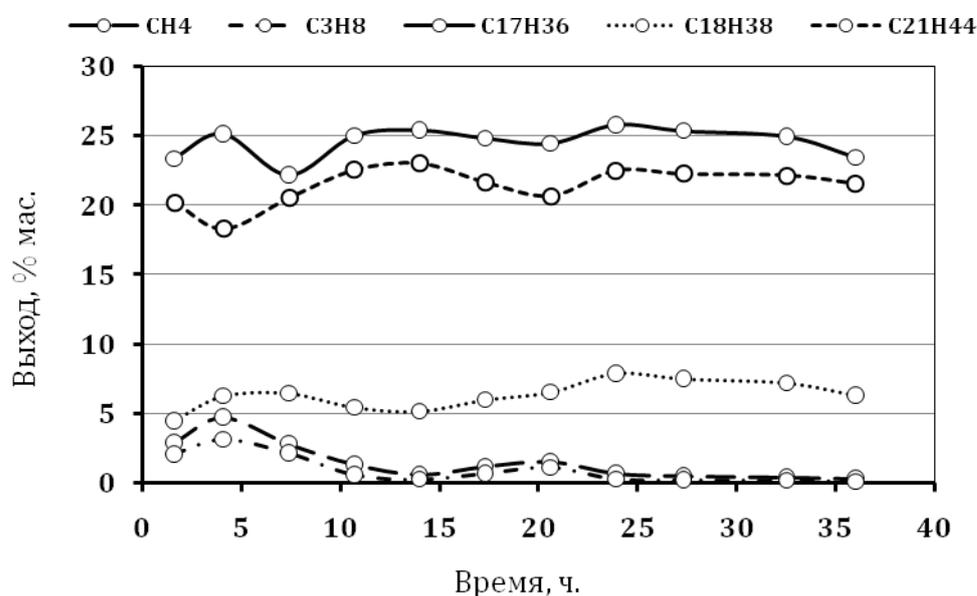


Рис. 4.18. Продукты деоксигенации триглицеридов жирных кислот рапсового масла в присутствии восстановленного Pt/Al₂O₃ катализатора

со стехиометрическим количеством атомов углерода в глицериновом фрагменте структуры ТГЖК. Этот результат также указывает на возможность протекания внутримолекулярной конденсации углеводородных осколков ТГЖК с участием акролеина, образуемого из глицеринового фрагмента.

Полученные данные показывают, что промышленный алюмоплатиновый катализатор позволяет эффективно получать компоненты биодизеля нового поколения в одну стадию.

Деоксигенация триглицеридов жирных кислот в присутствии Pd-Zn/ЦВМ катализатора

В качестве катализатора в работе использовали опытно-промышленный образец Pd-Zn/ЦВМ [84] с содержанием активных компонентов 0,6 мас.% Pd и 1 мас.% Zn, отношение Al/Si=30.

Рапсовое масло в присутствии каталитической системы Pd-Zn/ЦВМ с исчерпывающей конверсией превращается в алкан-ароматическую фракцию углеводородов до C₁₂, содержащую незначительное количество олефинов, состав которой представлен в табл. 4.20 [99, 100, 101].

Каталитические тесты показали, что на всем интервале температур 360–420°C наблюдается исчерпывающая конверсия исходного масла. Максимальный выход целевой алкан-ароматической фракции, равный ~80 мас.%, получен при температуре 360°C, при отношении содержания ароматических углеводородов к алифатическим – 1,3.

Увеличение температуры до 420°C приводит к почти трехкратному снижению выхода алифатических углеводородов C₄-C₆: с 34 мас.% до 12 мас.%, и увеличению выхода газообразных продуктов C₁-C₃, главным образом этана и пропана, с 5 мас.% до 15 мас.% и с 10 мас.% до

Таблица 4.20

**Состав продуктов превращения рапсового масла в присутствии
Pd-Zn/ЦВМ**

Продукты конверсии рапсового масла	Состав продуктов, мас.%	
	360°C, 1,2 ч ⁻¹	420°C, 2,4 ч ⁻¹
C ₁	0,54	1,04
C ₂	4,89	4,83
C ₂ =	0,18	0,32
C ₃	11,71	10,79
C ₃ =	0,37	0,75
<i>изо</i> -C ₄	9,50	5,88
<i>н</i> -C ₄	5,30	2,19
C ₄ =	1,49	1,81
<i>изо</i> -C ₅	9,91	4,52
<i>н</i> -C ₅	2,60	1,46
C ₅ =	0,66	1,12
2,3-Ме-C ₄	1,09	0,45
<i>изо</i> -C ₆	2,04	0,94
<i>н</i> -C ₆	3,40	0,72
Бензол	7,04	6,56
Толуол	16,92	18,42
Этилбензол	3,79	4,81
<i>о</i> , <i>п</i> -ксилол	9,24	13,06
<i>м</i> -ксилол	2,23	3,15
Пропилбензол	0,00	0,94
Метилэтилбензол	4,16	5,93
1,2,3-триметилбензол	0,80	1,40
Метилфенилэтилен	0,61	1,01
1,2-диэтилбензол	0,00	1,61
α -фенил- β -этилэтилен	0,00	0,96
Нафталин	0,00	1,16
α -метилнафталин	0,63	1,40
СО	0,58	2,55
СО ₂	0,33	0,21
Сумма	100,00	100,00

20 мас.%, соответственно. Важно отметить, что, несмотря на увеличение доли ароматики в целевой фракции до 79 мас.%, при повышении температуры до 420°C выход ароматических углеводородов в исследованном интервале температур остается практически неизменным и составляет 40–45 мас.%

Таким образом, уменьшение выхода алканов C_4-C_6 , приводящее к эквивалентному возрастанию количества этана и пропана, свидетельствует об интенсификации крекинга C-C-связей алифатических углеводородов при повышении температуры.

Экспериментальные данные по влиянию объемной скорости подачи исходного субстрата на конверсию и состав продуктов превращения рапсового масла показали, что при увеличении объемной скорости подачи субстрата с 0,6 ч⁻¹ до 2,4 ч⁻¹ увеличивается главным образом выход ароматических соединений с 31 мас.% до 60 мас.% за счёт эквивалентного уменьшения выхода этана и пропана с 25 мас.% до 5 мас.% и с 24 мас.% до 11 мас.%, соответственно (рис. 4.19).

Выход алкановой фракции C_4-C_6 незначительно, но также увеличивается с 10 до 16 мас.% (см. рис. 4.19). Наибольший выход целевой алкан-ароматической фракции получен при объёмной скорости подачи субстрата, равной 2,4 ч⁻¹, и составил 76 мас.%, при этом соотношение количества ароматических углеводородов к алифатическим составило 3,7 (см. табл. 4.19).

Из полученных данных можно выделить два оптимальных режима проведения процесса, обеспечивающих максимальный выход целевой алкан-ароматической фракции: объёмная скорость – 2,4 ч⁻¹ при температуре 420°C и объёмная скорость – 1,2 ч⁻¹ при температуре 360°C.

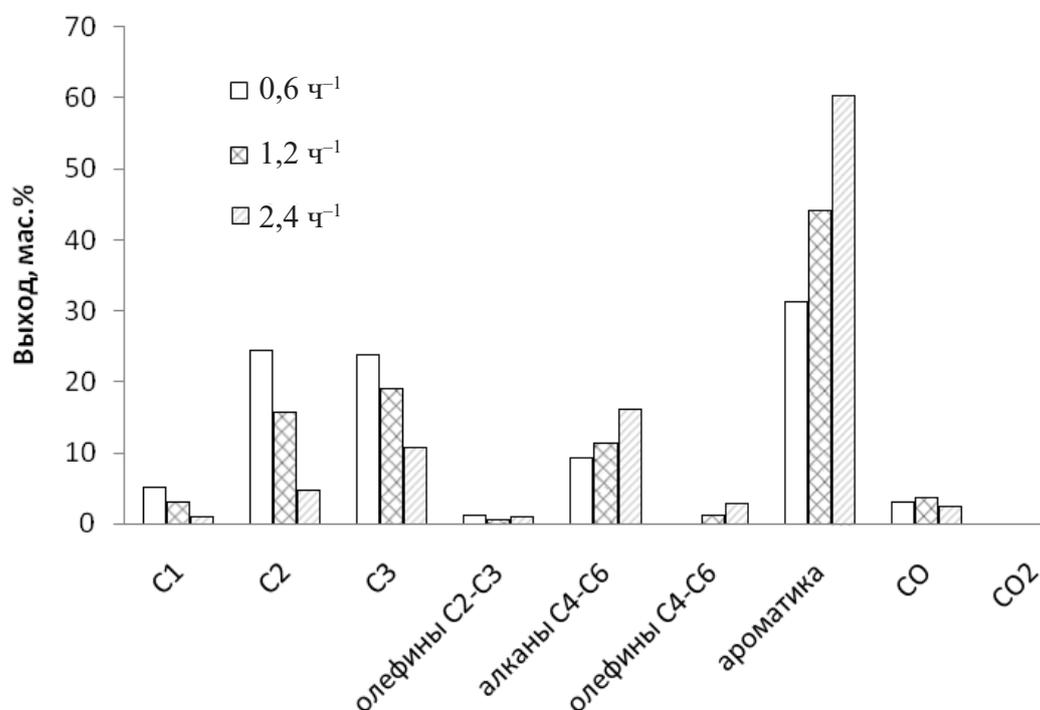


Рис. 4.19. Влияние объемной скорости на выход продуктов превращения триглицеридов жирных кислот в присутствии Pd-Zn/ЦВМ катализатора

При этом в первом случае наблюдается наибольшее содержание ароматических углеводородов в целевой фракции, равное 79 мас.%, а во втором случае оно составляет 57 мас.%.

Следует отметить, что во всех представленных экспериментах качественный состав продуктов реакции идентичен (см. табл. 4.20).

Примечателен тот факт, что в процессе превращения масла не образуются алифатические углеводороды с числом атомов углерода более 6. Основными продуктами реакции являются углеводороды C_4 - C_8 , их суммарное содержание составляет 62 мас.%, что, скорее всего, обусловлено структурными особенностями цеолита (см. табл. 4.20). Наличие более тяжёлых ароматических соединений, по всей вероятности, свидетельствует о дефектности структуры пор цеолита [36, 102]. В то же время, практически полное отсутствие чувствительности к термическому воздействию на образование ароматических углеводородов при повышении температуры позволяет предположить, что реакция циклизации реализуется по так называемому известному «hydrocarbon pool» механизму, описанному ранее на примере получения идентичной алкан-ароматической фракции из метанола и этанола [29].

Сравнительный анализ введённого и полученного в результате катализа количества углерода (моль ат. С) и кислорода (моль ат. О) С позволяет оценить вклад процессов в реакции декарбонилирования и декарбоксилирования кислотных фрагментов триглицеридов жирных кислот рапсового масла, а также характер превращения глицеринового фрагмента.

Результаты по количеству ммоль ат. С и ммоль ат. О, содержащихся в сложноэфирном фрагменте ТГЖК и полученных в результате катализа в продуктах реакции представлены в табл. 4.21 и табл. 4.22.

Из табл. 4.21 видно, что в ходе конверсии триглицеридов жирных кислот (ТГЖК) процесс декарбоксилирования кислотного фрагмента при 360°C протекает малоинтенсивно, т.к. выход моль ат. С в оксиде и диоксиде углерода составляет менее десятой части от теоретически возможного. Увеличение температуры до 420°C значительно интенсифицирует образование СО, выход которого в моль ат. С составляет примерно треть от теоретически возможного.

Таблица 4.21

Количество ммоль атомов углерода в кислотных группах и глицериновом фрагменте, пропущенных через слой катализатора за время эксперимента

Подано	360°C, 1,2 ч ⁻¹	420°C, 2,4 ч ⁻¹
ммоль ат. С из глицерина	35,03	67,61
ммоль ат. С карбоксильной группы	35,03	67,61
Сумма	70, 06	135,22
Получено		
ммоль ат. С из CH_4	3,09	12,40
ммоль ат. С из C_2H_6	29,92	61,39
ммоль ат. С из C_3H_8	73,22	140,40
ммоль ат. С из СО	1,91	17,40
ммоль ат. С из CO_2	0,69	0,91
Сумма	108,83	232,5

Таблица 4.22
Количество ммоль атомов кислорода в эфирных группах,
пропущенных через слой катализатора за время эксперимента

Подано	360°C, 1,2 ч ⁻¹	420°C, 2,4 ч ⁻¹
ммоль ат. О	70,06	135,23
Получено		
ммоль ат. О из H ₂ O	66,68	115,38
ммоль ат. О из СО	1,91	17,40
ммоль ат. О из СО ₂	1,38	1,81
Сумма	69,97	134,59

Из табл. 4.22 следует, что кислород, содержащийся в молекуле ТГЖК, переходит главным образом в воду, что свидетельствует о высоком вкладе реакции гидрирования С-О-связей.

На начальных стадиях конверсии ТГЖК возможно протекание процессов декарбонилирования и декарбоксилирования кислотных фрагментов с последующим восстановлением образующихся оксидов углерода до метана, однако суммарный выход метана и оксидов углерода составляет 20 мол.% от теоретически возможного при 360°C и 50 мол.% при 420°C. Количество получаемого пропана в обоих рассматриваемых случаях вдвое выше количества, которое может образоваться из вводимого в систему глицерина.

Совокупность представленных фактов даёт возможность предположить, что наиболее интенсивно в присутствии Pd-Zn/ЦВМ протекают процессы восстановления (гидрирования) С-О-связей и дальнейший крекинг образующихся углеродных фрагментов, а с ростом температуры увеличивается вклад реакций декарбонилирования и декарбоксилирования.

Ресурсные испытания катализатора Pd-Zn/ЦВМ показали, что на протяжении 50 ч достигается исчерпывающая конверсия рапсового масла и сохраняется селективность по выходу целевой аклкан-ароматической фракции (рис. 4.20). Такая стабильность работы каталитической системы может быть объяснена её структурными особенностями и гидрирующей активностью Pd-содержащих активных компонентов, препятствующих образованию на поверхности катализатора продуктов уплотнения.

Совместное превращение спиртовых продуктов ферментации и рапсового масла в углеводородную фракцию C₃-C₁₂

Продукты ферментации и рапсовое масло могут служить в качестве исходного сырья для получения топливных углеводородных компонентов. Возникает целесообразность совместной переработки масел и продуктов ферментации в углеводороды. Сложностью организации такого процесса являются различные условия превращения этанола и растительного масла. Этанол превращается во фракцию углеводородов в инертной атмосфере, тогда как превращение триглицеридов жирных кислот в углеводородные компоненты протекает при восстановительной атмосфере.

Необходимо отметить, что в ходе конверсии этанола в присутствии Pd-Zn/Al₂O₃/ЦВМ системой вырабатывается значительно больше водорода, чем в опытах с промышленным алю-

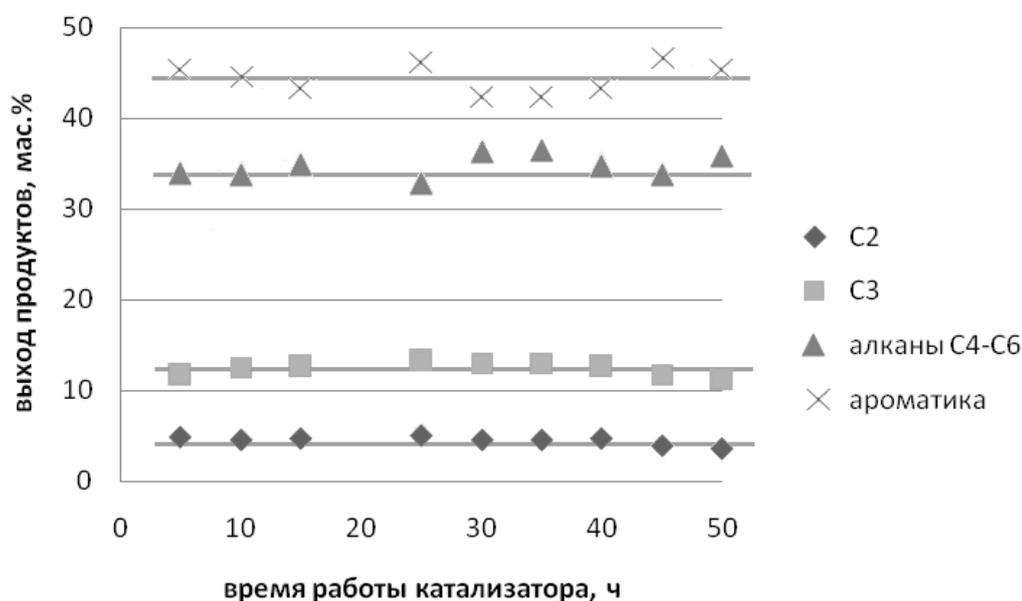


Рис. 4.20. Состав продуктов превращения триглицеридов жирных кислот в присутствии Pd-Zn/ЦВМ катализатора.

моплатиновым катализатором АП-64. В этой связи с целью увеличения энергоэффективности были поставлены опыты по реакции рапсового масла совместно со спиртовыми продуктами ферментации, что позволило бы проводить реакцию в инертной среде без затрат водорода.

Для проведения каталитических испытаний был использован не чистый этанол, а смесь спиртов, моделирующая продукты ферментации биомассы и состоящая из 80% этанола, 5% пропанола, 5% бутанола, 10% изоамилового спирта. Композиция субстратов: 25% рапсового масла +75% смеси спиртов. Соотношение компонентов подбирали так, чтобы обеспечить трехкратный избыток H_2 , выделяющегося из этанола. Конверсия субстратов ~100% подтверждена данными ИК-спектроскопии, ПМР и ЯМР¹³C.

В процессе совместной конверсии этанола и рапсового масла образуется значительно большее количество олефинов и ароматических углеводородов по сравнению с составом продуктов, получаемых при конверсии отдельно каждого из субстратов (табл. 4.23, рис. 4.21) [101].

