

Чуклина Софья Гариковна

**ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНОЛА НА СМЕШАННЫХ
ОКСИДАХ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕДЬЮ**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов»

Научный руководитель: **Жукова Анна Ивановна**
кандидат химических наук (02.00.04 – «Физическая химия»), доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»

Официальные оппоненты: **Сульман Михаил Геннадьевич**
доктор химических наук (02.00.04 – «Физическая химия»), профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Куликова Майя Валерьевна
доктор химических наук (02.00.13 - Нефтехимия), ведущий научный сотрудник, заведующий сектором каталитических реакций на основе оксидов углерода и углеводородов им. А.Н. Башкирова Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Защита состоится «15» июня 2021 года в 15.00 на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ПДС 0200.002 «Химические науки» при Российском университете дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиотечном центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6 и на сайте <http://dissovet.rudn.ru>

Автореферат разослан «15» мая 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
ПДС 0200.002 «Химические науки»
кандидат химических наук



Е. Б. Маркова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние годы перед мировой химической промышленностью ставятся задачи по переходу от традиционных химических процессов, связанных с большим количеством вредных отходов, к новым, более экологичным и эффективным способам производства. Дефицит благородных металлов и высокая стоимость катализаторов на их основе стимулирует развитие работ по поиску новых, более дешевых и экологически чистых катализаторов для проведения органических реакций. В настоящее время известно множество примеров использования нанесенных катализаторов, содержащих в своем составе медь как в оксидной, так и в металлической форме. Медные катализаторы привлекают значительное внимание в связи с их практическим применением в паровом риформинге метанола с получением водорода, синтезе метанола, окислении CO, селективном каталитическом восстановлении оксидов азота. Известно также, что медные катализаторы на основе оксидов активны в конверсии спиртов, в частности этанола.

Каталитические и адсорбционные свойства нанесенных систем, их устойчивость к дезактивации под действием реакционной среды определяются природой соединений, формирующихся на поверхности носителей в процессе их приготовления. Дизайн катализаторов, содержащих медь в металлической или оксидной форме, возможен при формировании на стадии пропитки носителя предшественников, легко поддающихся активации водородом, термическими или плазмохимическими обработками. Однако, проблема реакционной способности различных поверхностных форм меди требует дальнейших исследований, в особенности для лучшего понимания соотношений структура/активность в этих образцах. В последние десятилетия при разработке новых катализаторов наблюдается тенденция к переходу от моно- к сложнооксидным носителям, что объясняется рядом причин: повышением термической стабильности, удельной поверхности, малым размером индивидуальных частиц и стабильностью фазового состава. Тем не менее, имеющаяся информация о каталитических свойствах медьсодержащих двойных и тройных оксидных систем в превращениях спиртов весьма ограничена. В этой связи изучение процессов, протекающих при нанесении на сложнооксидный носитель солей меди и при дальнейшей термообработке, является актуальной задачей для целенаправленного синтеза медьсодержащих катализаторов с заданными свойствами.

Степень разработанности темы. Согласно литературным данным, оксидные каталитические системы, промотированные металлами, по-прежнему самые перспективные в реакции дегидрирования этанола [1]. Однако, использование подобных систем имеет ряд недостатков: стоимость благородных металлов в качестве активной фазы, возможная дезактивация катализатора и низкая селективность. Известно, что выбор активной фазы металла, как и ее количество играет важную роль в повышении селективности процесса конверсии этанола. Так, использование золь-гель синтеза обеспечивает возможность получения материалов с заданными свойствами, такими как размер частиц, химия поверхности и структура пор. Однако для достижения конкурентоспособной эффективности медьсодержащие катализаторы все еще нуждаются в улучшении. Существующие лабораторные разработки катализаторов конверсии этанола в ацетальдегид позволяют достигать 60-70% конверсии спирта, при селективности выше 80%. Однако существенным недостатком таких систем является их быстрая дезактивация, по причине спекания медных частиц или осаждение углерода на подложке.

Важным этапом разработки каталитических систем является поиск носителя, который оказывает большое влияние на структуру и каталитические свойства систем. Установлено, что смешанные оксидные Zr-Al-системы представляют значительный интерес для катализа в связи с их успешным промышленным использованием в качестве носителей в трехмаршрутных катализаторах (TWC). Это позволяет рассматривать сложнооксидные системы в качестве перспективных носителей для медных катализаторов в органическом синтезе.

Цель и задачи исследования. Целью работы был синтез, установление взаимосвязи между физико-химическими свойствами и каталитической активностью Zr- и Zr-Al-сложнооксидных медьсодержащих катализаторов парофазного дегидрирования этанола.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез нанесенных медных катализаторов на основе оксидов циркония и алюминия разного состава и температурной обработки носителя.
2. Изучение каталитических превращений этанола на медьсодержащих катализаторах на основе твердого раствора церий-циркония и оксида алюминия.
3. Установление влияния химического состава и температурной обработки оксидной подложки на формирование активной фазы меди в реакции дегидрирования этанола, а также на активность и селективность конверсии этанола.

4. Исследования физико-химических и каталитических свойств оксидных носителей на основе стабилизированного оксида циркония и аморфной фазы оксида алюминия.

5. Изучение методов активации нанесенных медных катализаторов на основе стабилизированного тетрагонального диоксида циркония с помощью низкотемпературных и плазмохимических восстановительных обработок.

Научная новизна

Впервые предложена возможность использования сложнооксидной системы на основе твердого раствора церия-циркония с добавлением оксида алюминия как носителя активной фазой меди в процессе превращения этанола. В результате системного детального сравнения физико-химических свойств данных катализаторов в зависимости от количества оксида алюминия в составе носителя и температуры термообработки выявлены закономерности формирования активной фазы меди на поверхности сложнооксидного Zr-Al-носителя. Благодаря экспериментальным данным, полученным с помощью XAFS-спектроскопии определена активная форма меди $\text{Cu}^+ \text{-} \text{Cu}^0$, ответственная за высокую селективность образования ацетальдегида.