Таблица 4.23

Выход основных продуктов совместного превращения 25 об.% рапсового масла и 75 об.% смеси спиртов в присутствии Pd-Zn/Al₂O₃/ЦВМ

Продукт	Вода	CO+CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	Алканы C ₃ -C ₆	Олефины C ₃ -C ₆	Ароматика C ₆ -H ₁₁
Выход, мас. %	30,88	0,45	0,73	1,49	0,87	10,49	6,46	48,63

420°C, 5 атм, Ar, объёмная скорость подачи субстрата 1,2 ч⁻¹

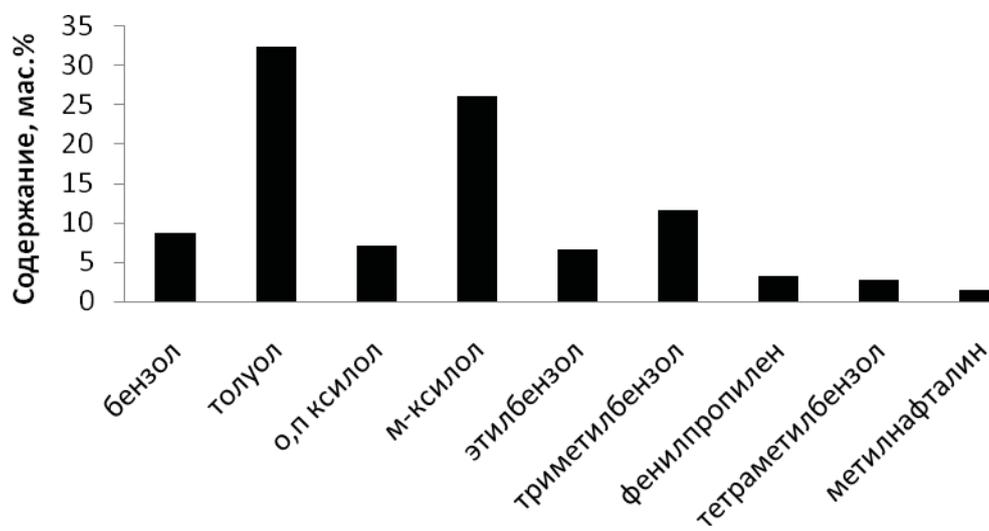


Рис. 4.21. Состав ароматических углеводородов – продуктов совместного превращения 25 об.% рапсового масла и 75 об.% смеси спиртов в присутствии Pd-Zn/Al₂O₃/ЦВМ (420°C, 5 атм Ar, объемная скорость подачи субстрата 1,2 ч⁻¹)

Важно отметить, что выход лёгких углеводородов остался на уровне <5 мас.%, несмотря на повышенную температуру процесса (420°C), в то время как при переработке одного этанола при температуре 330°C выход углеводородов C₁-C₂ составлял 8–18 мас.%. На уменьшение выхода газов при добавлении к спирту более тяжелого субстрата в реакции кросс-конденсации глицерина и этанола при их совместной переработке в присутствии Re-W, Re-Ta, Cu, Ga-содержащих систем упоминалось ранее. Можно предположить, что более тяжелые интермедиаты, возникающие в ходе конверсии масла, конкурентно хемосорбируются на активных каталитических центрах и затем взаимодействуют с молекулой спирта, вовлекая его углеродный остов в рост цепи.

В ароматических продуктах реакции доминируют толуол, ксилолы и триметилбензол, в небольшом количестве присутствует метилнафталин (см. рис. 4.21).

На основании полученных результатов можно заключить, что превращение рапсового масла в присутствии Pd-Zn/ЦВМ катализатора является сложным процессом и состоит из реакций, протекающих на металлических и оксидных центрах. На поверхности катализатора после восстановления формируются Pd-Zn кластеры, представляющие собой, вероятно, сплав изоморфного замещения, в которых ГЦК структура палладия претерпевает искажения тетрагонального типа. Другая часть цинка формирует в добавленном в качестве связующего материала оксиде алюминия структуру шпинели переменного состава. Вероятно, Pd-Zn-активные компоненты проявляют высокую активность в реакции крекинга и гидрирования с образованием более коротких углеродных цепей, и в том числе глубокого гидрирования оксидов углерода, образуемых в результате протекания реакции декарбоксилирования.

Глицериновый фрагмент ТГЖК, вероятно, полностью превращается в пропановую фракцию. При этом повышенное содержание C₃ углеводородов по сравнению с теоретически воз-

возможным их образованием из глицерина свидетельствует о протекании вторичного крекинга алканов, т.к. при повышенной температуре (420°C) увеличение выхода пропана сопровождается снижением содержания алифатических углеводородов.

В продуктах превращения ТГЖК преимущественно образуются алкилароматические соединения, которые могут быть продуктами конденсации углеродных соединений, образуемых в результате крекинга исходных алифатических цепей жирных кислот. Цинксодержащие активные компоненты, как известно, проявляют высокую активность в превращении алканов [105] и олефинов [106] в алкилароматические соединения. Можно предположить, что именно на цинк содержащих активных компонентах протекает реакция конденсации углеродных продуктов крекинга согласно механизму «hydrocarbon pool». Ситовой эффект цеолитного носителя проявляется в образовании основной фракции C₄-C₈. Состав алканов в жидкой фракции ограничен C₆, среди которых содержание разветвленных парафинов достигает 75–80%. Столь высокое содержание разветвленных алканов обусловлено суперкислотными свойствами цеолитного носителя [5]. Состав и выход ароматических соединений практически не зависит от температуры процесса, что указывает на быстрое протекание стадии их образования. Это также подтверждается возрастанием их выхода при снижении условного времени контакта. По всей вероятности, при увеличении объемной скорости и, соответственно, уменьшении условного времени контакта снижается вклад процессов вторичного крекинга и гидрирования ненасыщенных углеродных цепей, что приводит к увеличению выхода в основном ароматических углеводородов. Высокая гидрирующая способность и близкое расположение на поверхности гидрирующих центров и центров циклизации обуславливают стабильную работу катализатора во времени в результате эффективного переноса водорода, препятствующего росту продуктов уплотнения.

Способность цеолитного катализатора к превращению этанола в ароматические соединения с выделением в реакционный объем водорода позволяет реализовать совместное превращение этанола или органических продуктов ферментации, в котором выделяемый водород участвует в гидрогенизационной деоксигенации масла.

СЕЛЕКТИВАЯ ДЕОКСИГЕНАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ (СДСЭ) В ПРИСУТСТВИИ Pt-Sn/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ¹

Развитие производства зеленого дизеля ограничивает доступность непищевых источников триглицеридов жирных кислот. Как следствие, одно из основных требований к технологии зеленого дизеля – минимум потерь углеродной массы в реакциях декарбоксилирования (образование оксидов углерода) и крекинга (образование метана).

В настоящей работе найдены катализаторы и режим высокоселективной деоксигенации сложных эфиров в углеводороды.

В качестве исходных субстратов использовали рапсовое масло фирмы «Российские семена» и масло смеси трех водорослей *Luminaria* 40%, *Botryococcus brunii* 30% и *Phaeodactylum tricorutum* 30%, получено на заводе компании BUNGE в Канаде и предоставленное нам ООО «Экосистемы». В качестве индивидуальных сложных эфиров использовали нонил пропионат (х.ч.) и технический метилолеат (Alfa Aesar GmbH & Co, EG-Nr 203-992-5).

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №15-13-30034.

Влияние соотношения активных компонентов и предшественников на селективность деоксигенации сложных эфиров

Активные компоненты Pt-Sn в различном мольном соотношении Pt:Sn, равном 1/1, 1/3 и 1/5, наносили на γ -Al₂O₃ методом пропитки. Массовая доля платины в катализаторах составляла 0,4 мас.%. В качестве прекурсоров для приготовления катализаторов с мольными соотношениями Pt:Sn, равными 1/1 и 1/3, использовали (PPh₃)₂PtCl₂ и SnCl₂.

Для приготовления катализатора, содержащего Pt и Sn в атомном отношении 1/5, использовали гетерометаллический комплекс-предшественник со связями платина–олово, полученный по оригинальным методикам [107].

Каталитические тесты по превращению рапсового масла в интервале 400–480°C показали, что максимальный выход углеводов C₃-C₁₉₊ 99,8 мас.%, из которых сумма фракций C₁₈ и C₃ составляет 90%, достигается при 400°C в присутствии биметаллической Pt-Sn/Al₂O₃ системы с атомным соотношением активных компонентов, равным 1Pt/5Sn (табл. 4.24) [108].

Из данных таблицы видно, что монометаллический платиносодержащий катализатор при 420°C не проявляет селективность в образовании C₁₈ при исчерпывающем превращении масла. В его присутствии протекают процессы гидрокрекинга и декарбоксилирования, в результате чего в продуктах реакции содержится 34% C₁₇ и 15% алканов C₂-C₁₆ и 16% ароматических углеводов. Оловосодержащий катализатор проявляет активность лишь при повышенной температуре (480°C), давая главным образом алкан-олефиновые продукты гидрокрекинга и дегидроциклизации: C₄-C₁₅ – 77,6 и остальное ароматические углеводороды.

Высокую селективность в восстановительной деоксигенации ТГЖК проявляют Pt-Sn-системы. При этом из таблицы видно, что повышение отношения Sn/Pt от 1 до 3 при их нанесении на поверхность оксида алюминия из смеси отдельных комплексов при 400°C наблюдается существенное повышение селективности в восстановительной деоксигенации с образованием C₁₈ до 68,7% и практически несущественным вкладом реакции декарбоксилирования. Дальнейшее повышение мольного отношения активных компонентов олова к пла-

Таблица 4.24

Выход основных продуктов превращения рапсового масла в присутствии моно- и биметаллических Pt-Sn-содержащих катализаторов

Температура, °C	Соотношение активных компонентов Pt:Sn	1:1	1:3	1:5 разд.	1:5	Pt	Sn
		Выход продуктов, мас.%					
400	C ₁₈	44,85	68,7	66,5	83,78	-	-
	C ₁	3,69	0,4	3,2	0,05		-
420	C ₁₈	32	48,6	-	76,1	14,89	-
	C ₁	3,65	1,8	-	0,3	1,44	-
480	C ₁₈	7,6	44,8	-	37,2		-
	C ₁	7	1,1	-	0,24		0,2

тине до 5 при их нанесении на носитель из раствора отдельных комплексов не приводит к изменению селективности. Иной результат получен при нанесении на поверхность Al_2O_3 гетерометаллического комплекса, в котором атомы активных компонентов находятся в рамках единой структуры комплекса и связаны химической связью металл-металл. В присутствии этого катализатора содержание C_{18} достигает 84% при следовом содержании метана и оксидов углерода. При повышении температуры опыта вплоть до 480°C выход C_{18} снижается при незначительном повышении газообразных продуктов. Доминирующей реакцией становится гидрокрекинг с образованием промежуточной фракции C_3 - C_{15} [87, 88]. Однако, несмотря на усиление гидрокрекинга органических фрагментов ТГЖК, катализатор, полученный на основе гетерометаллического комплекса, проявляет более высокую селективность в восстановительной деоксигенации.

Составы продуктов, получаемых в присутствии платино-оловянных катализаторов при различном соотношении активных компонентов, представлены на рис. 4.22.

Примечательно, что в этих условиях не образуются оксиды углерода, метан и этан, т.е. селективно протекает процесс восстановительной деоксигенации триглицеридов жирных кислот (4.22).

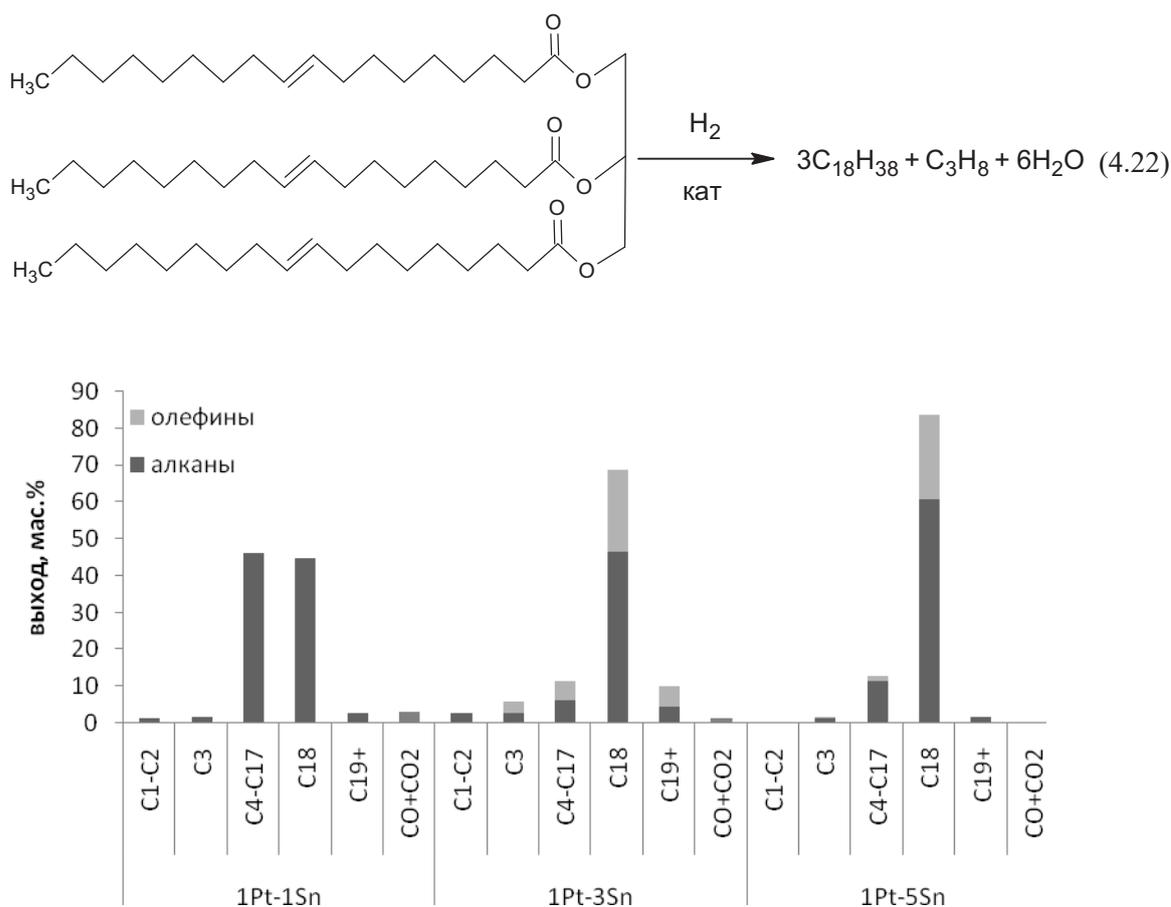


Рис. 4.22. Выход продуктов превращения рапсового масла в присутствии Pt-Sn-содержащих катализаторов при 400°C (50 атм, H_2 , объемная скорость подачи субстрата $1,2 \text{ ч}^{-1}$)

Выход углеводородов C_{18} достигает 83,75 мас.%, что составляет 90% от исходного количества C_{18} в рапсовом масле. Содержание пропана составляет 30% от исходного углеводородного фрагмента глицерина. Выход пропана ниже стехиометрического, по всей вероятности, объясняется включением глицеринового фрагмента в формирование получаемых продуктов, подобно наблюдавшемуся ранее в присутствии промышленного алюмоплатинового катализатора [98].

Столь высокое содержание C_{18} в продуктах реакции и отсутствие метана и этана свидетельствуют о минимальном вкладе крекинга C-C-связей в образование целевых продуктов.

При 400°C уменьшение доли олова до соотношения активных компонентов 1Pt/3Sn и 1Pt/1Sn приводит к интенсификации процессов крекинга и декарбоксилирования ацильного фрагмента исходных триглицеридов жирных кислот, что выражается в появлении в продуктах реакции оксидов углерода, метана и этана, уменьшении выхода C_{18} и росте выхода углеводородов C_4 - C_{17} (рис. 4.23). Следует отметить, что при 400°C достигается исчерпывающая конверсия исходного рапсового масла, что подтверждается отсутствием в ИК-спектрах продуктов реакции полос поглощения, относящихся к группам CO (1200 cm^{-1}) и COO (1750 cm^{-1}). Ниже 400°C падает степень превращения масла.

При 480°C на всех образцах изучаемых катализаторов в ходе превращения рапсового масла наблюдается значительная интенсификация процессов крекинга, что выражается в повышении выхода углеводородов C_4 - C_{17} и уменьшении выхода C_{18} . Однако в случае каталитической системы 1Pt-5Sn/ Al_2O_3 в продуктах реакции отсутствуют оксиды углерода, а суммарный выход метана и этана не превышает 2 мас.% (см. рис. 4.22). Таким образом, 1Pt-5Sn/ Al_2O_3 катализатор более привлекателен как с позиций производства компонентов дизельной фракции при 400°C, так и бензиновой фракции при 480°C.

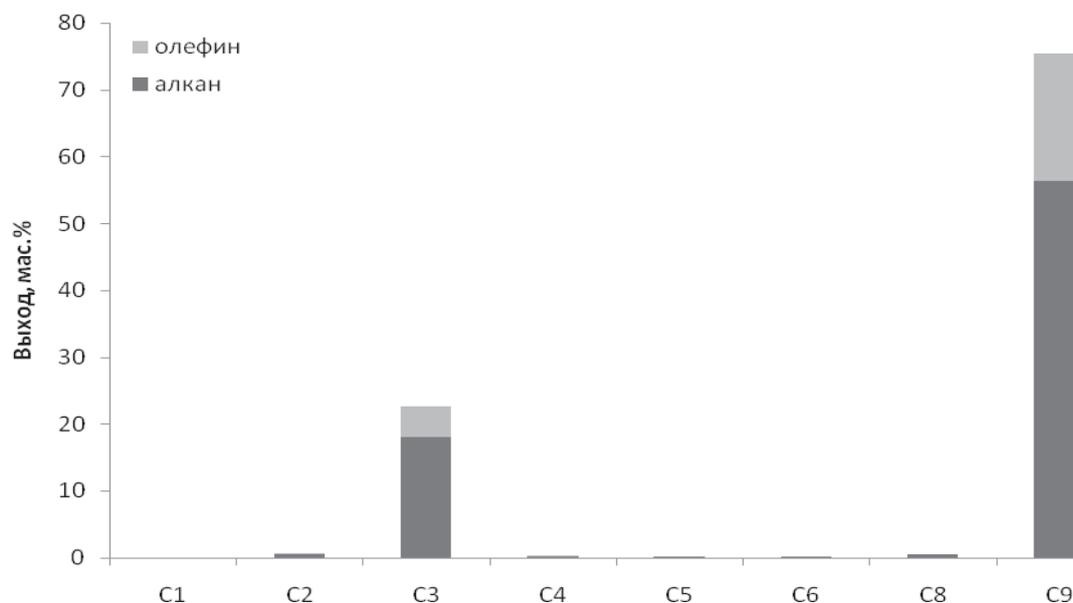
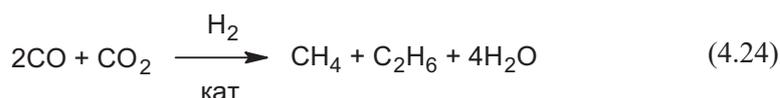
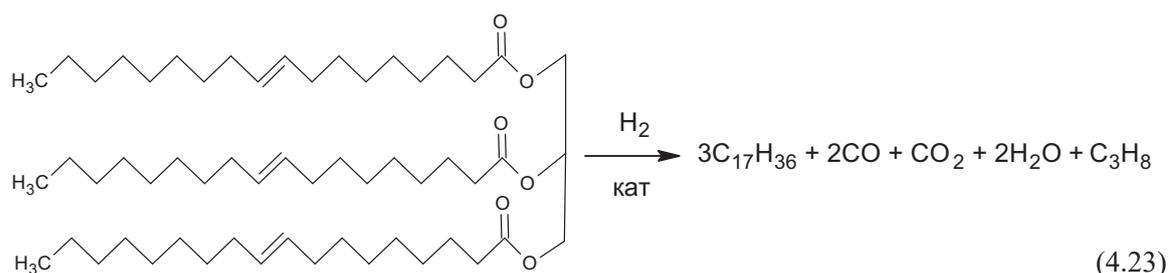


Рис. 4.23. Выход продуктов превращения нонилпропионата в присутствии 1Pt-5Sn/ Al_2O_3 катализатора при 400°C (50 атм, H_2 , объёмная скорость подачи субстрата 1,2 $ч^{-1}$)

В присутствии монометаллического катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ рапсовое масло превращается во фракцию алканов C_4 - C_{17} , преимущественно содержащую C_{17} (4.23). Расчет мольных выходов продуктов реакции показал, что суммарный выход метана (66 ммоль) и этана (17 ммоль) эквивалентен выходу гептадекана (80 ммоль). Равенство значений мольных выходов этих продуктов указывает на интенсивное протекание декарбоксилирования ацильных фрагментов исходного масла (4.23) с последующим гидрированием до метана, этана и воды образующихся оксидов углерода (4.24) :



С экономической точки зрения, протекание реакций (4.23) и (4.24) нежелательно, т.к. происходит потеря углеродной массы исходного сырья на образование оксидов углерода, которые гидрируются водородом, т.е. водород расходуется на побочные реакции образования метана и этана. Поэтому, несмотря на высокий суммарный выход топливных углеводородов, достигающий 96 мас.%, монометаллический $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор представляется менее перспективным, чем биметаллическая система $1\text{Pt}-5\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Снижение температуры до 400°C приводит к снижению активности алюмоплатинового катализатора в деоксигенировании исходного масла и значительному увеличению выхода глицеридов стеариновой кислоты. Повышение температуры до 480°C в присутствии монометаллического катализатора приводит к интенсификации процессов крекинга и декарбоксилирования в ходе превращения рапсового масла, что увеличивает выход нежелательных оксидов углерода, метана и этана до 10–15 мас.%.

В присутствии монометаллического $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора при 400 и 420°C рапсовое масло практически не конвертируется в углеводороды. При 480°C из рапсового масла получена фракция алифатических углеводородов, состоящая преимущественно из алканов и олефинов C_4 - C_7 , а также ароматических углеводородов.

Таким образом, в отличие от монометаллического алюмоплатинового катализатора биметаллическая система с соотношением активных компонентов $\text{Sn}/\text{Pt} = 5$ проявляет наиболее высокую селективность в восстановительной деоксигенации липидов рапсового масла, обеспечивая максимальный выход узких фракций C_3 и C_{18} . При этом крекирующая активность биметаллического катализатора, приводящая к протеканию реакций (4.22) и (4.23), подавлена; содержание углеводородов C_1 и C_2 , а также оксидов углерода не превышает 0,3%. Кроме того, варьирование температуры позволяет в присутствии этого катализатора конвертировать рапсовое масло не только в топливные углеводороды, но и в линейные альфа-олефины.

С целью выяснения возможного влияния кратных связей ацильного остатка на селективность деоксигенации рапсового масла исследовали превращения индивидуальных сложных

эфиров нонилпропионата и метилолеата в присутствии $1\text{Pt-5Sn/Al}_2\text{O}_3$. В продуктах превращения нонилпропионата суммарное содержание углеводородов C_3 и C_9 составило 98 мас.% (см. рис. 4.23), в полном согласии с результатами, наблюдавшимися для рапсового масла.

В настоящее время метанолиз является одним из основных процессов переработки триглицеридов жирных кислот [109-111]. Внимание исследователей привлекает также прямая экстракция обводненной массы микроводорослей метанолом в сверхкритическом состоянии, в результате которой в одну стадию получают метиловые эфиры жирных кислот [112, 113]. В связи с этим нами была предпринята попытка переработки технического метилолеата. Обнаружено, что в результате конверсии технического метилолеата в присутствии катализатора $1\text{Pt-5Sn/Al}_2\text{O}_3$ образуются главным образом углеводороды C_{18} и метан (рис. 4.24). Наличие в продуктах превращения значительного количества пропана свидетельствует о присутствии в исходном сырье моно- и диглицеридов жирных кислот, которые также эффективно превращаются в углеводороды. Следует отметить, что в продуктах, полученных конверсией метилолеата, содержится значительно меньше олефинов, чем в продуктах превращения рапсового масла, что, вероятно, обусловлено стерическими затруднениями, возникающими при конверсии триглицеридов жирных кислот.

Конверсия масла, экстрагированного из водорослей, показала, что для этого субстрата также реализуется эффективность предложенного катализатора $1\text{Pt-5Sn/Al}_2\text{O}_3$. Так же как в случае рассмотренных выше примеров, масло водорослей превращается в алкан-олефиновую фракцию углеводородов C_3 - C_{26} с селективностью 98%. Однако селективность по углеводородам C_{18} и C_3 несколько ниже и составляет 68% (рис. 4.25).

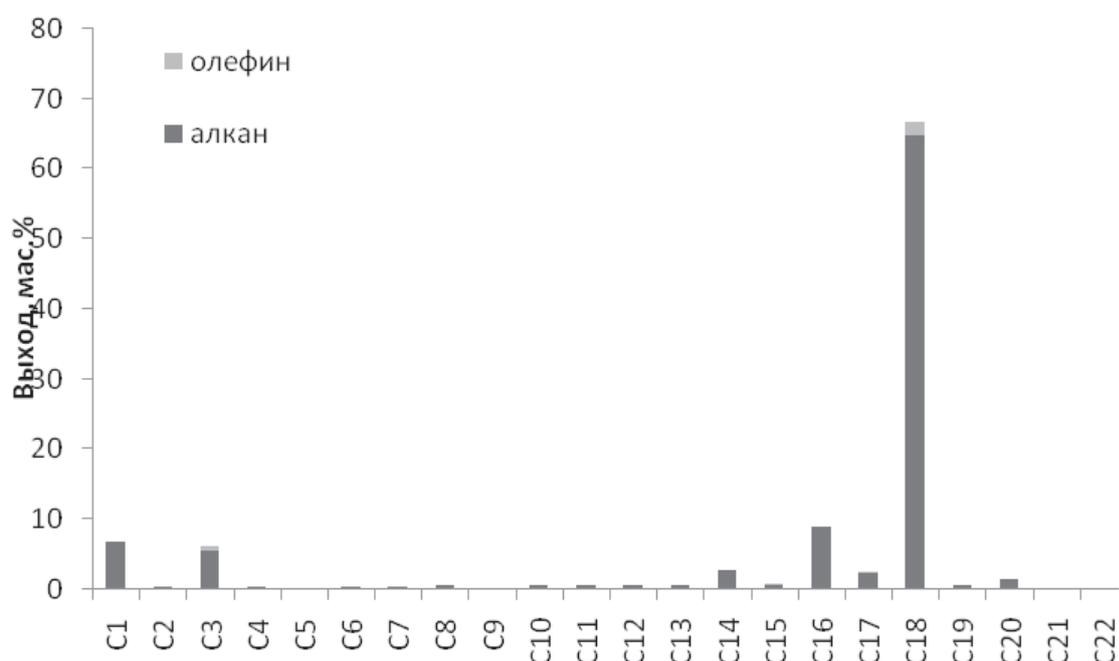


Рис. 4.24. Выход продуктов превращения технического метилолеата в присутствии $1\text{Pt-5Sn/Al}_2\text{O}_3$ катализатора при 400°C (50 атм, H_2 , объемная скорость подачи субстрата 1,2 ч)

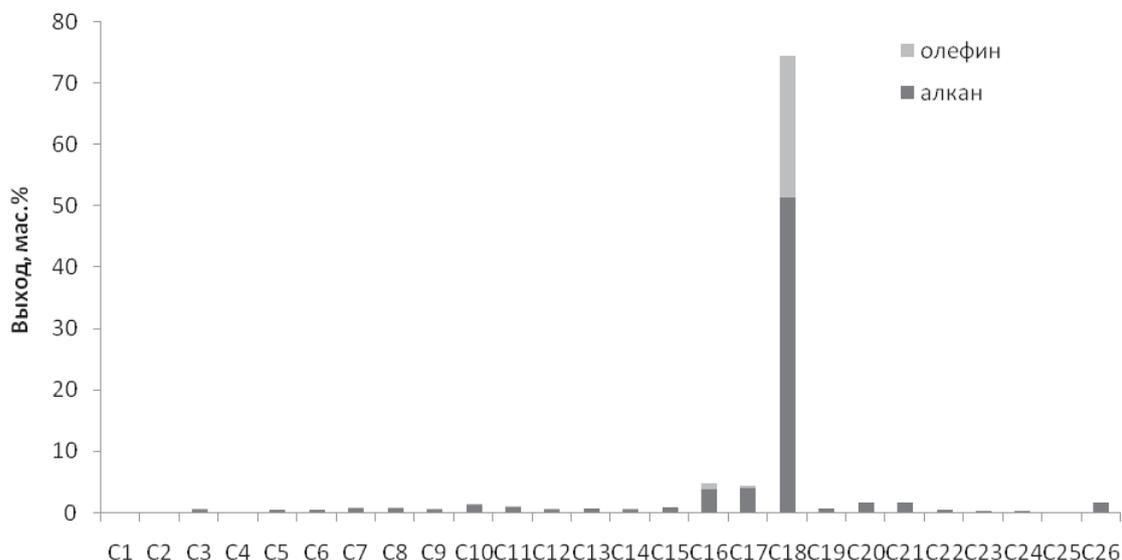


Рис. 4.25. Выход продуктов превращения масла водорослей в присутствии $1\text{Pt-5Sn/Al}_2\text{O}_3$ катализатора при 400°C (50 атм, H_2 , объемная скорость подачи субстрата $1,2\text{ ч}^{-1}$)

По всей вероятности, это вызвано различиями в исходных составах. Важно отметить, что в продуктах реакции присутствуют лишь следы метана, этана и оксидов углерода.

Таким образом, обнаружена новая реакция прямого восстановления кислорода сложных эфиров в присутствии катализаторов, содержащих биметаллические активные компоненты платины и олова в соотношении $\text{Sn/Pt} = 5$. В присутствии этого катализатора впервые продемонстрирована высокая селективность превращения масел растительного происхождения в присутствии биметаллического $\text{Pt-5Sn/Al}_2\text{O}_3$ катализатора, позволяющая минимизировать потери углеродной массы. Можно было ожидать, что на поверхности оксида алюминия при использовании биметаллического комплекса формируются биметаллические кластеры (Pt-Sn), размерные факторы которых позволяют селективно взаимодействовать с кислородом сложных эфиров, способствуя их селективному восстановлению. Как было отмечено выше, в углеводородных продуктах присутствует значительная часть олефинов. Причем содержание олефинов возрастает с увеличением доли олова по отношению к платине. Вероятно, размерный фактор металлсодержащих активных компонентов является причиной снижения гидрирующей активности катализатора, обуславливающей затруднение хемосорбции непредельной связи в длинных алифатических цепях жирных кислот рапсового масла. Дополнительным фактором снижения гидрирующей активности может быть формирование интерметаллических олово-платиновых частиц, блокирующих платину и изменяющих электронную структуру платиносодержащих центров.

Структура и особенности механизма высокоселективной деоксигенации сложных эфиров

Данные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) морфологии высокоселективного катализатора $1\text{Pt}-5\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного из гетерометаллического комплекса, представлены на рис. 4.26.

Образец с соотношением $\text{Pt}/\text{Sn} = 1/5$, полученный нанесением гетерометаллического комплекса, содержит наночастицы только двух типов – наночастицы Pt с размером порядка 1–2 нм и наночастицы с размерами ~3–5 нм, согласно данным ЭДА, состава $\text{PtSn}_{3\pm\delta}$. Следует отметить, что отдельных наночастиц «чистого» олова не обнаружено. Согласно данным ЭДА, количество Sn по сравнению с другими образцами выше, однако близко к ~1 ат.% по сравнению с Al, содержание Pt весьма низкое, менее 1%. После восстановления и катализа на микрофотографиях наблюдается схожая картина (рис. 4.27 а, б) – присутствуют два вида частиц: восстановленной Pt с размером до 1–2 нм и – 4–5 нм. Наночастиц индивидуального олова не найдено.

Данные РФЭС показали, что после восстановительной активации и катализа наблюдается переход части олова в более низкую степень окисления, вызванную взаимодействием с Pt и возможным формированием связи Pt-Sn [114]. Сопоставление ширин пиков Pt $4f_{7/2}$ с соответствующими величинами в спектре фольги указывает на проявление размерного эффекта в спектрах, вызванного малым размером частиц Pt, что согласуется с данными ПЭМ, из которых следует, что размеры платиновых кластеров не превышают 2 нм, а размеры частиц сплава составляют 3–5 нм [114].

На основании полученных результатов после восстановительной активации на поверхности каталитической системы содержатся активные компоненты, представляющие частицы высокодисперсной Pt, Sn^{2+} , Sn^{4+} и частицы сплава состава $\text{PtSn}_{3\pm\delta}$.

Столь высокая селективность катализатора в восстановительной деоксигенации сложных

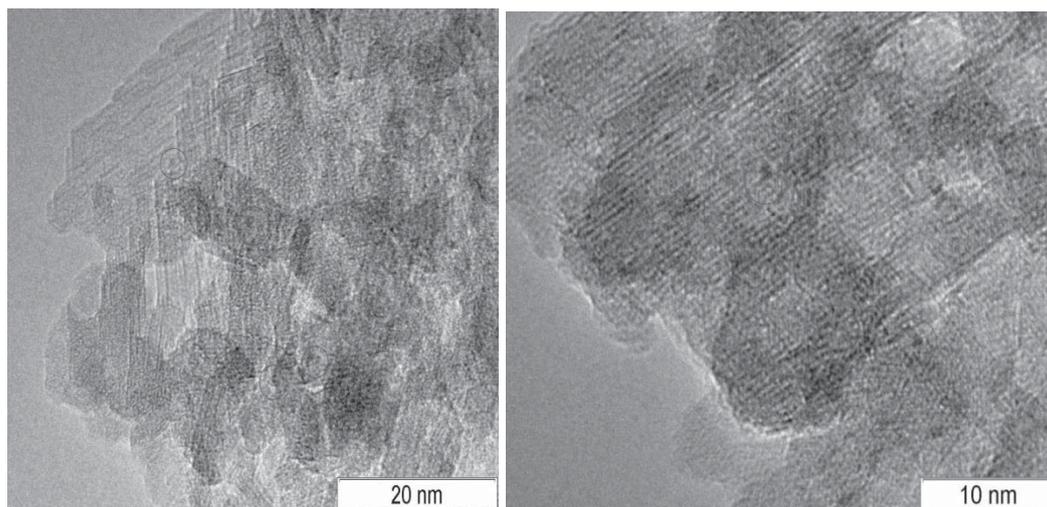


Рис. 4.26. Микрофотографии ПЭМ образца катализатора, содержащего соотношение активных компонентов $\text{Pt}/\text{Sn} = 1/5$, полученного из гетерометаллического комплекса, при различном увеличении

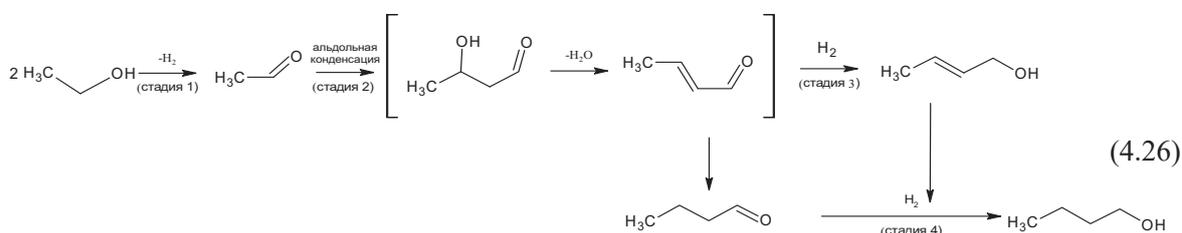
ятно, могут быть центрами нуклеофильной координации кислородных атомов эфиров. Практически полное отсутствие оксидов углерода и легких углеводородных продуктов крекинга и образование алканов и алкенов с числом углеродных атомов, равным их числу в ацильных группах эфира, обуславливает высокую селективность процесса деоксигенации в присутствии катализатора, имеющего высокодисперсные биметаллические активные компоненты.