Впервые установлено активирующее действие термических и плазмохимических восстановительных обработок нанесенного медьсодержащего катализатора на основе диоксида циркония $5\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ со структурообразующим полимером и стабилизирующей фазу $t\text{-ZrO}_2$ добавкой соли иттербия, позволяющее увеличить селективность и каталитическую активность в парофазном дегидрировании этанола.

Теоретическая и практическая значимость заключается в установлении активной формы меди в нанесенных медных катализаторах со сложнооксидным носителем в реакции дегидрирования этанола, дающим понимание роли меди в каталитических реакциях. Полученные материалы являются перспективными катализаторами селективного превращения этанола, что является важным этапом разработки альтернативной технологии синтеза ацетальдегида. Исследование показало, что сложнооксидные системы на основе циркония и алюминия заданного состава и температуры синтеза, модифицированные медью, стабильны и селективны в каталитическом превращении этанола в ацетальдегид и позволяют получать целевой продукт с селективностью 99% при конверсии этанола выше 80%. Результаты работы могут быть применены при создании экологичной и эффективной технологии конверсии спирта в ценные продукты химического синтеза, в частности, в ацетальдегид. Полученные каталитические системы использованы в разработке проекта химического

превращения этанола, как возобновляемого ресурса, полученного путем ферментации биомассы промышленных отходов.

Методология и методы исследования

- Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (JSM – 6460 LV, Jeol, Japan); FE-SEM, Zeiss EVO MA10 модель с EDAX EDS спектрометром (Det SDD Apollo X, Разрешение 125.06 eV/channel);
- Рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр Shimadzu XRD-6000);
- ИК-спектроскопия: ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700 (ЦКП ФХИ РУДН); образцы готовили таблетированием с KBr (поглощение, область 4000-400 см⁻¹) и в виде порошков (НПВО, область 4000-650 см⁻¹ и 600-150 см⁻¹).
- Низкотемпературная адсорбции азота, БЭТ (77К P/P₀=0.0-1.0 Micromeritics Tristar 3020)
- Методы EXAFS- и XANES-спектроскопии (станция «СТМ» Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий)
- Каталитические превращения этанола изучали в проточной установке с газохроматографическим анализом продуктов “Хроматэк-Кристалл 5000” (ПИД, ДТП, Porapaq Q).

На защиту выносятся следующие положения:

- Связь физико-химических свойств нанесенных медных оксидных катализаторов Al и Zr с формой активного центра меди и условия его формирования.
- Определяющая роль центра меди Cu⁺-Cu⁰ в увеличении каталитической активности дегидрирования этанола.
- Влияние концентрации окиси алюминия в составе сложного Al-Zr-оксида и степени кристалличности фаз, образующихся под действием термообработок, на селективность образования этилена, диэтилового эфира и ацетальдегида.
- Увеличение каталитической активности композитов на основе диоксида циркония с нанесенной медью после предварительных низкотемпературных обработок и обработки в высокочастотной плазме водорода.

Степень достоверности результатов. Достоверность и надёжность полученных результатов обеспечивалась использованием отработанных методик синтеза катализаторов, комплексным изучением их свойств с применением современных физико-химических методов, воспроизводимостью и самосогласованностью результатов эксперимента, а также их согласованностью с данными других исследований, опубликованных в научной литературе.

Апробация работы. Основные положения диссертации доложены в ходе всероссийских и международных научно-практических конференций: Региональная конференция - Научная школа молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений "Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития северо-западного региона России" - "INNO-TECH 2015" (2015, Санкт-Петербург), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2016» (2016, Москва), 4th International Conference on competitive materials and technology processes (2016, Мишкольц, Венгрия), II Всероссийская научная конференция (с международным участием) - Актуальные проблемы адсорбции и катализа (2017, Плѣс), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (2018, Москва), Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in synthesis and complexing» (2019, Москва, Россия), 4th International School-Conference on Catalysis. Catalyst design: from molecular to industrial level (2018, Москва), International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM (2017 и 2018, Болгария), XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы - "Функциональные материалы: синтез, свойства, применение" (2018, Санкт-Петербург), Международная научная конференция Полифункциональные химические материалы и технологии (2019, Томск), V International Conference Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals (2019, Крит, Греция)

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, проекта УМНИК по теме: «Разработка сложных оксидных катализаторов для реакции дегидрирования биоэтанола», поддержана грантом РФФИ «Катализаторы дегидрирования этанола на основе твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$, промотированных медью» (проект №18-33-00922) и Государственным контрактом Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 0706-2020-0026).

Публикации. По теме исследования опубликовано 16 работ, отражающих основные положения исследования, 7 публикаций в научных журналах, индексируемых в международных базах данных и в изданиях из Перечня, рекомендованного Ученым советом РУДН.

Структура и объем работы диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы. Работа содержит 157 страниц основного текста, 13 таблиц, 48 рисунков. Список использованной литературы включает 118 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *Введении* обоснована актуальность и степень разработанности темы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту.

В *Главе 1* представлен литературный обзор, в котором систематизированы и проанализированы данные по свойствам оксидных катализаторов, рассмотрены актуальные исследования по каталитическим превращениям этанола на оксидных нанесенных катализаторах. Представлено подробное исследование физико-химических свойств смешанных катализаторов, модифицированных медью. Описаны закономерности формирования фаз меди в зависимости от способа приготовления катализаторов. Отмечено отсутствие единого мнения о форме меди, как активном центре реакции дегидрирования этанола.

В *Главе 2* описаны объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования методом золь-гель было синтезировано несколько серий катализаторов разного состава на основе стабилизированного иттербием оксида циркония, системы смешанных оксидов на основе твёрдого раствора церия-циркония и окиси алюминия, с нанесением меди. Произведены различные способы термообработки и активации систем.