Таким образом, в присутствии катализатора Pt-5Sn/Al₂O₃, полученного путем нанесения гетерометаллического комплекса, реализуется высокоселективная восстановительная деоксигенация сложных эфиров, и в том числе ТГЖК, в результате которой образуются лишь алкан-алкеновые углеводороды, являющиеся углеводородными фрагментами, и практически нет побочных продуктов C₁ и C₂, образуемых в результате реакций крекинга и удаления карбонильных и карбоксильных групп эфиров. Высокая селективность катализатора в реакции ВДСЭ обеспечивается двумя важными факторами: размерным фактором частиц и структурой предшественника активных компонентов. Малые размеры кластеров оксида олова и интерметаллического сплава, вероятно, являются причиной их взаимодействия лишь с кислородными атомами эфиров как наиболее активными центрами субстрата и пространственно затруднены для взаимодействия с ненасыщенными связями в углеродной цепи ацильных фрагментов. Гетерометаллический комплекс, используемый в качестве предшественника активных компонентов, содержит прямую связь между атомами платины и олова, что, вероятно, способствует формированию на поверхности сближенных оловосодержащих и интерметаллических центров, обладающих способностью к хемосорбции ТГЖК по атомам кислорода и его восстановлению водородом, и ослабленной способностью к крекингу углеводородных фрагментов.

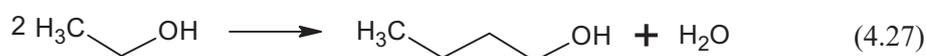
РЕАКЦИИ ГОМОЛОГЕНИЗАЦИИ ЭТАНОЛА В СПИРТЫ C₄, C₆ И C₈ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИКИ

Одним из перспективных процессов, которому в настоящее время уделяется большое внимание, является прямая каталитическая конверсия этанола в бутанол-1. Бутанол-1 применяют как растворитель в лакокрасочной промышленности, в производстве смол и пластификаторов, в синтезе многих органических соединений. В последнее время бутанол-1 рассматривается в качестве перспективного компонента к традиционным топливам или как самостоятельное топливо для транспортных средств. По сравнению с этанолом, бутанол может быть смешан в более высоких пропорциях с бензином и использоваться без модификации системы формирования воздушно-топливной смеси [91]. Бутанол выделяет чистой энергии на рабочий цикл больше, чем этанол, на 25%, кроме того, он значительно безопаснее в использовании ввиду своей меньшей летучести, чем этанол или бензин [91]. Немаловажная роль в развитии этого направления обусловлена необходимостью улучшения экологической обстановки при растущем парке транспортных средств.

Большинство известных способов получения бутанола и более высокомолекулярных спиртов на базе этанола основаны на гомогенных катализаторах и по существу представляют собой развитие реакции Гербе, открытой в 1890 г. и представляющей собой конденсацию алифатических спиртов с образованием разветвлённых в β-положении спиртов, содержащих в молекуле удвоенное количество углеродных атомов [116-118]. Предполагаемый механизм реакции (4.26) включает стадии дегидрирования этанола в ацетальдегид (стадия 1), альдольной конденсации (стадия 2) и восстановления до бутанола-1 (стадии 3, 4) [119]:



Тем не менее, исследователи ещё не пришли к общему мнению относительно механизма образования бутанола. Более ранние работы рассматривали механизм прямой дегидратации (4.27) [120-122], однако в последнее время механизм альдольной конденсации получает всё больше подтверждений [123-128].



Используемые в рассматриваемом процессе каталитические системы можно разделить на 3 типа: 1) гомогенные катализаторы, содержащие переходные металлы; 2) гомогенные катализаторы в смеси с гетерогенными переходными металлами; 3) гетерогенные катализаторы (как содержащие, так и не содержащие переходные металлы) [129]. Катализаторы первого и второго типа представляют собой сильно щелочные среды, что понижает их стабильность, вызывает коррозию аппаратуры и затрудняет выделение целевого продукта. Гетерогенные катализаторы более стабильны и просты в применении, легко отделяемы от реакционной смеси, а также не вызывают коррозию.

Среди гомогенных систем довольно высокую эффективность в реакциях конденсации проявили комплексы иридия. Авторы [130] использовали водные растворы, что более предпочтительно по экономическим и экологическим причинам, а также более безопасно, чем использование органических растворов. Данные системы не требуют присутствия акцепторов водорода и проявили высокую стабильность в превращении этанола в бутанол-1, гексанол-1 и октанол-1 с выходами, достигающими 26, 3 и 3% соответственно при конверсии этанола 52% при довольно низкой температуре (150°C).

Наибольшей селективности по бутанолу-1 (94%) удалось добиться авторам [131] в присутствии фосфиновых комплексов рутения, однако конверсия этанола осталась невелика (20%). Изучая эти системы, авторы обнаружили, что рутениевые катализаторы ускоряют конденсацию ацетальдегида, но подавляют конденсацию с бутанолом и более высокомолекулярными спиртами.

Среди технологий с использованием гетерогенных катализаторов известны двухфазные процессы при температурах 200–400°C, в которых газовый раствор (пары –лучше) этанола в гелии (16 об.%) пропускается со скоростью 2000 ч⁻¹ через слой катализатора. Наибольшую селективность по бутанолу-1 в этих процессах показали гидроксипатиты, в их присутствии она достигает 70–81 мас.%, однако конверсия этанола довольно мала (7–20%), а высокомолекулярные побочные продукты дезактивируют катализатор [132, 127, 124]. Цутида [132] изучал влияние соотношения Ca/P на активность катализатора. В присутствии катализаторов с высоким соотношением Ca/P основными продуктами являются альфа-спирты, при низком Ca/P соотношении (1,59) целевые спирты не образуются, наибольшая селективность по бутанолу

(76,3%) достигнута при соотношении 1,64 при конверсии этанола 15%. Этот факт объясняется авторами зависимостью плотности основных центров катализатора от Ca/P соотношения.

В работе [127] авторы изучали гидроксипатиты ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), в которых проводили обмен кальция на стронций и фосфора на ванадий. Стронциевые системы показали большую селективность по бутанолу-1 (81,2%) при конверсии этанола 7%, по сравнению с исходными кальциевыми. Также было обнаружено, что замена фосфора на ванадий снижает селективность по целевым продуктам за счёт увеличения кислотности катализатора.

В [123] были изучены системы с сильными основными свойствами, базирующиеся на смеси оксидов магния и алюминия. Сравнивая системы с соотношением Mg/Al 1:1 и 1:3, авторы обнаружили, что с увеличением соотношения магния увеличивается селективность по бутанолу-1, однако более высокую плотность основных центров имеет система Mg/Al 1:1. Анализ данных показал, что в данной реакции необходимы основные центры средней силы, а также участие некоторого количества кислотных центров. Изучение процесса при помощи инфракрасной спектроскопии *in situ* [133] подтвердило протекание реакции через альдольную конденсацию (4.26), которая является основной стадией данного процесса. На скорость протекания этой стадии негативно влияет образование карбоксилатов, способных закрывать активные центры в результате взаимодействия ацетальдегида с кислородом на поверхности катализатора.

В работе [125] авторы также изучали активность катализаторов на основе смеси оксидов Cu-Mg-Al и обнаружили оптимальное содержание в них меди (5–10 ат.%). С повышением содержания меди в системе уменьшалось количество основных центров, в то время как по отношению к кислотным центрам чёткой корреляции не наблюдалось. Позднее в [134] было исследовано влияние модифицирования оксидной смеси рядом металлов: Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb. Наибольшая селективность по бутанолу-1 (72,7%) была достигнута в присутствии палладиевой системы, при этом конверсия этанола составила лишь 3,8%. Было показано влияние соотношения основных и кислотных центров катализаторов на их активность в данной реакции. Селективность по бутанолу-1 возрастала с увеличением количества сильных основных центров. Этот факт позволил авторам прийти к заключению, что лимитирующей стадией превращения этанола в бутанол-1 является конденсация ацетальдегида, проходящая на основных центрах. Кислотные центры играют важную роль на других стадиях реакции. Таким образом, в данном процессе необходимо некое сочетание основных и кислотных центров в каталитической системе.

Катализатор преимущественно кислотного характера, содержащий 20 мольн.% меди и от 20 до 80 мольн.% Mg, Al, Si и Zn использовали авторы [135]. При атмосферном давлении данный катализатор проявил слабую активность, при повышении давления до 3 бар и 350°C удалось достичь селективности по бутанолу-1 16,1% и конверсии этанола 95,9%.

Сильное влияние состава катализатора Mg_yAlO_x на скорость образования продуктов и их распределение наблюдали авторы [136]. Скорость реакции дегидратации заметно возрастала с увеличением содержания алюминия. Обогащённые алюминием системы имели высокую плотность основных центров средней силы и парных кластеров $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$. На данных центрах протекает как внутримолекулярная, так и межмолекулярная дегидратация с образованием этилена и простых эфиров. Дегидрирование этанола в альдегид и альдольная конденсация требует сочетания слабых льюисовских и сильных бренstedовских центров, что проявляется в обогащённых магнием системах. Образование конечных продуктов зависит не только от наличия кислотных и основных центров, но и от их взаимного расположения. В других работах было обнаружено, что замена Al^{3+} на Fe^{3+} [134] в магниевых-алюминиевых системах ведёт к небольшому ослаблению основных свойств катализатора и значительному снижению количе-

ства кислотных центров. Система, в которой все атомы алюминия были заменены на атомы железа (Mg-Fe), проявила наибольшую селективность образования бутанола-1. Также было отмечено подавление дегидратирующей активности при пассивации кислотных центров, что приводит к интенсификации реакции дегидрирования и образования ацетальдегида – основного промежуточного продукта конденсации этанола в бутанол-1 [124].

Известно использование твёрдоосновных [121, 137] и нанесенных [138] катализаторов, которые показывают невысокую селективность (до 16%) [124], а также цеолитов [122]. Среди цеолитов активность в данной реакции проявили только системы, модифицированные рубидием [122], проявляющие сильные основные свойства. Скорость и селективность образования бутанола уменьшалась в следующем ряду катализаторов: Rb-LiX>Rb-NaX>Rb-KX. Следует отметить, что непрототипированные цеолитные катализаторы, используемые в этих работах и неактивные в рассматриваемом процессе, характеризуются слабой кислотностью, в то время как после добавки рубидия кислотных центров обнаружено не было.

Жидкофазные процессы проводят в стационарном режиме, при 250–300°C. В работе [139] была исследована активность ряда систем, содержащих различные металлы: рутений, родий, палладий, золото, никель, нанесённые на оксид алюминия. Селективность образования бутанола-1 снижалась в следующем порядке: Ni>Pt>Au, Rh>>Ag. Наибольшую активность проявили никелевые катализаторы: селективность по бутанолу достигает 80%, при конверсии этанола 25% в присутствии 20,7%Ni/Al₂O₃. Реакция протекает 72 ч, после 12 часов начинает образовываться гексанол-1, селективность его образования к концу процесса не превышает 4%.

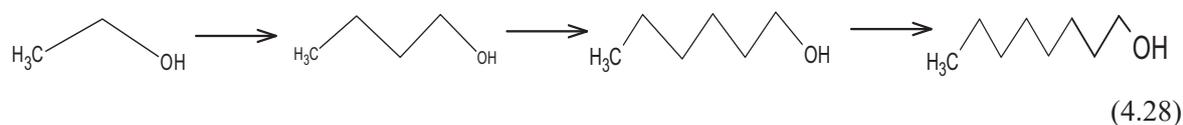
Рассматривая механизм каталитической реакции, предполагается, что за образование бутанола-1 ответственны как основные, так и кислотные центры катализатора, взаимное расположение которых оказывает влияние на сорбцию молекул ацетальдегида на стадии альдольной конденсации [123].

Важно отметить, что негативное влияние на протекание реакции оказывает присутствие в системе воды [124, 134]. Даже минимальное её количество (4%) приводит к резкому падению селективности и дезактивации катализатора. Удаление воды из зоны реакции при помощи молекулярных сит позволило увеличить конверсию этанола с 20 до 30% [139]. Исследователи объясняют данный факт тем, что в присутствии воды сильные льюисовские центры O²⁻ трансформируются в бренстедовские центры OH⁻ [125].

Некоторые авторы изучали влияние сверхкритического состояния этанола (критическая точка 240°C, 61,4 бар) в присутствии никелевых катализаторов [139, 140]. Авторы [139] не обнаружили положительного эффекта применения сверхкритического режима в стационарном режиме. Авторы [140] наблюдали значительное возрастание выхода целевых продуктов (бутанол-1, гексанол-1) при переходе в сверхкритический режим. Опыты проводили в проточном реакторе (время контакта 6,4 ч⁻¹, 250°C, 176 бар). В присутствии катализатора 8% Ni/Al₂O₃ селективность по бутанолу-1 и гексанолу-1 достигла 61,7 и 20% соответственно, а конверсия этанола составила 35%.

Превращение этанола в бутанол, гексанол и октанол в присутствии биметаллических золотосодержащих катализаторов

Здесь представлены результаты по разработке и исследованию процесса прямого превращения сверхкритического этанола в линейные α-спирты, такие как бутанол-1, гексанол-1 и октанол-1, в присутствии биметаллических Au-содержащих катализаторов (4.28):



Обнаружено, что в присутствии исследуемых биметаллических Au-M (где M – переходный металл), катализаторов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при температуре 275°C и начальном парциальном давлении реагента 100 атм, этанол превращается главным образом в бутанол-1 и дополнительное количество гексанола-1 и октанола-1. На рис. 4.28 приведены значения удельной активности изученных катализаторов (по оси ординат показано, сколько суммарно образуется молей линейных α -спиртов в единицу времени на грамм-атом активного компонента).

Из рис. 4.28 видно, что наибольшей удельной активностью ($164 \text{ моль/моль}\cdot\text{ч}^{-1}$) обладает Au-Ni/ Al_2O_3 катализатор, содержащий 0,2 мас.% золота и 0,07 мас.% никеля, что отвечает их эквимольному соотношению. Если рассматривать промотирование золота элементами из триады железа, видно, что добавка железа или кобальта приводит к значительно меньшей активности катализатора, нежели добавка никеля. Удовлетворительное значение каталитической активности $99 \text{ моль/моль}\cdot\text{ч}^{-1}$ показала также, что Au-Cu/ Al_2O_3 система содержит активные компоненты также в эквимольном соотношении.

В присутствии биметаллических Au-Ni/ Al_2O_3 и Au-Cu/ Al_2O_3 катализаторов в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние (275°C , $P_{\text{EtOH}}=100 \text{ атм}$), этанол превращается главным образом в бутанол-1 с селективностями, составляющими 58,4 и 74,4%, соответственно (табл. 4.25). Суммарная селективность образования линейных α -спиртов в присутствии биметаллических Au-Ni/ Al_2O_3 и Au-Cu/ Al_2O_3 катализаторов составляет 85,2 и 92,2% при степени превращения этанола 63,5% и 34,4%, соответственно (см. табл. 4.25). Следует отметить, что, несмотря на меньшую селективность, Au-Ni/ Al_2O_3 катализатор обеспечивает практически двукратное увеличение конверсии этанола по сравнению с Au-Cu/ Al_2O_3 катализатором. Полученные значения селективности образования линейных α -спиртов и конверсии этанола

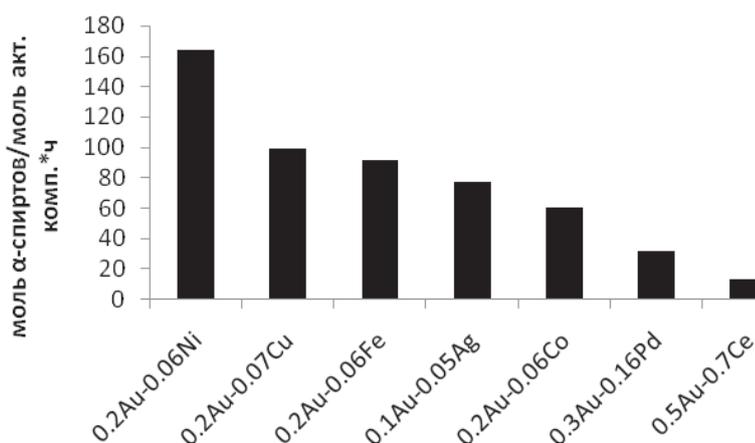


Рис. 4.28. Удельная активность исследуемых катализаторов в процессе превращения этанола в линейные α -спирты (стационарный режим, $T=275^\circ\text{C}$, $P_{\text{EtOH}}=120 \text{ атм}$, $t=5 \text{ ч}$)

Таблица 4.25

Состав продуктов превращения этанола в присутствии Au-Cu и Au-Ni катализаторов в зависимости от температуры в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние этанола (начальное парциальное давление этанола 100 атм)

Температура, °С	245		275		295	
	Au-Ni	Au-Cu	Au-Ni	Au-Cu	Au-Ni	Au-Cu
Конверсия этанола, %	6,9	4,60	63,5	33,4	71,7	35,1
Вещество	Селективность образования продуктов, %					
CO+CO ₂	0	0	0	0	7	0
метан	0	0	0	0	9	0
этилен	3	0	0	0	0	0
ацетальдегид	7	3	1	0	0	0
бутены	27	4	0	0	0	5
н-бутан	1	1	1	0	1	1
диэтиловый эфир	8	5	4	1	8	16
бутанон-2	0	0	1	0	1	1
бутанол-2	0	0	0	0	0	1
этилацетат	0	5	1	0	2	2
бутанол-1	26	58	58	74	55	57
2-бутен-1-ол	10	17	0	0	0	0
этилбутиловый эфир	0	0	1	0	1	3
этилбутират	9	0	0	0	0	0
бутилацетат	9	0	1	0	1	0
2-этилбутанол-1	0	0	2	2	3	2
гексанол-1	0	3	21	18	10	6
октанол-1	0	0	6	0	0	0
прочее	0	5	3	3	2	6
Сумма	100	100	100	100	100	100

значительно превышают известные аналоги [121-140]. Наиболее близкая селективность образования бутанола-1, равная 82%, достигнута в присутствии катализатора на основе гидроксид-апатита, но при этом конверсия исходного этанола не превышала 8% [132].

Следует отметить, что реакция протекает в довольно жестких условиях в автоклавном режиме в течение 5 ч, в результате чего нанесенные активные компоненты (Au, Ni, Cu) могут взаимодействовать с исходным этанолом и/или продуктами реакции, образуя растворимые в реакционной массе соединения. Этот процесс должен неизбежно приводить к уменьшению концентрации активных компонентов на поверхности носителя и дезактивации катализатора.