В *Главе 3* приводится и обсуждается совокупность полученных результатов изучения каталитических свойств сложнооксидных систем на основе твердого раствора церия-циркония и окиси алюминия как носителей активной фазы меди и их зависимость от состава и предварительных температурных обработок (ТО). Всего в работе было исследовано 42 образца.

3.1. Каталитические свойства сложнооксидных систем Zr и Al с нанесением меди

Серии катализаторов **5Cu/ACZ-180** и **5Cu/ACZ-950** разного состава и ТО были получены согласно **схеме 1**.

На медьсодержащих образцах с температурой синтеза носителя $T=180^{\circ}\text{C}$ наблюдается линейное увеличение удельной площади поверхности с ростом содержания оксида алюминия в составе подложки, что характерно для аморфного оксида алюминия (**рис. 1**).

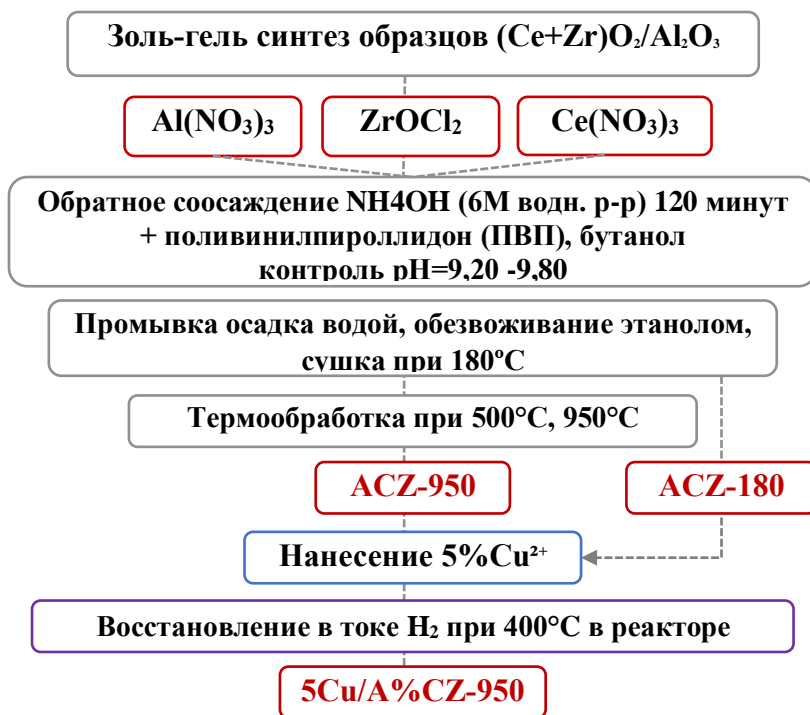


Схема 1 - Методика синтеза образцов A% CZ

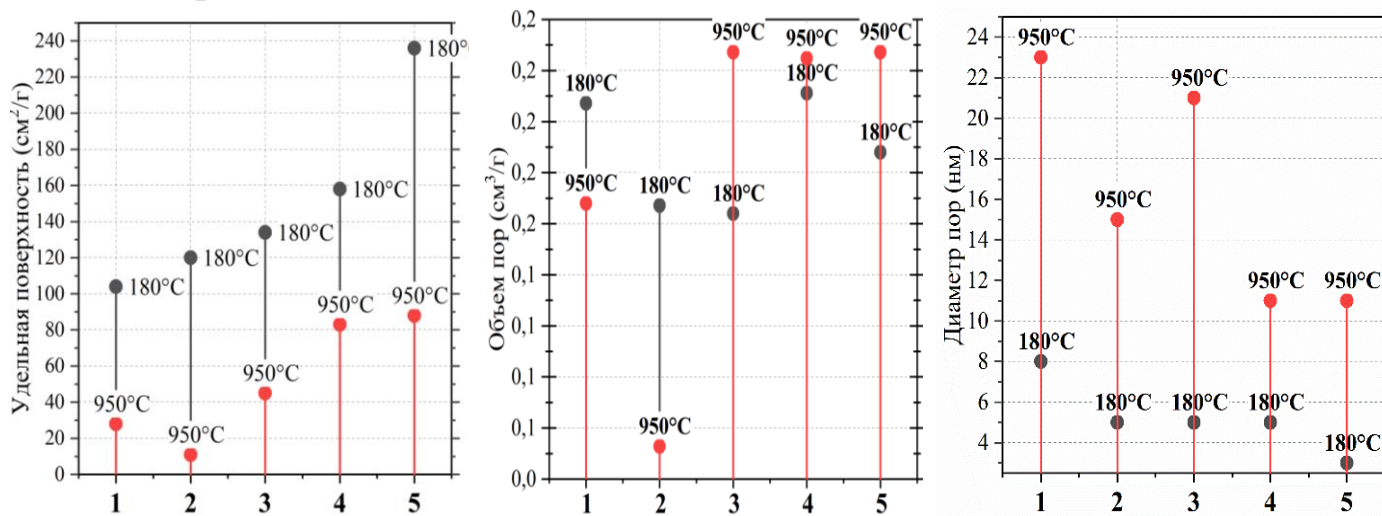


Рисунок 1 - Сравнение текстурных характеристик медьсодержащих образцов: **1** - 5Cu/CZ, **2** - 5Cu/A5CZ, **3** - 5Cu/A50CZ, **4** - 5Cu/A75CZ, **5** - 5Cu/A100, полученных при 180°C и после термообработки при 950°C