С целью проверки стабильности работы катализатора было проведено 10 последовательных экспериментов по 5 ч, и результаты последнего теста серии показали полную идентичность значений селективности образования линейных α -спиртов и конверсии этанола эксперименту, проведенному на свежем катализаторе в течение 5 ч (см. табл. 4.1, 4.2). Более того, методами рентгеновской флуоресцентной спектроскопии и атомной абсорбционной спектрометрии была установлена идентичность концентраций нанесенных компонентов в исходных катализаторах и после 50 ч работы с достоверностью погрешности прибора. Как отмечено в ряде работ, высокая стабильность катализатора, вероятно, связана с высокой устойчивостью биметаллических Au-M частиц к спеканию [141-143].

Изучение влияния температуры на селективность реакции показало, что в присутствии Au-Ni катализатора оптимальной является температура 275°C, обеспечивающая конверсию этанола и селективности в образовании бутанола-1, гексанола-1 и октанола-1, равные 63,5, 58,4, 21,2 и 5,6%, соответственно. Повышение температуры с 275 до 295°C приводит к незначительному увеличению конверсии этанола, при этом суммарная селективность по линейным спиртам снижается с 85,2 до 65,1% (см. табл. 4.25). Анализ продуктов превращения этанола (см. табл. 4.25) показывает, что снижение селективности при 295°C обусловлено в первую очередь интенсификацией процессов разложения исходного этанола и продуктов реакции (вероятно, в ходе контактирования с образующейся водой) до оксидов углерода и метана, селективность образования которых увеличивается с 0,3 до 7,4% и с 0,2 до 8,6%, соответственно, а также внешнемолекулярной дегидратацией этанола, приводящей к увеличению селективности образования диэтилового эфира с 4 до 7,8%. Следует отметить, что селективность образования бутанола-1 при 295°C снижается незначительно – на 4% с 58,4 до 54,5%, при этом селективность в образовании гексанола-1 снижается в 2 раза, а октанола-1 в 20 раз, что свидетельствует об интенсификации крекинга, в первую очередь, более высокомолекулярных соединений. Понижение температуры с 275 до 245°C приводит к резкому (на порядок) уменьшению конверсии этанола и двукратному снижению селективности в образовании бутанола-1, при этом гексанол-1 и октанол-1 практически не образуются (см. табл. 4.25). При 245°C наряду с образованием бутанола-1 также интенсивно протекают процессы внутримолекулярной и внешнемолекулярной дегидратации как этанола, так и бутанола-1, приводящие к образованию соответствующих эфиров и олефинов (см. табл. 4.25). Интересно отметить, что при 245°C в продуктах реакции обнаруживается достаточное количество промежуточных соединений образования бутанола-1 (4.26), таких как ацетальдегид и 2-бутен-1-ол (см. табл. 4.25). Их накопление в реакционной массе свидетельствует о быстром протекании первых двух стадий, согласно схеме 1, и вероятном лимитировании скорости процесса стадией гидрирования 2-бутен-1-ола.

В присутствии Au-Cu катализатора максимальные значения селективности по бутанолу-1 и гексанолу-1, равные 74,4 и 17,8%, соответственно, достигаются, также как и в случае с Au-Ni катализатором, при температуре, равной 275°C. Повышение температуры реакции с 275 до 295°C приводит к незначительному увеличению конверсии этанола с 33,4 до 35,1%, при этом селективность образования бутанола-1 и гексанола-1 снижается на 17,2 и 11,4%, соответственно (см. табл. 4.25). Анализ продуктов превращения этанола (см. табл. 4.25) показывает, что в присутствии Au-Cu системы при повышенной температуре интенсифицируются в первую очередь процессы дегидратации спирта как внутримолекулярной, так и внешнемолекулярной, приводящие к увеличению выходов олефинов и простых эфиров, главным образом диэтилового, а не паровой конверсии, как в случае с Au-Ni системой. Понижение температуры с 275 до

245°C приводит к резкому уменьшению конверсии этанола и уменьшению селективности образования бутанола-1 и гексанола-1 на 16,5 и 14,8%, соответственно (см. табл. 4.25). Важно отметить, что при 245°C, аналогично с Au-Ni катализатором, в продуктах реакции обнаруживается достаточное количество предполагаемых промежуточных соединений, таких как ацетальдегид и 2-бутен-1-ол (см. табл. 4.25).

Сравнение каталитической активности моно- и биметаллических систем показало, что при 275°C в присутствии Ni/Al₂O₃ и Cu/Al₂O₃ катализаторов основным продуктом превращения этанола является не бутанол-1, а диэтиловый эфир. Конверсия этанола и селективность по целевым спиртам для Ni/Al₂O₃ катализатора составляет 5,8% и 0,3%, соответственно, и 11,5% и 0,2% для Cu/Al₂O₃ катализатора (табл. 4.26). Монометаллический золотосодержащий катализатор по своему действию идентичен биметаллическим системам, однако обладает значительно меньшей активностью. В присутствии Au/Al₂O₃ катализатора конверсия этанола равна 30%, селективность по бутанолу-1, гексанолу-1 и октанолу-1 составляет 15,9, 0,5 и 0%, соответственно (см. табл. 4.26). Таким образом, в отсутствие контакта фаз золота и оксидов меди или никеля превращение этанола в целевые спирты протекает с меньшей скоростью и селективностью. Для установления вероятных причин различного поведения моно- и биметаллических систем были проведены исследования их структурных особенностей методами РФА, РФЭС и ПЭМ.

Таблица 4.26

Конверсия этанола и селективность по целевым продуктам, полученным в ходе превращения этанола в присутствии моно- и биметаллических золотосодержащих катализаторов

Катализатор	Конверсия этанола	Селективность, %		
		бутанол-1	гексанол-1	октанол-1
Al ₂ O ₃	25,3	0,8	0,0	0,0
0,06Ni/ Al ₂ O ₃	5,8	0,3	0,0	0,0
0,07Cu/ Al ₂ O ₃	11,5	0,2	0,0	0,0
0,2Au/ Al ₂ O ₃	34,0	15,9	0,5	0,0
0,06Ni/0,2Au/ Al ₂ O ₃ *	63,1	59,2	20,8	5,8
0,06Ni/0,2Au/ Al ₂ O ₃ **	33,5	25,9	3,8	0
0,07Cu/0,2Au/ Al ₂ O ₃ *	32,9	75,1	17,5	0
0,07Cu/0,2Au/ Al ₂ O ₃ **	15,1	25,3	7,2	0,0

Условия: стационарный режим, T=275°C, p_{EtOH}=100 атм, t=5 ч. *Данные получены после 10 циклов работы катализатора по 5 ч каждый. **Данные получены в субкритических условиях по этанолу (P_{EtOH} = 50 атм)

Структурная организация активных компонентов и синергетический эффект бикомпонентных систем в реакции бета-алкилирования этанола

Дифрактограммы Au-Cu, Au-Ni, Au, Ni и Cu катализаторов приведены на рис. 4.29. Из него видно, что на дифрактограммах Ni/Al₂O₃ и Cu/Al₂O₃ присутствуют рефлексы при 2θ = 32,5, 37,6, 39,5, 46,0, 61,1, 66,8°, которые относятся к отражению от граней (220), (311), (222), (400),

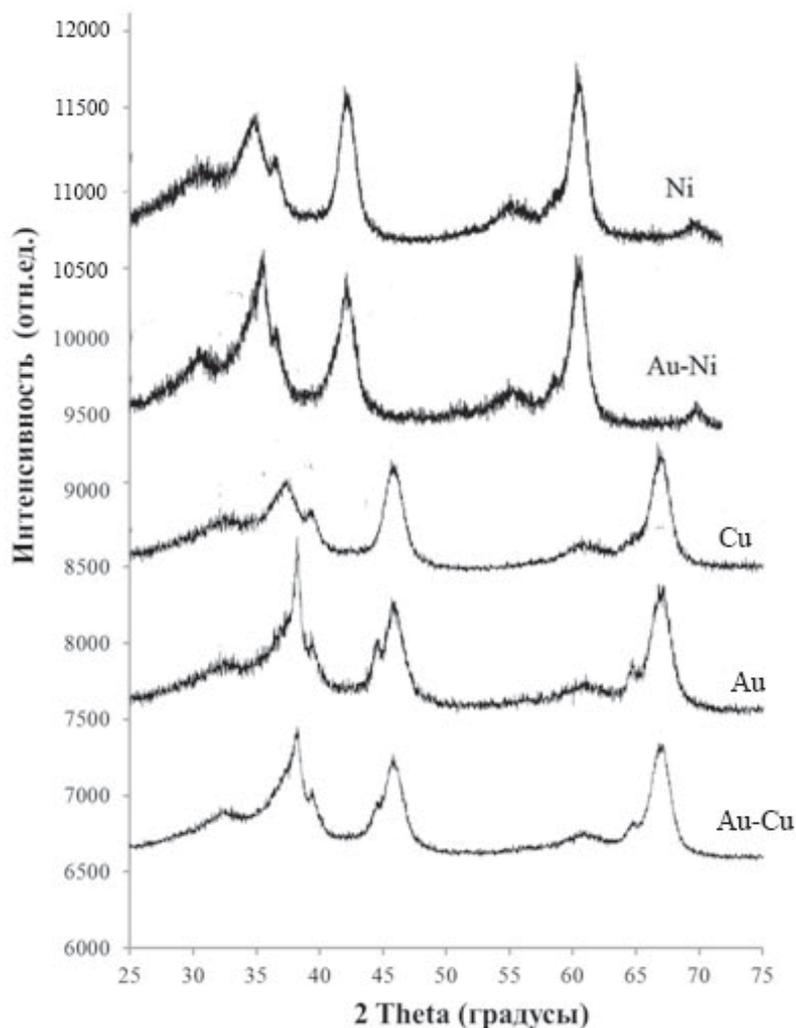


Рис. 4.29. Дифрактограммы катализаторов Au/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ и Au-Ni/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Au-Cu/Al₂O₃

(511), (440) оксида алюминия [142]. Отсутствие на дифрактограммах рефлексов от медь- и никельсодержащих фаз, вероятно, связано с чрезвычайно низкой концентрацией нанесенных металлов (0,06–0,07 мас.%).

На дифрактограмме Au/Al₂O₃ (см. рис. 4.29) помимо рефлексов от Al₂O₃ присутствуют рефлексы при $2\theta = 38,1, 44,4$ и $64,6^\circ$, которые относятся к отражению от граней (111), (200) и (222) кристаллитов золота [143]. В сравнении с монометаллическим Au/Al₂O₃ катализатором дифракционные пики золота в биметаллических образцах Au-Cu/Al₂O₃ и Au-Ni/Al₂O₃ уширены, что указывает на более высокую дисперсность Au-содержащей фазы в Au-Cu/Al₂O₃.

В работах [144] описаны примеры формирования на поверхности Au-Cu, Au-Ni и Pd-Ce катализаторов новых фаз, состоящих из биметаллических сплавов. Авторы цитируемых выше работ отмечают, что образование сплавов сопровождается появлением новых рефлексов или сдвигом рефлексов от нанесенных фаз благородных металлов в сторону больших углов. РФА-анализ образцов настоящей работы указывает на отсутствие новых рефлексов или сдвигов рефлексов от Au на дифрактограммах Au-Cu и Au-Ni образцов, что позволяет с высокой долей вероятности исключить образование сплавов с неограниченной растворимостью или интерметаллических соединений с регулярной структурой.

Электронное состояние металлов в монометаллических Au, Ni, Cu и биметаллических Au-Ni и Au-Cu катализаторах изучено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что никель в образце $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ присутствует в виде оксида никеля. На это указывают характеристические значение энергии связывания электронов $\text{Ni } 2p_{3/2}$ равное 856,9 эВ [145-147] в РФЭ-спектре $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4.30).

В РФЭ-спектре образца $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4.31) присутствуют пики электронов Cu 2p с энергиями связывания 932,5 и 952,6 эВ. Эти значения можно отнести как к энергии связывания электронов в Cu_2O , так и к энергии связывания электронов в Cu(0) [148, 149]. С учетом того, что медный катализатор не подвергался восстановительной обработке, наиболее вероятным представляется отнесение пиков в области 932,5 и 952,6 эВ к фазе Cu_2O . В РФЭ-спектре образца $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ также присутствуют пик электронов Cu 2p с энергией связывания 944 эВ. Этот пик является ха-

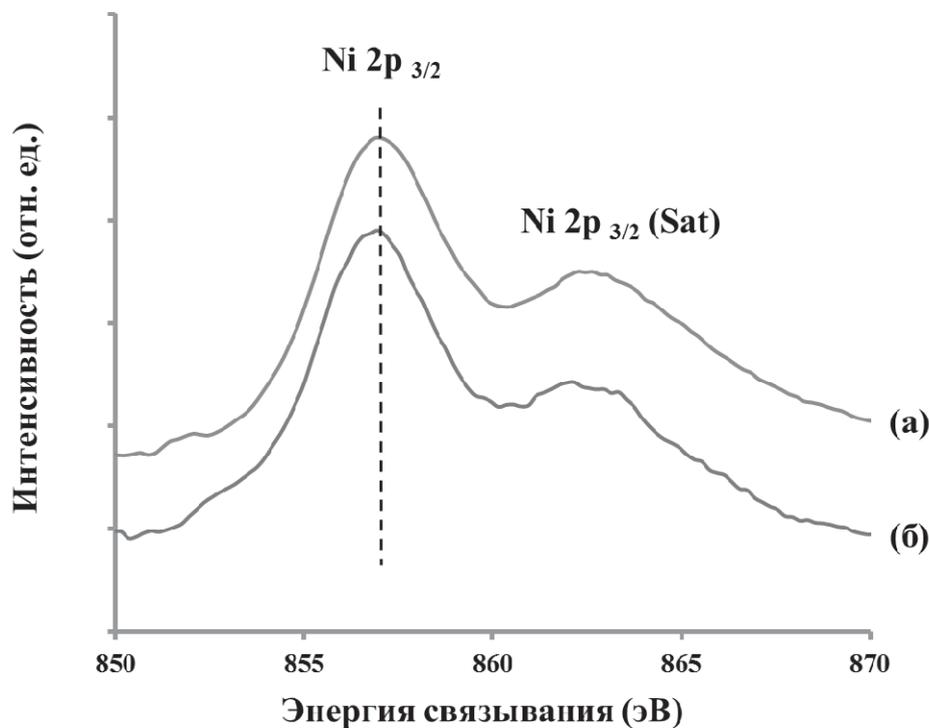


Рис. 4.30. Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры Ni 2p уровня в образцах: а – $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, б – $\text{NiO}_x/\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$

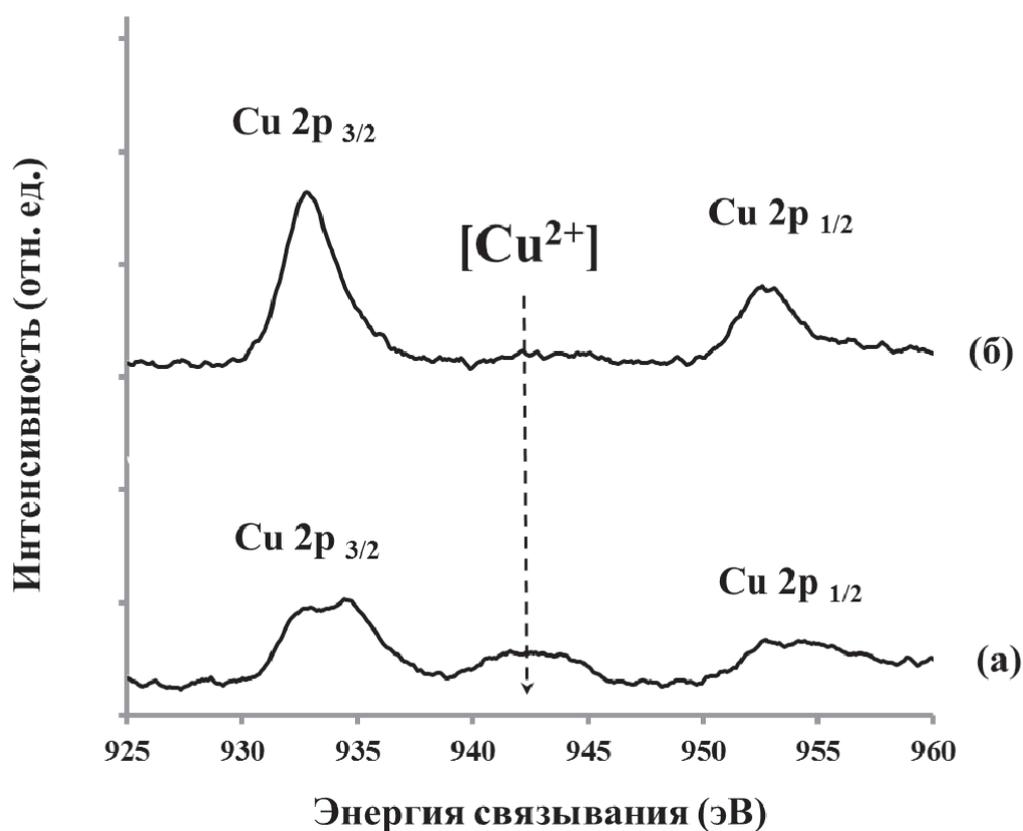


Рис. 4.31. РФЭ-спектры Cu 2p уровня в образцах: а – $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, б – $\text{CuO}_x/\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$

рактерной особенностью РФЭ-спектра фазы CuO и отсутствует в РФЭ-спектре фазы Cu_2O [150]. Анализ относительных интенсивностей пиков РФЭ-спектра образца $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет предположить, что мольное отношение $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ на поверхности $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ равно 1/7.

Золото в образце $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ присутствует в форме $\text{Au}(0)$. На это указывают характеристические значения энергии связывания электронов $\text{Au } 4f_{7/2}$ равные 83,96 эВ [148, 149] в РФЭ-спектре $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4.32).

Значение энергии связывания $\text{Au } 4f_{7/2}$ электронов в РФЭ-спектре $\text{NiO}_x/\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ равно 84,1 эВ (рис. 4.32). Полученное значение находится между значений энергий связывания $\text{Au } 4f_{7/2}$ электронов для $\text{Au}(0)$ и $\text{Au}(+1)$, приводимых в [148, 149]. Этот результат указывает на тот факт, что наряду с нуль-валентным золотом в $\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ формируются катионы $\text{Au}(+n)$, $0 < n < 1$. Содержание $\text{Au}(+n)$ невелико и составляет порядка 10–20 ат.%. Значение энергии связывания $\text{Ni } 2p_{3/2}$ электронов биметаллического катализатора равно 856,8 эВ (см. рис. 4.32). По всей видимости, в Au-Ni катализаторе контакт фаз $\text{Au}(0)$ и NiO приводит к переносу электронов с золота на оксид никеля. В результате кислород из решетки оксида никеля связывается с золотом с образованием оксида AuO_y . Такая модель согласуется с данными современных работ по реакционной способности наночастиц золота [151, 152].