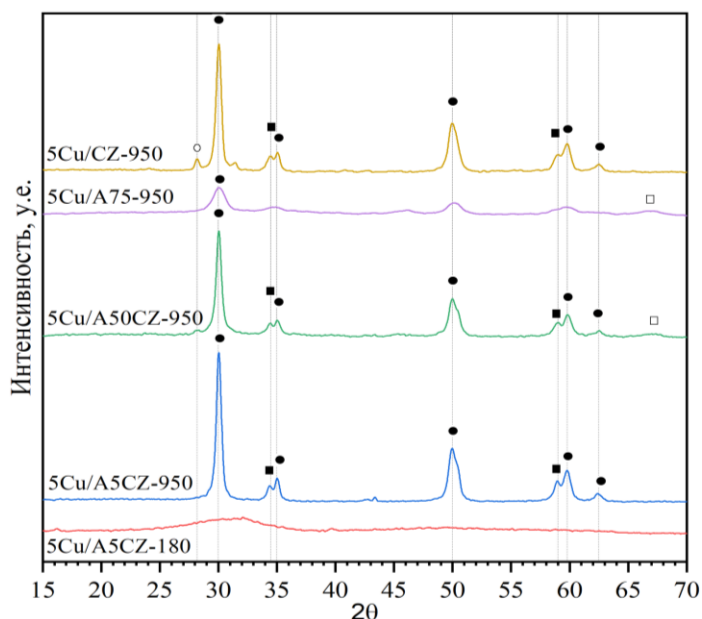


Рисунок 2 – Дифрактограммы медьсодержащих образцов, прокалённых при 950°C, в зависимости от состава носителя ACZ и образце с носителем ACZ-180. Оксид циркония (●) – тетрагональный, (■) – кубический, (○) – моноклинный, (□) – оксид алюминия

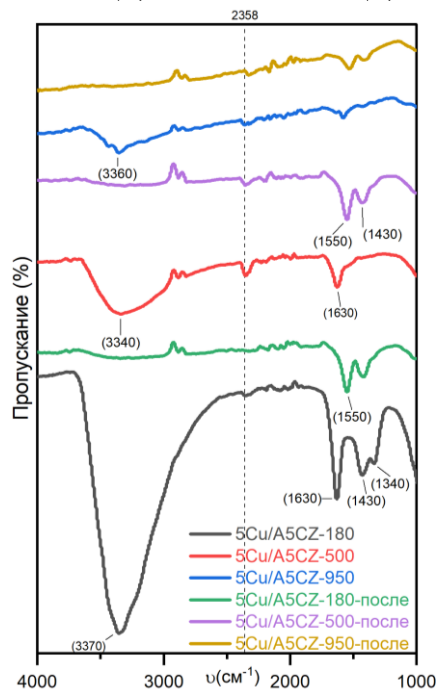


Рисунок 3 - ИК-спектры образцов 5Cu/A5CZ-180, 5Cu/A5CZ-500 и 5Cu/A5CZ-950 до и после катализа

Для систем состава **5Cu/ACZ-180**, температура синтеза которых не превышала 180°C, формирование кристаллических фаз не наблюдается (**рис. 2**). Для прокалённых порошков состава **5Cu/CZ-950**, **5Cu/A5CZ-950**, **5Cu/A50CZ-950**, **5Cu/A75CZ-950** наблюдаются интенсивные пики на углах 2θ в области 30°, 50° и 60°, соответствующие твердому раствору оксидов церия и циркония $Zr_{0.84}Ce_{0.16}O_2$ (JCPDS 38-1437), формирующегося по принципу замещения и имеющего псевдокубическую структуру с тетрагональным искажением.

С увеличением в составе катализатора окиси алюминия формирование твердого раствора церия и циркония затруднено из-за взаимодействия оксидов алюминия и циркония, что препятствует фазовым превращениям оксида циркония, а также подавляет кристаллизацию оксида алюминия (**рис.2**).

Результаты ИК-спектроскопии хорошо соотносятся с литературными данными для такого типа катализаторов. Полосы поглощения 1630cm^{-1} и 3450cm^{-1} , относящиеся к физсорбированной воде и Al-OH и Zr-OH группам не наблюдаются для **5Cu/A5CZ-950**. Стоит отметить, что полосы поглощения 3690 , 3737 и 3795cm^{-1} , относящиеся к Al_2O_3 в ИК-спектре образца обнаружены не были (**рис. 3**).

Для обнаружения меди и ее соединений на поверхности, оценки ее состояния для образцов **5Cu/ACZ-180** и **5Cu/ACZ-950** были проанализированы XAFS-спектры на K-краях поглощения Cu.

Сравнение XANES спектров модифицированных медью образцов **5Cu/ACZ** показывает определенные различия между образцами на основе носителя, синтезированного при 180°C и прокаленного при 950°C (**рис. 4, табл. 1**). Аморфные образцы **5Cu/ACZ-180** содержат медь только в виде Cu^{2+} на исходной поверхности, в то время как **5Cu/ACZ-950** имеют также предкраевой пик в спектрах этих образцов совпадающий с Cu_2O и медной фольги. Медь на исходной поверхности этих образцов присутствует в виде Cu^+ и Cu^0 . Так, для **5Cu/CZ-950** и **5Cu/A5CZ-950** соотношение Cu^+/Cu^0 составляет 1:2 и 1:1,2, соответственно.

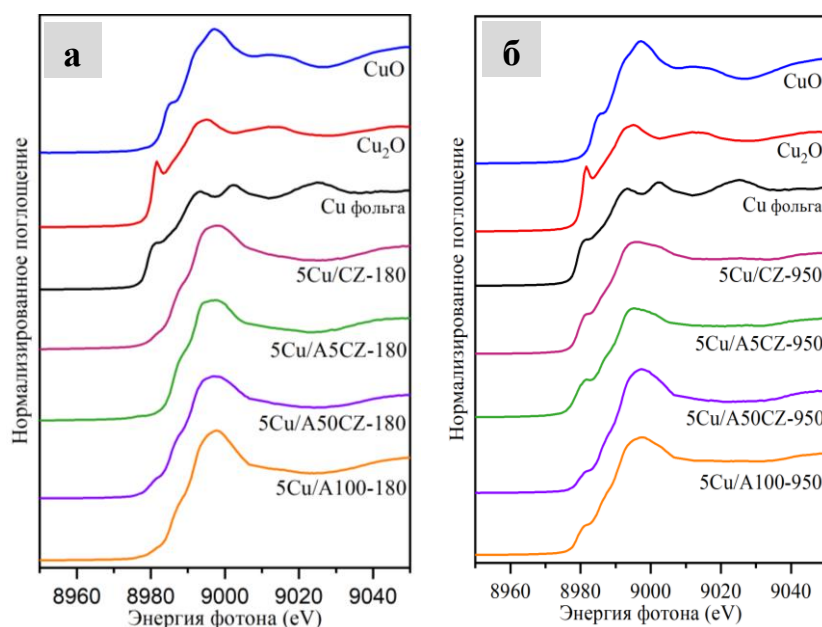


Рисунок 4 – Нормализованные спектры XANES на К-краях поглощения Cu для **5Cu/ACZ-180** (а) и **5Cu/ACZ-950** (б) и спектры эталонных соединений меди CuO , Cu_2O и медной фольги

Таблица 1 – Распределение форм меди (%), полученное из сравнения XANES спектров (* после катализа)

Образцы	Cu	Cu_2O	CuO
5Cu/CZ-180	0.08	0.00	0.92
5Cu/A5CZ-180	0.05	0.0	0.95
5Cu/A5CZ-180*	0.36	0.33	0.31
5Cu/A50CZ-180	0.15	0.00	0.85
5Cu/A100-180	0.0	0.0	1.0
5Cu/CZ-950	0.39	0.19	0.42
5Cu/A5CZ-950	0.32	0.28	0.40
5Cu/A50CZ-950	0.18	0.00	0.82
5Cu/A100-950	0.36	0.00	0.64

Особенности поведения меди на поверхности оксидов определялось с помощью спектроскопии EXAFS (**табл. 2, рис. 5**), из которой была получена информация о структуре: координационные числа (N), радиусы координационных сфер (R) и коэффициенты Дебая-Валлера (σ^2). EXAFS-спектры для образцов, полученных при $T=180^\circ\text{C}$, были хорошо подогнаны под две координационные сферы: 4 атома кислорода на расстоянии почти 1.96 \AA (вклад фазы CuO) и небольшой вклад атомов меди на расстоянии $2.55\text{-}2.59 \text{ \AA}$, что соответствует металлической фазе Cu .

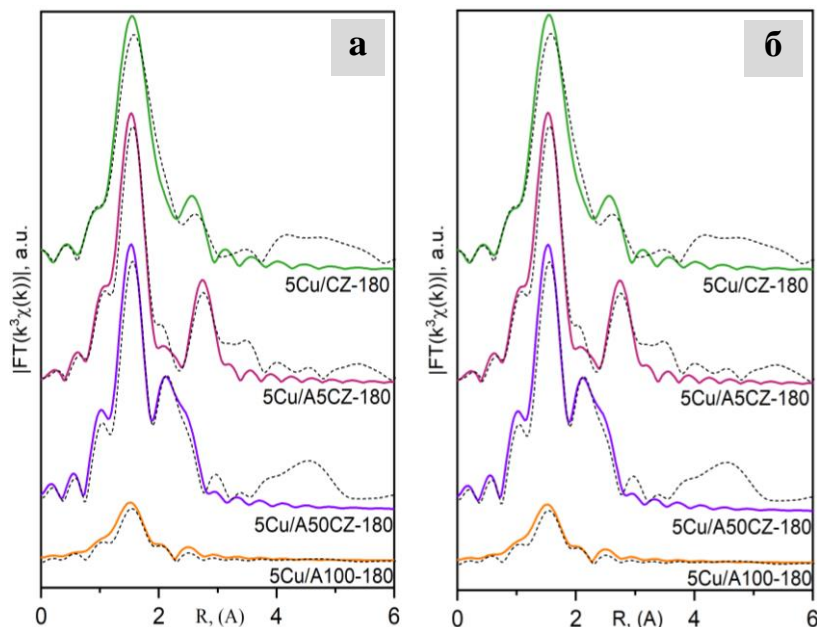


Рисунок 5 – Фурье-трансформанты экспериментальных и модельных EXAFS-спектров для 5Cu/ACZ-180 (а) и 5Cu/ACZ-950 (б). Пунктиром показаны Фурье-трансформанты экспериментальных спектров, цветом — расчетные кривые

Высокие значения N и σ^2 указывают на наличие значительного количества хорошо структурированных частиц Cu° . По результатам XANES эти образцы также содержат сопоставимое количество частиц Cu^+ . EXAFS-спектры для образцов **5Cu/A5CZ-950** и образца **5Cu/A5CZ-180** после катализа демонстрируют значительный вклад атомов кислорода на расстоянии 1.88 \AA , что указывает на наличие хорошо структурированной фазы Cu_2O . Сопоставление XANES спектров и их первых производных (рис. 6, а и б) со спектрами референсных образцов медной фольги, CuO и Cu_2O дают основание полагать, что на исходной поверхности свежеприготовленного **5Cu/A5CZ-180** медь находится в состоянии окисления Cu^{2+} . Напротив, энергетическое положение Cu К-края поглощения, наблюдаемое в спектрах **5Cu/A5CZ-180** после катализа отлично от спектра CuO . Соотнесение предкраевого пика в спектрах этих образцов с референсными спектрами показывает, что медь находится в состоянии окисления Cu° . Интенсивность пика $\text{Cu}-\text{O}$ ($\sim 1.5 \text{ \AA}$) в модельном спектре была выше для свежеприготовленного **5Cu/ACZ-180**, чем для образца после катализа (рис. 6, в). Также наблюдается наличие заметного плеча на нескорректированном расстоянии $\sim 2.5 \text{ \AA}$ в спектре образца **5Cu/A5CZ-180** после катализа, который мы соотносим со связью $\text{Cu}-\text{Cu}$. Таким образом, по данным EXAFS образец **5Cu/A5CZ-180** после катализа имеет небольшое содержание металлической меди, что согласуется с данным XANES.