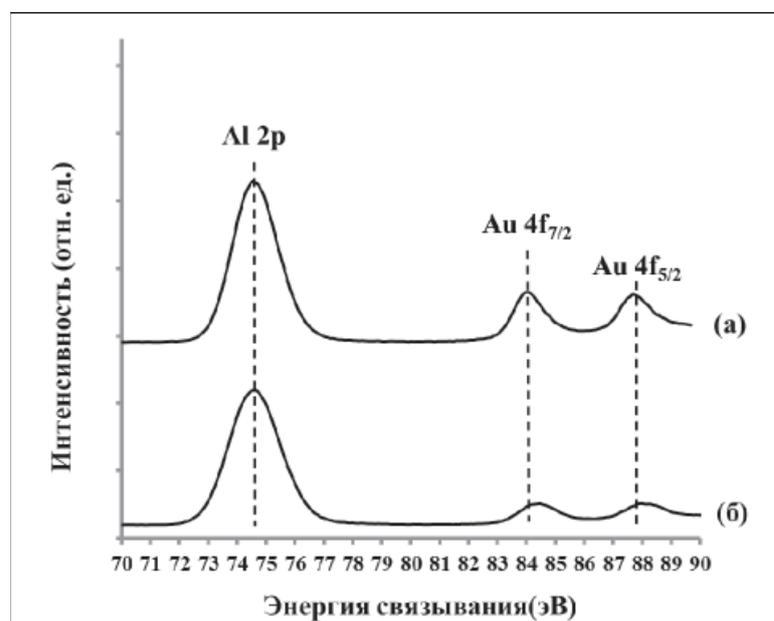


Рис. 4.32. РФЭ-спектры Al 2p и Au 4f уровня в образцах: а – Au/Al₂O₃, б – NiO_x/Au/Al₂O₃, CuO_x/Au/Al₂O₃

Аналогичная картина наблюдается при анализе РФЭ-спектров золота в биметаллическом CuO_x/Au/Al₂O₃ катализаторе (см. рис. 4.32). Энергия связывания электронов Au 4f_{7/2} в РФЭ-спектре Au-Cu/Al₂O₃ смещена относительно монометаллического образца на 0,2 эВ и составляет 84,2 эВ. Полученное значение находится между характерных значений энергий связывания Au 4f_{7/2} электронов для Au(0) и Au(+1), приводимых в [148-149], что указывает на присутствие в Au-Cu образце атомов золота, как с положительной, так и нулевой степенью окисления. Разложение спектра Au 4f на компоненты с энергиями связывания 83,96 (Au⁰) и 84,4 (Au⁺) позволило установить, что отношение [Au⁰]/[Au⁺] в Au-Cu образце составляет 6/1. Анализ РФЭ-спектров Cu 2p позволил сделать вывод о том, что в Au-Cu/Al₂O₃ уменьшается доля поверхностного оксида CuO и растёт доля Cu₂O. Приведенные выше результаты указывают на тот факт, что в Au-Cu катализаторе контакт фаз Au(0) и CuO приводит к переносу электронов с Au(0) на CuO. В результате происходит частичное восстановление CuO до Cu₂O, а выделяющийся кислород связывается с Au(+n) с образованием AuO_y. Можно предположить, что близко расположенные положительно заряженные ионы могут быть центрами хемосорбции двух молекул субстрата.

Типичные микрофотографии ПЭМ монометаллических катализаторов приведены на рис. 4.33.

Из рис. 4.33 а видно, что на поверхности Cu/Al₂O₃ образца присутствуют области упорядоченных атомов, относящиеся по данным ЭДА, к Cu-содержащим частицам со средним размером 3±1 нм. Из рис. 4.33 б видно, что на поверхности Ni/Al₂O₃ образца присутствуют области упорядоченных атомов, относящиеся, по данным ЭДА, к Ni-содержащим частицам со средним размером 3±1 нм. На поверхности Au/Al₂O₃ присутствуют области упорядоченных атомов, относящиеся, по данным ЭДА, к частицам золота со средним размером 10±2 нм

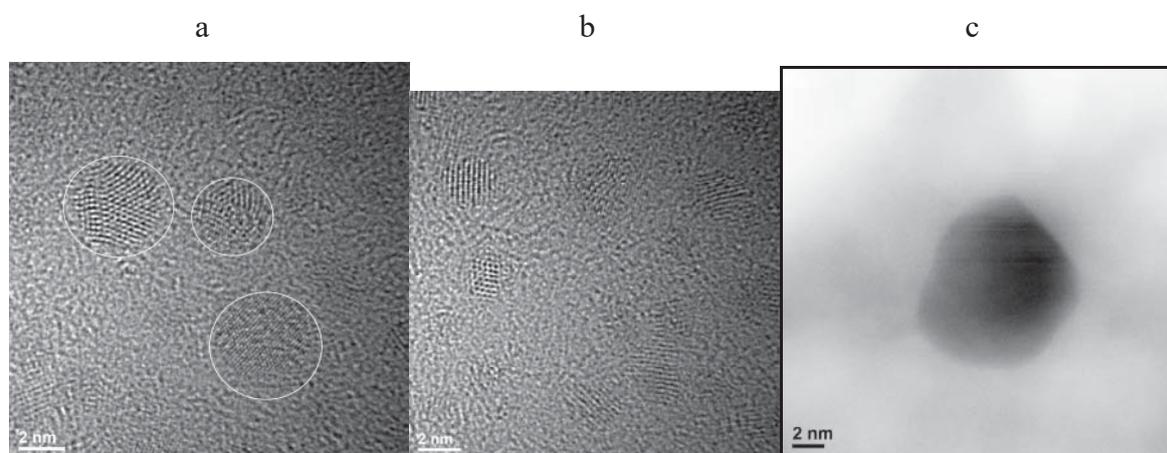


Рис. 4.33. Типичные микрофотографии ПЭМ. а – Cu/Al₂O₃, б – Ni/Al₂O₃, с – Au/Al₂O₃ катализаторов

(см. рис. 4.33 с). Формирование в Au/Al₂O₃ относительно крупных частиц золота обусловлено слабым взаимодействием металл–носитель, которое приводит к агрегации частиц золота на стадии прокаливания предшественника катализатора [143].

По сравнению с Au/Al₂O₃ средний размер частиц в биметаллических образцах Au-Cu/Al₂O₃ и Au-Ni/Al₂O₃ сдвинут в сторону меньших размеров частиц и равен $\langle d \rangle$ - 5 нм (рис. 4.34, 4.35).

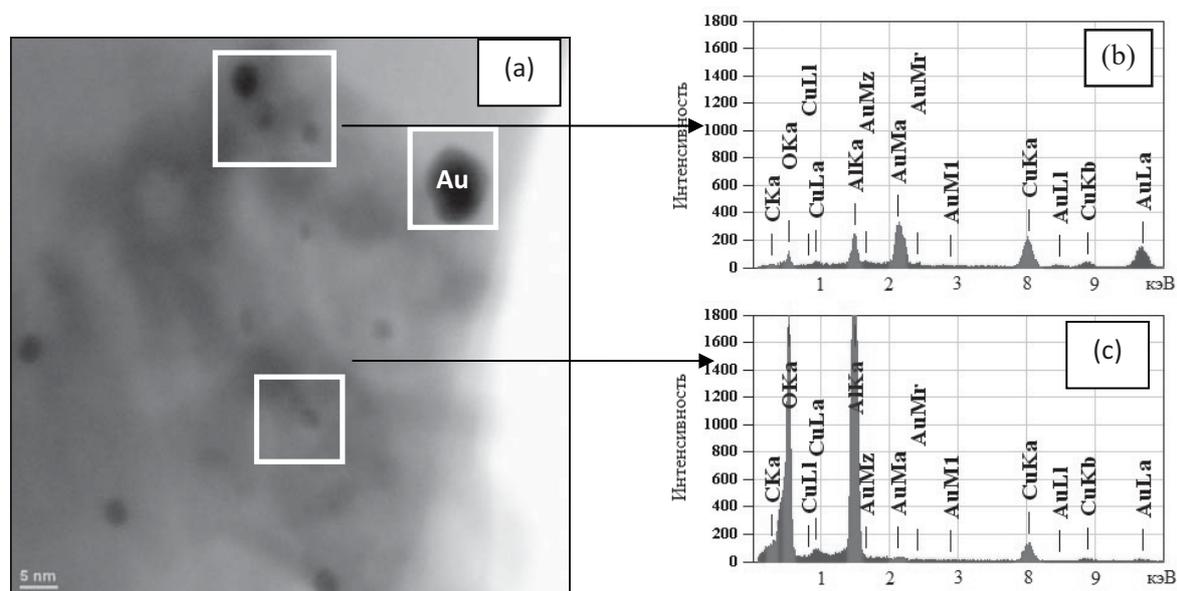


Рис. 4.34. Типичные микрофотографии ПЭМ Au-Cu/Al₂O₃ (а), спектры ЭДА (б) и (с) локаций, отмеченных на (а). Видно, что локации содержат либо биметаллическую композицию, либо частицы индивидуальных металлов

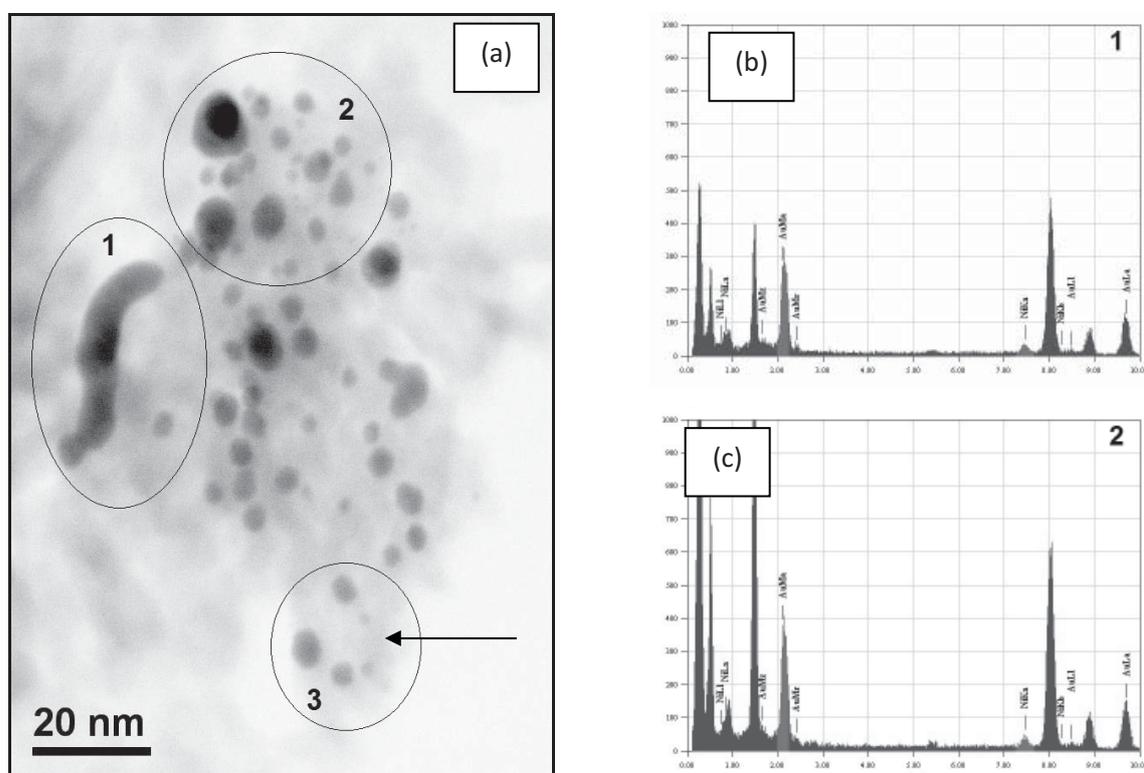


Рис. 4.35. Типичные микрофотографии ПЭМ Au-Ni/Al₂O₃ (а). Спектры ЭДА (b) и (c) локаций, отмеченных на (а). Видно, что локации содержат либо биметаллическую композицию, либо частицы индивидуальных металлов

Сдвиг среднего размера частиц в биметаллических системах указывает на тот факт, что оксиды меди и никеля способствуют стабилизации на поверхности носителя малых частиц Au. С помощью ПЭМ-ЭДА (см. рис. 4.34, 4.35) установлено, что около 20% частиц в биметаллических системах состоят из невзаимодействующих между собой частиц Au и частиц оксидов Cu или Ni, в то время как оставшиеся 80% представляют собой биметаллические композиции из контактирующих между собой частиц оксидов металлов и малых кластеров золота.

Из данных ПЭМ следует, что активная фаза в Ni/Al₂O₃ и Cu/Al₂O₃ представлена частицами со средним размером 3 нм, а в Au/Al₂O₃ средний размер нанесенных частиц увеличивается до 10 нм. Известно, что теплота адсорбции спирта на наноразмерных частицах металлов резко возрастает с уменьшением их размера от 4 до 1 нм [152], поэтому число молекул спиртов, прочно связанных с поверхностью катализатора и таким образом снижающих его рабочую поверхность, должно быть выше в Ni/Al₂O₃ или в Cu/Al₂O₃ системах и меньше в Au/Al₂O₃. Сравнение данных катализа (см. табл. 4.26) согласуется с приведенными выше предположениями: при прочих равных условиях конверсия этанола на Au/Al₂O₃ составляет 30% против 6% на Ni/Al₂O₃ и 11,5% на Cu/Al₂O₃.

Модель дезактивации поверхности катализатора адсорбированными молекулами углеводородов хорошо объясняет высокую селективность образования бутанола-1 и гексанола-1 на

10-нанометровых частицах Au в сравнение с 3-нанометровыми частицами Ni или Cu. Очевидно, что высокая скорость роста углеводородного скелета продуктов должна наблюдаться при координации двух молекул этанола на двух свободных и близкорасположенных активных центрах (4.26), число которых в 10-нанометровых частицах Au должно быть больше.

Рост конверсии этанола на биметаллических системах в сравнении с наиболее активным аналогом Au/Al₂O₃ обусловлен, на наш взгляд, двумя факторами. Во-первых, контакт оксида никеля или меди с золотом приводит к росту дисперсности поверхностных наночастиц золота с 10 до 5 нм, поэтому при равных содержаниях золота в катализаторах удельная поверхность золота должна быть выше в биметаллических системах. При этом следует отметить, что дисперсность золота в Au-Ni и Au-Cu образцах еще не становится настолько высокой, чтобы запустился механизм ингибирования катализатора сильно связанными с поверхностью металла молекулами углеводородов.

Определенный вклад в высокую активность биметаллических систем может вносить формирование центров катионного золота Au(+n), 0 < n < 1. Рассмотрим это предположение более подробно. Из схемы (4.2) видно, что рост углеводородного скелета целевых спиртов проходит через стадии дегидрирования-гидрирования. Известно, что эти процессы на металлсодержащих катализаторах сопровождаются изменением степени окисления с M(n) на M(n+2) [153]. Для Au/Al₂O₃ изменения степеней окисления металла можно представить циклом Au(0) → Au(+2) → 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. В том случае, когда на поверхности наночастиц золота формируются отдельные атомы в степени окисления, близкой к (+1), становится возможен быстрый цикл, состоящий из характерных для золота степеней окисления Au(+1) → Au(+3) → Au(+1). Поэтому процессы дегидрирования-гидрирования углеводородов (а значит и образование высокомолекулярных спиртов) (4.26) на катионах Au в биметаллических системах должны протекать с более высокой скоростью.

Рост селективности образования бутанола-1 и гексанола-1 в присутствии биметаллических систем в сравнении с наиболее селективным аналогом Au/Al₂O₃ можно объяснить изменением морфологии активного центра катализатора. Из рис. 4.34, 4.35 видно, что в биметаллических системах образуются протяженные скопления из кластеров Au_n-M_n-Au_n-M_n, где M = Cu или Ni. Очевидно, такие скопления благоприятствуют близкой координации сразу нескольких молекул этанола, а следовательно облегчается рост более протяженного углеводородного скелета спиртов (4.26). В пользу этой гипотезы свидетельствует и тот факт, что среди всех испытанных образцов только в присутствии Au-Ni катализатора, где были обнаружены наиболее протяженные скопления кластеров металлов (см. рис. 4.35), наблюдается образование высокомолекулярного спирта (октанола-1).

И, наконец, третий фактор, объясняющий повышение активности и селективности в образовании бутанола-1 в присутствии Au-Ni/Al₂O₃ катализатора, может быть обусловлен устойчивостью биметаллической системы к агломерации [142].

Влияние сверхкритических условий

Экспериментально было установлено, что необходимый объем этанола в реакторе при 275°C для создания сверхкритического давления составляет 11,2 мл (пунктирная линия на рис. 4.36).