Координационные числа O , близкие к 4, указывают на наличие хорошо структурированных частиц CuO . Межатомные расстояния 2.55 \AA характерные для связи $\text{Cu}-\text{Cu}$ почти не наблюдаются для аморфных образцов **5Cu/ACZ-180**. Напротив, частицы металлической меди Cu° обнаруживаются для образцов катализаторов с предварительно прокаленной подложкой, в особенности для образца **5Cu/CZ-950** без оксида алюминия в составе и **5Cu/A5CZ-950** с его малым количеством (5%).

Таблица 2 – Результаты лучшей сходимости Cu K EXAFS спектров для исследуемых катализаторов

Образец	Оболочка	N	R, Å	σ, Å²
Cu фольга	Cu	13.6 (1.4)	2.54 (0.01)	0.004 (0.001)
Cu ₂ O	O	1.4 (0.2)	1.84 (0.01)	0.002 (0.001)
	Cu	9.5 (5.2)	3.00 (0.02)	0.020 (0.005)
CuO	O	3.1 (2.6)	3.54 (0.05)	0.008 (0.009)
	O	4.1 (0.3)	1.94 (0.003)	0.005 (0.001)
	O	1.1 (1.5)	2.70 (0.07)	0.009 (0.02)
	Cu	4.2 (0.3)	2.89 (0.01)	0.007 (0.001)
	Cu	3.4 (2.3)	3.09 (0.02)	0.007 (0.001)
	Cu	2 (fixed)	3.45 (0.02)	0.007 (0.001)
5Cu/CZ-180	Cu	2 (fixed)	3.69 (0.02)	0.007 (0.001)
	O	4.1 (0.6)	1.99 (0.01)	0.008 (0.002)
5Cu/A5CZ-180	Cu	2.3 (1.5)	2.59 (0.02)	0.014 (0.007)
	O	4.3 (0.8)	1.96 (0.01)	0.008 (0.002)
<i>5Cu/A5CZ-180 после катализа</i>	Cu	1.2 (0.9)	3.04 (0.02)	0.006 (0.005)
	O	1.9 (1.1)	1.87 (0.07)	0.003 (0.002)
	Cu	1.9 (1.8)	2.54 (0.03)	0.011 (0.002)
5Cu/A50CZ-180	Cu	1.0 (1.1)	2.97 (0.07)	0.011 (0.002)
	O	4.2 (1.0)	1.95 (0.02)	0.009 (0.003)
	Cu	2.5 (1.4)	2.58 (0.02)	0.012 (0.005)
5Cu/A100-180	O	3.7 (0.7)	1.96 (0.02)	0.005 (0.002)
	Cu	0.4 (0.5)	2.56 (0.03)	0.003 (0.010)
5Cu/CZ-950	O	4.6 (3.9)	1.92 (0.05)	0.015 (0.012)
	Cu	5.0 (1.7)	2.55 (0.02)	0.009 (0.003)
5Cu/A5CZ-950	O	1.7 (1.6)	1.88 (0.07)	0.003 (0.009)
	O	0.9 (0.6)	2.04 (0.13)	0.003 (0.009)
	Cu	4.6 (1.2)	2.56 (0.02)	0.009 (0.002)
5Cu/A50CZ-950	O	2.4 (0.6)	1.93 (0.02)	0.006 (0.003)
	Cu	1.9 (0.7)	2.56 (0.01)	0.006 (0.002)
5Cu/A100-950	O	3.0 (1.5)	1.92 (0.04)	0.008 (0.007)
	Cu	3.4 (0.7)	2.55 (0.03)	0.007 (0.004)

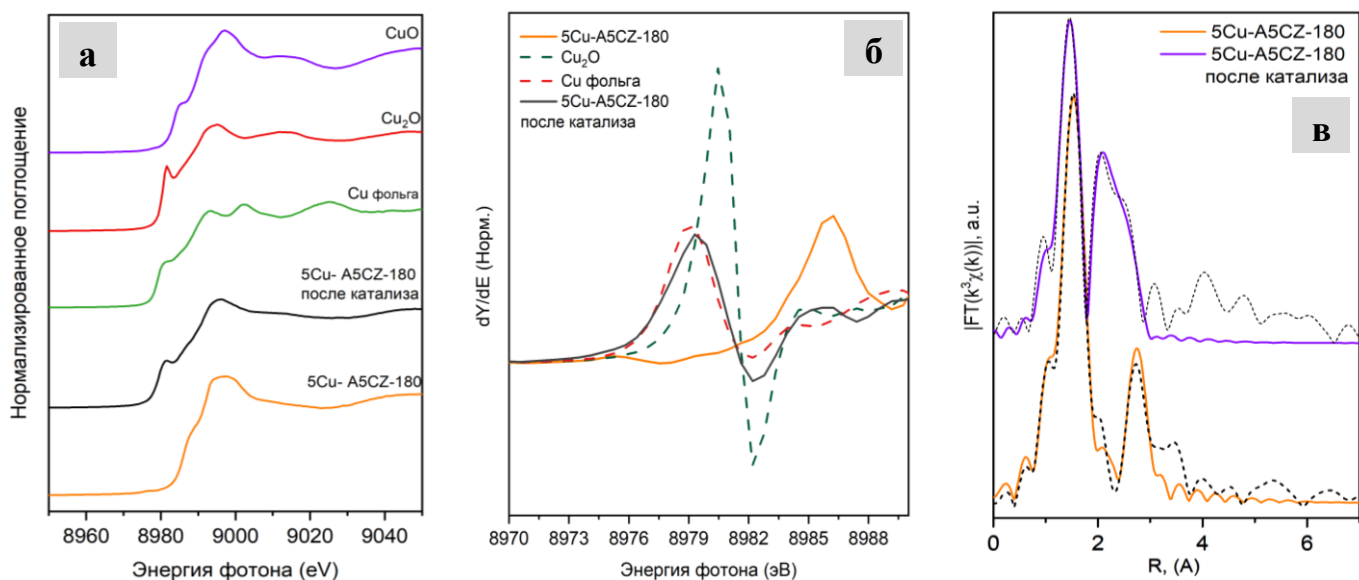


Рисунок 6 – XAFS -спектры на K -краях поглощения Cu для A5CZ-180 до и после катализа с референсными спектрами: экспериментальные XANES спектры K-края Cu (а) и их первая производная (б), а также модули Фурье-преобразования EXAFS функций (в)