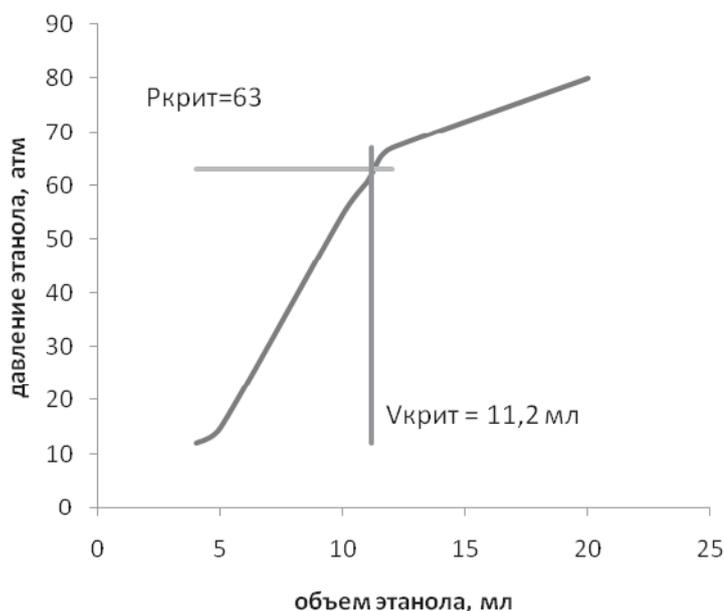


Рис. 4.36. Зависимость парциального давления этанола от его объема, загруженного в реактор

На рис. 4.37 представлена динамика изменения объема расходуемого этанола и селективность образующихся бутанола-1 и гексанола-1 в реакторе в присутствии Au-Cu катализатора. Из рис. 4.37 видно, что в ходе эксперимента (12 ч) этанол расходуется, однако его содержания достаточно для поддержания сверхкритического состояния, т.е. на протяжении времени эксперимента этанол действительно находится в состоянии флюида. Начальное парциальное давление этанола эквивалентно общему давлению в системе и составляет 100 атм, а в ходе эксперимента общее давление увеличивается на 10–20 атм. Максимум селективности образования бутанола-1 достигается за первые 1,5 часа реакции и составляет 91%. В дальнейшем селективность образования бутанола падает за счет накопления в системе побочных продуктов и расходования бутанола-1 на образование гексанола-1.

Иная картина наблюдается в ходе конверсии этанола в присутствии Au-Ni катализатора. В присутствии Au-Ni катализатора в первые 2,5 часа эксперимента наблюдается рост селективности образования бутанола-1 и достижение ее максимума, равного 80% (рис. 4.38). На протяжении последующих 1,5 часов объем этанола в реакционной массе уменьшается при сохранении селективности образования бутанола-1 на уровне 80%, после чего наблюдается скачкообразное падение селективности в образовании бутанола-1, обусловленное двумя основными факторами. Первый фактор – за 4 часа объем этанола в реакторе снижается ниже объема, обеспечивающего сверхкритическое состояние этанола, в результате чего резко падает интенсивность образования бутанола-1. Второй фактор – бутанол-1 при выходе этанола из сверхкритического состояния начинает интенсивнее взаимодействовать с катализатором (доля хемосорбированного этанола резко падает), результатом чего является увеличение селективности в образовании гексанола-1 и октанола-1. При времени эксперимента 12 часов

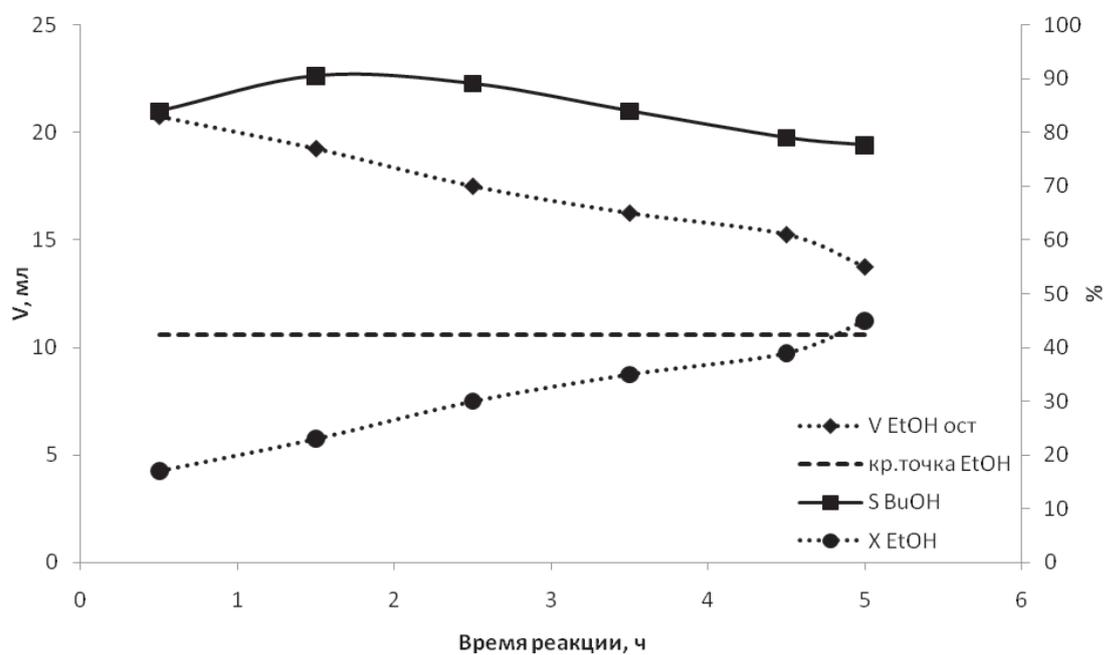


Рис. 4.37. Изменение в ходе реакции объема этанола и селективности образования линейных первичных спиртов в присутствии Au-Cu катализатора

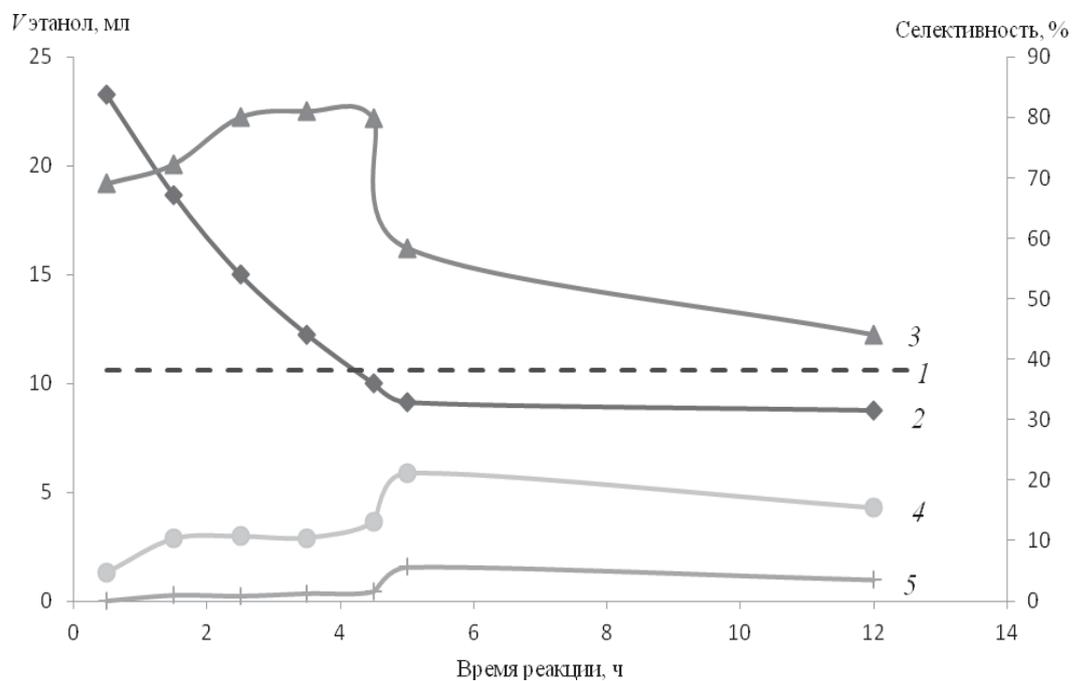


Рис. 4.38. Изменение в ходе реакции объема этанола и селективности образования линейных первичных спиртов: 1 — объем этанола, обеспечивающий его пребывание в сверхкритическом состоянии, 2 — объем этанола в реакторе $V_{\text{этанол}}$, 3 — $S_{\text{бутанол-1}}$, 4 — $S_{\text{гексанол-1}}$, 5 — $S_{\text{октанол-1}}$

наблюдается снижение селективности образования линейных первичных спиртов в результате их превращения в простые эфиры и соответствующие олефины, при этом значение конверсии этанола остается практически неизменным.

Следует отметить, что при фиксированной температуре реакции конверсия и селективность образования целевых продуктов в присутствии биметаллических Au-Ni/Al₂O₃, Au-Cu/Al₂O₃ катализаторов в 2–3 раза выше по сравнению с их значениями, достигаемыми при конверсии газообразного этанола (исходное давление этанола 50 атм) (см. табл. 4.26). Рост эффективности катализатора в сверхкритических условиях может быть связан со снятием диффузионных затруднений, увеличением поляризации О-Н-связей и уменьшением количества водородных связей в этаноле, что благоприятствует его адсорбции и активации на активных центрах катализатора [154, 155].

Кинетические закономерности протекания бета-алкилирования этанола

Кинетические исследования превращения сверхкритического (рис. 4.39) и газообразного (рис. 4.40) этанола в бутанол-1 в присутствии Au-Cu катализатора показали, что реакция удовлетворительно описывается уравнением первого порядка. Оценка активационного параметра в аррениусовских координатах показала, что кажущаяся энергия активации превращения этанола в условиях сврехкритики равна 72 кДж/моль и 13 кДж/моль при газообразном состоянии этанола. Кажущаяся константа скорости при оптимальной температуре 275°C не столь существенно изменяется в протекании реакции в состоянии сверхкритики и докритики ($3,4 \cdot 10^{-4}$ и $8,8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для Au-Ni катализатора и $1,8 \cdot 10^{-4}$ и $5,4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для Au-Cu катализатора), в то время как значение предэкспоненциального множителя в сверхкритическом состоянии этанола превышает на 6 порядков значение, полученное для газообразного этанола, что свидетельствует

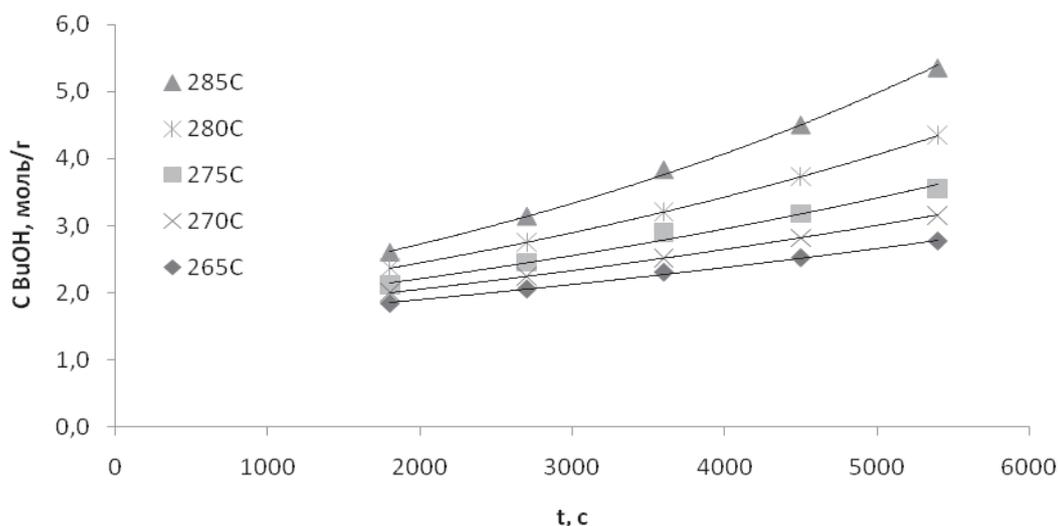


Рис. 4.39. Кинетические кривые образования бутанола в присутствии Au-Cu катализатора в сверхкритическом состоянии этанола

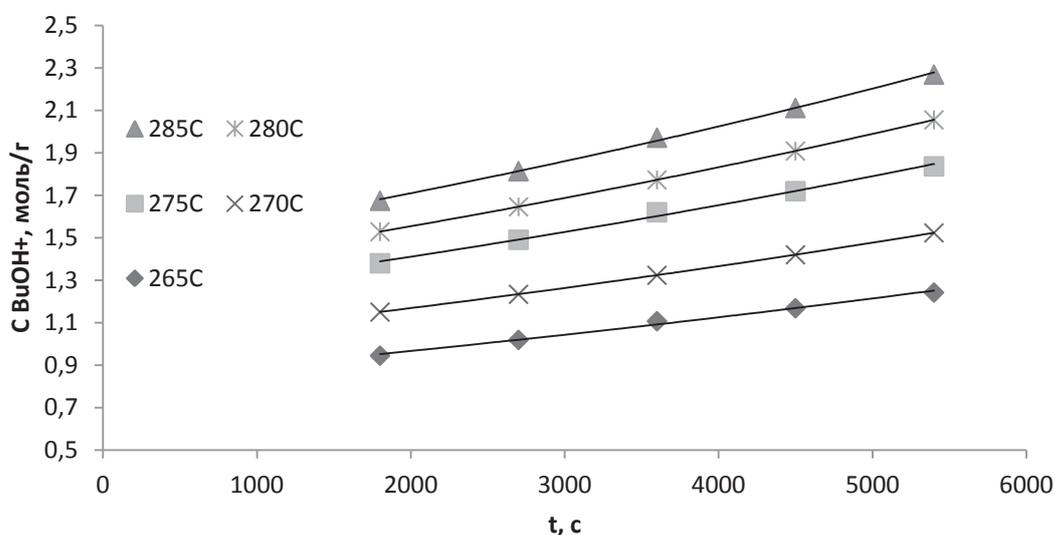


Рис. 4.40. Кинетические кривые образования бутанола в присутствии Au-Cu катализатора в газообразном состоянии этанола

Таблица 4.27
Кинетические параметры образования бутанола в присутствии Au-Cu катализатора

Параметры	Докритика	Сверхкритика
E_A , кДж/моль	13,2	72,2
A , с ⁻¹	$1,46 \cdot 10^{-3}$	1132

о существенном увеличении эффективных соударений субстрата с активными центрами. На основании полученных результатов можно предположить, что одной из причин повышения скорости превращения этанола в бутанол-1 в условиях его сверхкритического состояния является снижение диффузионных затруднений.

Впервые найдено, что в условиях сверхкритики этанола в присутствии биметаллических золотосодержащих катализаторов существенно интенсифицируется реакция бета-алкилирования с рекордным выходом бутанола-1.

Показано, что наибольшей активностью обладают Au-Ni и Au-Cu катализаторы, содержащие эквимольные количества активных компонентов. Обнаружен синергетический эффект биметаллических катализаторов, содержащих существенно меньшее количество активных компонентов по сравнению с известными аналогами, заключающийся в неаддитивном увеличении степени конверсии этанола и возрастании селективности образования линейных альфа-спиртов по сравнению с монометаллическими системами. Выявлены три возможные причины наблюдаемого синергетического эффекта. Первая заключается в образовании катионов

золота $Au(+n)$, где $0 < n < 1$, в результате взаимодействия золота с оксидами меди или никеля в биметаллическом катализаторе. Вторая – образование в биметаллических системах протяженных скоплений из кластеров $Au_n-M_n-Au_n-M_n$, где $M=Cu$ или Ni , которые морфологически являются наиболее подходящими для осуществления процессов конденсации, обеспечивая высокую каталитическую активность и селективность. Третья причина, объясняющая повышение активности и селективности в образовании бутанола-1 в присутствии биметаллических катализаторов, заключается в их устойчивости к агломерации и образованию устойчивых соединений с субстратом.

Наряду со структурными особенностями катализаторов важным фактором увеличения эффективности катализа является обеспечение сверхкритического состояния этанола. Экспериментально установлено, что сверхкритические условия обеспечивают протекание процесса в кинетическом режиме и увеличивают на шесть порядков значение предэкспоненциального множителя, что косвенно свидетельствует об увеличении числа эффективных соударений субстрата с активными центрами.

Полученные результаты демонстрируют возможность прямого высокоэффективного получения топливных компонентов и важных мономеров из растительного сырья в присутствии биметаллических $Au-Ni/Al_2O_3$ и $Au-Cu/Al_2O_3$ катализаторов.

Авторы выражают благодарность академику РАН С.Н. Хаджиеву за предоставление для исследований цеолитсодержащего катализатора; члену-корр. РАН А.Е. Гехману за обсуждение полученных результатов; д.ф.м наук Я.В. Зубавичусу за активное участие в изучении эволюции структуры алюмоплатинового катализатора, к.х.н. Л.Е. Китаеву за исследование влияния модификации алюмоплатинового катализатора на кислотно-основные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Demirbas A.* Biofuels: Securing the Planet's future energy needs. London: Springer, 2010. 260.
2. *Мусеев И.И.*, Теорет. эксперим. химия. 2010, 46, 6, 360.
3. *Berg C.* World Ethanol Production. F.O. Licht GmbH, 2004. 12.
4. *Huber W.* Angew. Chem. 2004, 43, 1548.
5. *Corma A., Iborra S., Velty A.* Chem. Rev. 2007, 107, 2411–2502.
6. *Chisti Y.* Biotechnol. Adv. 2007, 25, 294–306.
7. *Barnwal B.K., Sharma M.P.* Renew. Sust. Energy Rev. 2005, 9, 363–378.
8. *Demirbas A.* Biorefineries: For biomass upgrading facilities. London: Springer, 2010. 133.
9. *Zhao Ch., Brückb Th., Lercher J.A.* Green Chem. 15, 2013, 1720.
10. *Bankar S.B., Survase S.A., Singhal R.S., Granström T.* Biores. Technol. 2012, 106, 110.
11. *Кружалов Б.Д., Голованенко Б.Н.* Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963. 191.
12. *Kalnes T.N., Marker T., Shonnard D.R., Koers K.P.* Biofuels Technology. 2016, 7.
13. *Metzger J.O.* Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 696–698.
14. *Serrano-Ruiz J.C., Dumesic J.A.* Catalysis for Alternative Energy Generation. N.Y.: Springer Science+Business Media, 2012, 29–56.
15. *Yadav G.D., Chandan P.A.* Cat. Tod. 2014, 237, 47–53.
16. *Jouzani G.S., Taherzadeh M.J.* Biofuel Research J. 2015, 5, 152.
17. *Diaz G.C., Tapanes N.C.O., Camara L.D.T., Aranda D.A.G.* Renew. Energy. 2014, 64, 113–122.