В диапазоне температур 260-400°C для всех каталитических систем основным процессом конверсии спирта было дегидрирование с образованием ацетальдегида (AcH). Температурные кривые имеют схожий вид и проходят через максимум при температуре 360°C. Наибольшая каталитическая активность в реакции дегидрирования наблюдалась на образцах ACZ. На **5Cu/A5CZ** и **5Cu/A75CZ** конверсия этанола в ацетальдегид достигала 85% при селективности более 80% (табл. 3). Увеличение температуры термообработки носителя приводит к увеличению селективности в отношении реакции дегидрирования в более низкотемпературной области, что наиболее выражено для **5Cu/CZ**. Значения экспериментальной E_a для серий **5Cu/ACZ-180** и **5Cu/ACZ-950** лежат в одном диапазоне (табл. 3). Наибольший выход ацетальдегида на единицу поверхности наблюдался для **5Cu/ACZ-950**, что коррелирует со значением предэкспоненциального множителя данной реакции.

Различное зарядовое состояние меди на поверхности зависит от свойств носителя. Важность присутствия медных частиц Cu^+ на поверхности катализатора особенно заметна для образцов **5Cu/A5CZ-180** и **5Cu/A5CZ-950**, с наибольшей селективностью образования ацетальдегида среди других образцов той же температуры синтеза. Каталитические характеристики зависят от соотношения форм меди Cu^+/Cu^0 . Катализаторы на основе предварительно прокаленного носителя (950°C) формируют

активные центры реакции дегидрирования, за счёт присутствия хорошо структурированных металлических частиц на оксидной подложке: связь Cu-O наиболее близка к состоянию меди в соединении Cu₂O (это подтверждают данные R_{Cu-O} и координационные числа N, полученные по данным EXAFS). Поэтому при использовании прокаленных при 950°C носителей удельная каталитическая активность существенно выше (табл. 3).

Таблица 3 - Каталитическая активность модифицированных медью сложных оксидов в превращениях этанола: W – суммарная конверсия спирта, %; S – селективность превращения спирта в ацетальдегид, %; N – удельная каталитическая активность ммоль/(м²*ч); E_a – экспериментальная энергия активации реакции дегидрирования, кДж/моль; A – величина предэкспоненциального множителя на единицу поверхности; R² – коэффициент регрессии, *повторный опыт

Образец	Al ₂ O ₃ %	W _{общая}		S _{AcH}		N _{AcH}		E _a	A	R ²
		340°C	360°C	340°C	360°C	340°C	360°C			
Cu/CZ-180	0	16.6	19,5	85.4	82,4	0,204	0,231	42	0.79	0.95
Cu/A5CZ-180	5	32.3	45,5	94.5	94,1	0,380	0,534	69	2.73×10 ²	0.99
Cu/A5CZ-180*	5	79.6	83,7	95.0	97,6	0,942	1,019	143	8.75×10 ⁹	0.95
Cu/A50CZ-180	50	20.2	26,6	86.5	91,7	0,195	0,272	64	4.93×10	0.97
Cu/A75CZ-180	75	33.5	36,1	80.4	79,4	0,255	0,271	73	4.63×10 ²	0.97
Cu/A100-180	100	56.7	59,3	37.7	41,5	0,136	0,156	25	1.70×10 ⁻²	0.98
Cu/CZ-950	0	25.1	33,2	86.1	87,9	1,155	1,559	66	4.60×10 ²	0.97
Cu/A5CZ-950	5	22.8	33,8	91.1	89,4	2,831	4,116	72	3.33×10 ³	0.98
Cu/A5CZ-950*	5	60,7	67,7	98,2	97,2	8,111	8,948	124	1.21×10 ⁹	0.98
Cu/A50CZ-950	50	35.7	40,5	87.9	86,6	1,043	1,165	75	2.19×10 ³	0.96
Cu/A75CZ-950	75	44.5	53,9	87.8	88,5	0,705	0,861	83	5.30×10 ³	0.97
Cu/A100-950	100	48.9	53,9	44.8	38,4	0,373	0,352	81	2.75×10 ³	0.98

В повторном каталитическом эксперименте наблюдалось увеличение конверсии этанола и селективности по отношению к ацетальдегиду (рис. 7), вызванное дальнейшим восстановлением меди и соотношением форм Cu⁺/Cu⁰. Системы, на поверхности которых реализуется промежуточное состояние (Cu²⁺ → Cu⁺ → Cu⁰) восстановленной формы меди Cu⁺ или одновременное присутствие Cu⁺-Cu⁰, более активны в дегидрировании этанола, чем те, на поверхности которых присутствует только Cu⁰.