18. *Da Silva C.M., Silva A.P., Tinoco L.W., de Freitas I.C., Goncalvez J., Aranda D.A.* Int. Review of Chemical Engineering. 2014, 6, 9–14.
19. *Lane J., Selifonova O., Beardslee T., Demirjian D., Forgacs A.* Industrial Biotechnology. 2015, 11, 5, 259–265.
20. *Беренблюм А.С., Данюшевский В. Я., Кацман Е.А., Подошлелова Т.А., Флид В.Р.* Нефтехимия. 2010, 50, 4, 317–323.
21. *Беренблюм А. С., Данюшевский В. Я., Кузнецов П. С., Кацман Е. А., Шамсиев Р. С.* Нефтехимия. 2016, 56, 5, 433–442.
22. *Chisti Y.* Biotechnology Advances. 2007, 25, 3, 294–306.
23. *Demirbas A.* Algae Energy: Algae as a New Source of Biodiesel. London: Springer, 2010. 138.
24. *Wijffels R., Barbosa M., Eppink M.H.M.* Biofuels Bioprod Biorefin. 2010, 4, 287–295.
25. *Toussaint W. J., Dunn J. T., Jackson D. R.* Ind. Eng. Chem. 1947, 39, 120–125.
26. *Остромысленский И.И.* Журнал русского физико-химического общества. 1915, 47, 1494.
27. *Лебедев С.В.* ЖОХ, 1933, 3, 698.
28. Patents US 4138440 (1974).
29. *Derouane E., Nagy J.B., Dejaifve P., van Hoff J.H., Spekrnan B., Vadrine C., Naccache C. J.* Catal. 1978, 53, 40.
30. Patent US US3928483 (1974).
31. *Aguiayo A.T., Gayubo A.G., Atutxa A., Olazar M., Bilbao J.* Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 4216–4224.
32. *Johansson R., Hruby S.L., Rass-Hansen J., Christensen C.H.* Catal. Lett. 2009, 127, 1–6.
33. *Inoue K., Inaba M., Takahara I., Murata K.* Catal. Lett. 2010, 136, 14–19.
34. *Varvarin A.M., Khomenko K.N., Brei V.V.* Theoretical and Experimental Chemistry. 2011, 47, 1, 36–40.
35. *Ramasamy K.K., Zhang H., Sun J., Wang Y.* Cat. Tod. 2014, 238, 103–110.
36. *Lakiss L., Ngoye F., Canaff Ch., Laforge S., Pouilloux Y., Qin Zh., Tarighi M., Thomas K., Valtchev V., Vicente A., Pinard L., Gilson J.-P., Fernandez Ch. J.* Catal. 2015, 328, 165.
37. *Tsodikov M.V., Kugel V.V., Yandieva F.A., Mordovin V.P., Gekhman A.E., Moiseev I.I.* Pure Applied Chemistry. 2004, 76, 9, 1769–1779.
38. *Цодиков М.В., Кугель В.Я., Яндиева Ф.А., Клигер Г.А., Глебов Л.С., Микая А.И., Заикин В.Г., Сливинский Е.В., Платэ Н.А., Гехман А.Е., Моисеев И.И.* Кинетика и катализ. 2004, 45, 6, 904–916.
39. *Moiseev I.I., Gekhman A.E., Tsodikov M.V., Kugel V.Ya., Yandieva F.A., Glebov L.S., Kliger G. Yu.* Catalysis by homo- and heteronuclear polymetallic systems in Multimetallic Catalysis in Organic Synthesis. Eds Shibasaki and Yamamoto. Wiley-VCH, 2004. 249.
40. *Tsodikov M.V., Yandieva F.A., Kugel V.Ya., Chistyakov A.V., Gekhman A.E., Moiseev I.I.* Catal. Lett. 2008, 121, 3-4, 199-208.
41. *Яндиева Ф.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Кугель В.Я., Зубавичус Я.В., Велигжанов А.А., Китаев Л.Е., Ющенко В.В., Гехман А.Е., Моисеев И.И.* Кинетика и катализ. 2010, 51, 4, 572.
42. *Завелев Д.Е., Чистяков А.В., Жидомиров Г.М., Губанов М.А., Цодиков М.В., Моисеев И.И.* Кинетика и катализ. 2016, 57, 1, 97.
43. *Chistyakov A.V., Chudakova M.V., Tsodikov M.V., Gekhman A.E., Moiseev I.I., Luck F.* Chemical Eng. Trans. 2011, 24, 175.
44. *Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991, 318.
45. *Шуйкин Н.И., Бельский И.Ф.* Доклады Академии наук. 1958, 120, 3.

46. Либберман А.Л., Брагин О.В., Васина Т.В.. Изв. РАН. Сер. хим. 1963, 7, 1352.
47. Chattopadhyay T., Schubert K. J. Less-Common. Met. 1976, 45, 79-83.
48. Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М., Смоликов М.Д., Челганов Е.М., Низовский А.И. Доклады Академии наук. 1989, 305, 3, 648.
49. Матышак В.А., Хоменко Т.И., Бондарева Н.К., Панчишный В.И., Корчак В.Н. Кинетика и катализ. 1998, 39, 1, 100.
50. Белый А.С. Кинетика и катализ. 2005, 46, 5, 728-736.
51. Kang J.H., Menard L.D., Nuzzo R.G., Frenkel A.I. JACS. 2006, 128, 12068-12069.
52. Hayek K., Goller H., Penner S., Rupprecher G., Zimmerman C. Catal. Lett. 2004, 92, 1-9.
53. Stadelmann P. Ultramicroscopy. 1987, 21, 131-145.
54. Zhong X., Zhu J., Liu J. J. Catalysis. 2005, 236, 9.
55. Petraszek A., Costa P.D., Markues R., Kornelak P., Hansen T.W., Carma J., Najbar M. Cat. Tod. 2007, 119, 187.
56. Тухий Я.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф. Ж. физ. химии. 2003, 77, 9, 1620.
57. Кубасов А.А., Кутаев Л.Е., Юценко В.В., Тухий Я.В. Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2005, 46, 4, 236-242.
58. Юценко В.В., Романовский Б.В. Ж. физ. химии. 1997, 71, 11, 2048.
59. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 18, 3865.
60. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. J. Chem. Phys. 1984, 81, 12, 6026.
61. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. Can. J. Chem. 1992, 70, 612-630.
62. Laikov D.N. Chem. Phys. Lett. 1997, 281, 151-156.
63. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Изв. АН. Сер. хим. 2005, 3, 804-810.
64. Yandieva F.A., Tsodikov M.V., Moiseev I.I., Gekhman A.E. Rus. Chem. Bull. 61, 8, 1669-1670.
65. Zharova P.A., Chistyakov A.M., Tsodikov M.M., Corbetta M., Manenti F. Chemical Engineering Transaction. 2015, 43, 415.
66. Чистяков А.В., Жарова П.А., Гехман А.Е., Кривенцов В.В., Цодиков М.В. Нефтехимия. 2016, 56, 4, 375-383.
67. Sinfelt J.H., Meitzner G.D. Accounts of Chem. Research. 1993, 26, 1, 1-6.
68. Yoshida H., Nonoyama S., Yazawa Y., Hattori T. Phys. Scr. 2005, 115, 813.
69. Beck I.E., Kriventsov V.V., Ivanov D.P., Zaikovsky V.I., Bukhtiyarov V.I. Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. A. 2009, 603, 108-110.
70. Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Pakharukov I.Yu., Zaikovsky V.I., Kriventsov V.V., Parmon V.N. J. Catal. 2009, 268, 60.
71. Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Startsev A.N., Boronin A.I., Stadnichenko A.I., Kriventsov V.V., Kasztelan S., Guillaume D., Makkee M., Moulijn J.A. Cat. Tod. 2009, 144, 235-250.
72. Zharova P.A., Chistyakov A.V., Zavelev D.E., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Kryzhovets O.S., Petrakova O.V., Drobot D.V., Tsodikov M.V. Rus. Chem. Bull., Int. Ed. 2015, 64, 337-345.
73. Zhong X., Zhu J., Liu J. J. Catal. 2005, 236, 9.
74. Бекк И.Э., Кривенцов В.В., Иванов Д.П., Якимчук Е.П., Новгородов Б.Н., Зайковский В.И., Бухтияров В.И. Журнал структурной химии. 2010, 51, 17-25.
75. Chattopadhyay T., von Kristallstruktur S.K. Journal of the Less Common Metals. 1976, 45, 79.
76. ICSD/Retrieve Database, ICSD Collection Codes 459 (for Pt₂Al system).
77. Rønning M., Nicholson D.G., Holmen A. Catal. Lett. 2001, 72, 141-146.
78. Vuurman M.A., Wachs I.E. J. Phys. Chem. 1992, 96, 5008.
79. Okal J., Kępiński L., Krajczyk L., Tylus W. J. Catal. 2003, 219, 362.

80. *Hardcastle F.D., Wachs I.E., Horsley J.A., Via G.H.* J. Molec. Catal. 1988, 46, 15.
81. Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: Наука, 1992, 145.
82. *Eds Hodgson K.O., Hedmand B., Penner-Hahn J.E.* EXAFS and Near Edge Structure III. Berlin Heidelberg GmdH: Springer-Verlag, 1984, 529.
83. *Seiler M., Schenk U., Hunger M.* Catal. Lett. 1999, 62, 139–145.
84. Патент РФ 2248341, 2003.
85. *Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Murzin V.Y., Yandieva F.A., Moiseev I.I., Zubavichus Y.V., Kozitsyna N.Y., Gekhman A.E., Kriventsov V.V.* Kinetics and Catalysis. 2011, 52, 258–272.
86. Цодиков М.В., Чистяков А.В., Губанов М.А., Мурзин В.Ю., Букина З.М., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. Нефтехимия. 2013, 53, 50.
87. *Chistyakov A.V., Murzin V.Yu., Gubanov M.A., Tsodikov M.V.* Chemical Engineering Transactions. 2013, 32, 619.
88. Цодиков М.В., Чистяков А.В., Губанов М.А., Хаджиев С.Н., Гехман А.Е., Моисеев И.И. Изв. РАН. Сер. хим. 2013, 3, 819.
89. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и катализаторы, М.: Мир, 1973, 385.
90. U.S. Energy Information Administration. Annual energy outlook 2014 with projections to 2040. 2014.
91. *Demirbas A.* Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines. Springer, 2008, 208.
92. *Holmgren J., Gosling C., Marinangeli R., Marker T., Faraci G., Perego C.* A New Development in Renewable Fuels: Green Diesel, UOP Report AM-07-11, 2007.
93. Беренблюм А.С., Подопрелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. Катализ в промышленности. 2012, 3, 84.
94. Дундич В.О., Яковлев В.А. Химия в интересах устойчивого развития. 2009, 17, 527–532.
95. Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтияров В.И. Усп. хим. 2011, 80, 955–970.
96. *Hancsó J., Krár M., Magyar Sz., Voda L., Holló A., Kalló D.* Microporous and Mesoporous Materials. 2007, 101, 148–152.
97. *Hancsó J., Magyar S., Holló A.* Chemical Engineering Transactions. 2007, 11, 41.
98. Цодиков М.В., Яндиева Ф.А., Чистяков А.В., Губанов М.А., Гехман А.Е., Моисеев И.И. Доклады Академии наук. 2012, 447, 534.
99. *Chistyakov A.V., Gubanov M.A., Tsodikov M.V.* Chemical Engineering Transactions. 2013, 32, 1093–1098.
100. Цодиков М.В., Чистяков А.В., Губанов М.А., Мурзин В.Ю., Букина З.М., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. Нефтехимия. 2013, 53, 1, 50.
101. Цодиков М.В., Чистяков А.В., Губанов М.А., Хаджиев С.Н., Гехман А.Е., Моисеев И.И. Изв. РАН. Сер. хим. 2013, 3, 819.
102. Миначев Х.М., Гаранин В.И., Исаков Я.И. Успехи химии. 1966, 35, 2152.
103. *Chistyakov A.V., Murzin V.Yu., Gubanov M.A., Chudakova M.V., Yandieva F.A., Tsodikov M.V.* IX Int. Conf. Mechanisms of Catalytic Reactions. St-Petersburg, 2012, 105.
104. Чистяков А.В., Мурзин В.Ю., Чудакова М.В., Губанов М.А., Николаев С.А., Кривенцов В.В., Цодиков М.В. Российск. науч. конф. «Кластер-2012». Новосибирск, 2012, 133.
105. *Seiler M., Wang W., Buchholz A., Hunger M.* Catal. Lett. 2003, 88, 187–191.
106. *Slater J.C.* J. Chem. Phys. 1964, 41, 3199–3204.
107. *Shapovalov S.S., Pasynskii A.A., Torubaev Y.V., Skabitskii I.V., Scheer M., Bodensteiner M.* Russ. J. Coord. Chem. 2014, 40, 3, 131.

108. Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Мурзин В.Ю., Моисеев И.И., Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Гехман А.Е. Доклады Академии наук. 2015, 460, 57.
109. Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H. Appl. Energy. 2010, 87, 1083-1095.
110. Patel U., Vaghela A., Patel N.M. Int. J. Res. Information Technol. 2013, 1, 4, 17.
111. Naik S.N., Goud V.V., Rout P.K., Dalai A.K. Renewable and Sustainable Energy Rev. 2010, 14, 578–597.
112. Patil P.D., Gude V G., Mannarswamy A., Deng S., Cooke P., Munson-McGee S., Rhodes I., Lammers P., Nirmalakhandan N. Biorecourse Technol. 2011, 102, 118.
113. Pimentel D. Global Economic and Environmental Aspects of Biofuels. N.Y.: CRC Press Teylor and Francis Group, 2012, 453.
114. Чистяков А.В., Кривенцов В.В., Наумкин А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В. Нефтехимия. 2016, 56, 4, 375.
115. Nava N., Angel P., Salmones J., Saitovitch B.E., Santiago P. Appl. Surf. Science. 2007, 253, 23, 9215–9220.
116. Guerber M. Compt. Rend. 1899, 128, 511.
117. Carlini C., Girolamo M.D., Marchionna M., Noviello M., Galletti A.M.R., Sbrana G. J. Mol. Catal. A. 2002, 184, 273-280.
118. Koda K., Mautsuura T., Obora Y., Ishii Y. Chem. Lett. 2009, 38, 838–839.
119. Veibel S., Nielsen J.I. Tetrahedron. 1967, 23, 1723–1733.
120. Jiang X.Z., Yang K.W., Zhang W.C. Chin Chem Lett. 2004, 15, 1497–1500.
121. Ndou A.S., Plint N., Coville N.J. Appl. Catal. A: General. 2003, 251, 337–345.
122. Yang C., Meng Z. J. Catal. 1993, 142, 37–44.
123. Carvalho D.L., Avillez R.R., Michelly B., Rodrigues T., Luiz E.P., Lucia G. Appl. Catal. 2012, 416, 96–100.
124. León M., Diaz E., Ordóñez S. Catal. Today. 2011, 164, 436–442.
125. Marcu I.-C., Tichit D., Fajula F., Tanchoux N. Catal Today. 2009, 147, 231–238.
126. Bravo-Suárez J.J., Subramaniam B., Chaudhari R.V. Appl Catal A. 2013, 455, 234–246.
127. Ogo S., Onda A., Yanagisawa K. Appl. Catal. A: General. 2011, 402, 188–195.
128. Birky Th.W., Kozłowski J.T., Davis R.J. J. Catal. 2013, 298, 130–137.
129. Gabriëls D., Hernández W.Y., Sels B., Van Der Voort P., Verberckmoes A. Catal. Sci. Technol. 2015, 5, 3876–3902.
130. Xu G., Lammens T., Liu Q., Wang X., Dong L., Caiazzo A., Ashraf N., Guan J., Mu X. Green Chem. 2014, 16, 3971–3977.
131. Dowson G.R.M., Haddow M.F., Lee J., Wingad R.L., Wass D.F. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 34, 9005–9008.
132. Tsuchida T., Kubo J., Yoshioka T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. J. Catal. 2008, 259, 183–189.
133. Carvalho D.L., Borges L.E.P., Appel L.G., de la Piscinac P.R., Homs N. Catal. Today. 2013, 213, 115–121.
134. Marcu I.-C., Tanchoux N., Fajula F., Tichit D. Catal. Lett. 2013, 143, 23–30.
135. Van Hal J.W. G.R.J.H. Invention WO/2014/137212, 2014.
136. Di Cosimo J.I., Apestegua C.R., Gines M.J.L., Iglesia E. J. Catal. 2000, 190, 261–275.
137. Ueda W., Ohshida T., Kuwabara T., Morikawa Y. Catal. Lett. 1992, 12, 97–104.
138. Yang K.W., Jiang X.Z., Zhang W.C. Chin. Chem. Lett. 2004, 15, 1497–1500.

139. 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, 2, 68–84.
140. Ghaziaskarab H.S., Xu Ch. *RSC Adv.* 2013, 3, 4271–4280.
141. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Krotova I.N., Shilina M.I., Chistyakov A.V., Kriventsov V.V. *Applied Catalysis B*. 2015, 168-169, 303-312.
142. Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chudakova M.V., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Tsodikov M. V. *J. Catal.* 2013, 297, 296–305.
143. Nikolaev S.A., Pichugina D.A., Mukhamedzyanova D.F. *Gold Bulletin*. 2012, 45, 4, 221.
144. Jiang H.-L., Xu Q. *J. Materials Chem.* 2011, 21, 13705–13725.
145. 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. *Topics in Catalysis*. 2009, 52, 4, 344–350.
146. Vasil'kov A.Yu., Nikolaev S.A., Smirnov V.V., Naumkin A.V., Volkov I.O., Podshibikhin V.L. *Mendeleeev Commun.* 2007, 17, 5, 268–270.
147. Наумкин А.В., Васильков А.Ю., Волков И.О., Смирнов В.В., Николаев С.А. *Неорганические материалы*. 2007, 43, 4, 445–449.
148. Z. He, H. Lin, P. He, Y. Yuan *J. Catal.* 2011, 277, 54–63.
149. Pestryakov A.N., Lunin V.V., Bogdanchikova N., Temkin O.N., Smolentsev E. *Fuel*. 2013, 110, 48–53.
150. Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.St.C. *Appl. Surf. Sci.* 2010, 257, 887–898.
151. Duh F.-C., Lee D.-S., Chen Y.-W. *Modern Research in Catalysis*. 2013, 2, 1.
152. White B., Yin M., Hall A., Le D., Stolbov S., Rahman T., Turro N., O'Brien S. *Nano Letters*. 2006, 6, 2095-2098.
153. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. *Усп. хим.* 2009, 78, 3, 248.
154. Yang J., Zhang Y., Yu Y.-X., Li Y.-G. *J. Supercritical Fluids*. 2005, 36, 145–153.
155. Dellis D., Chalaris M., Samios J. *J. Phys. Chem. B*. 2005, 109, 9, 18575–18590.