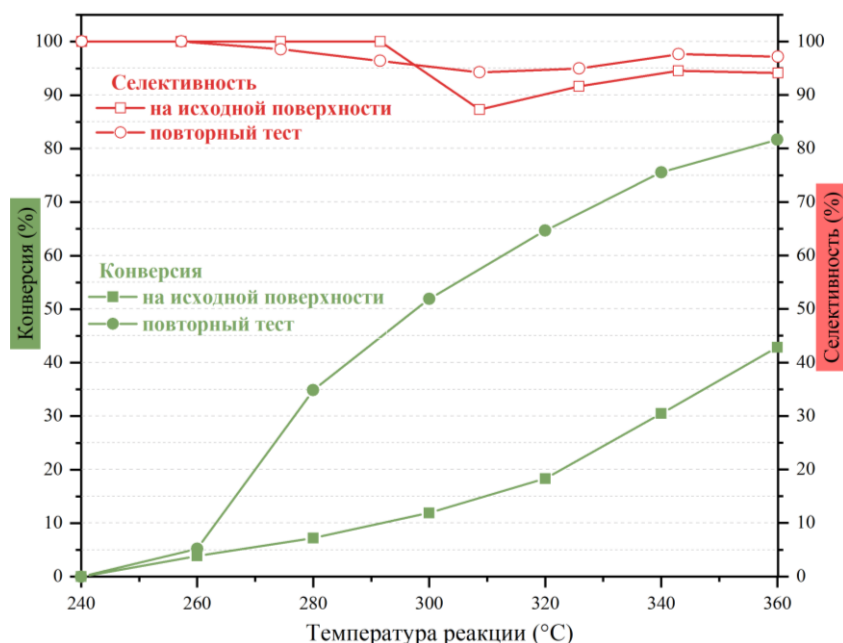


Рисунок 7 - Температурные зависимости конверсии спирта и селективности образования ацетальдегида на свежеприготовленном образце $5\text{Cu}/\text{A5CZ-180}$ и в повторном эксперименте

РФА анализ наиболее активного в отношении дегидрирования образца показал преобладание тетрагонального твердого раствора циркония, который способствует более высокой дисперсии меди по поверхности. Присутствие тетрагональных и кубических твердых растворов церия-циркония, обладающих повышенной кислородной проводимостью, способствует высокой дисперсности частиц CuO и их стабилизации, что приводит к высокой активности катализаторов [2,3]. Помимо этого, для образца $5\text{Cu}/\text{A5CZ-950}$ мы наблюдали наибольшую селективность в отношении реакции дегидрирования, что может быть связано с отсутствием OH -групп на поверхности,

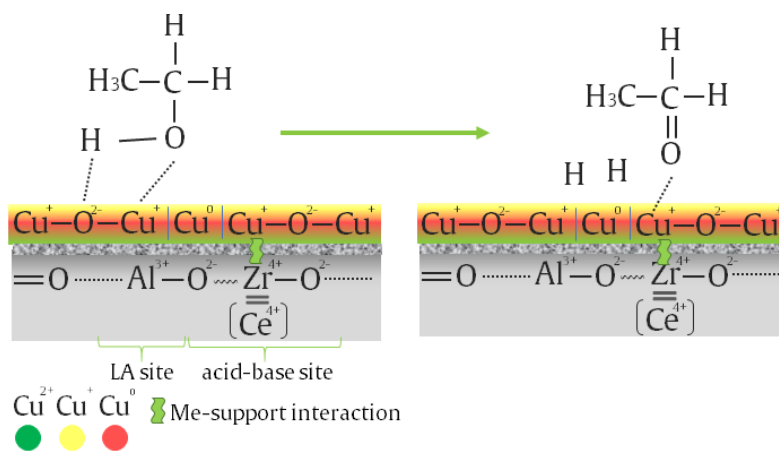


Схема 2 - Образование ацетальдегида на $5\text{Cu}/\text{ACZ-950}$

Таким образом, в состав центра реакции дегидрирования входят частицы, содержащие пару Cu^+-Cu^0 , расположенные на границе металл-подложка и образующиеся на основе прокаленной смешанной оксидной подложки (ACZ) (схема 2). Высокая стабильность и активность промежуточной формы меди Cu^+ в $5\text{Cu}/\text{A5CZ-950}$ обусловлена образованием на поверхности центра Cu^+-Cu^0 .

которые затрудняют доступ к активным медным частицам (рис. 3). Отметим, что образец $5\text{Cu}/\text{CZ-950}$ без Al , также содержащий по данным РФА тетрагональный цирконий, демонстрирует более низкую каталитическую активность из-за отсутствия синергетического эффекта пары Cu^+ и Cu^0 , согласно XAFS.

3.2. Каталитические свойства сложнооксидных систем на основе Zr и Al

Выбор хорошего носителя для катализатора определяется его инертностью, стабильностью и хорошей дисперсностью активной фазы металла. В исследуемых нами нанесенных медных катализаторах (раздел 3.1) носителем являлись высокопрочные композиты, состоящие из двух фаз в разных соотношениях: окиси алюминия и тетрагонального твердого раствора на основе Ce-Zr. Сложнооксидные системы ACZ, полученные методом золь-гель по **схеме 1** с разной температурной обработкой 180°C, 500°C и 950°C без нанесения меди тестировались в реакции парофазной конверсии этанола.

В отличие от медьсодержащих образцов на образцах **ACZ** в продуктах превращения этанола помимо ацетальдегида AcH (дегидрирование) регистрируются этилен Et и диэтиловый эфир DEE (дегидратация). Для каталитических систем с бóльшим содержанием оксида алюминия наблюдается тенденция к увеличению общей конверсии спирта, максимальные значения которой достигаются для образцов с 75% Al₂O₃, и при T=380°C составляют 37% и 51% для **A75CZ-180** и **A75CZ-500**, соответственно. Увеличение дегидратирующей способности серии образцов **ACZ-500** также коррелирует с увеличением содержания окиси алюминия в образце. Полученные данные свидетельствуют о том, что природа активных центров, участвующих в образовании DEE и Et, различна: при увеличении содержания алюминия в образцах, полученных при 500°C (**ACZ-500**), наблюдается увеличение селективности по DEE при уменьшении селективности по Et при той же температуре и степени конверсии.

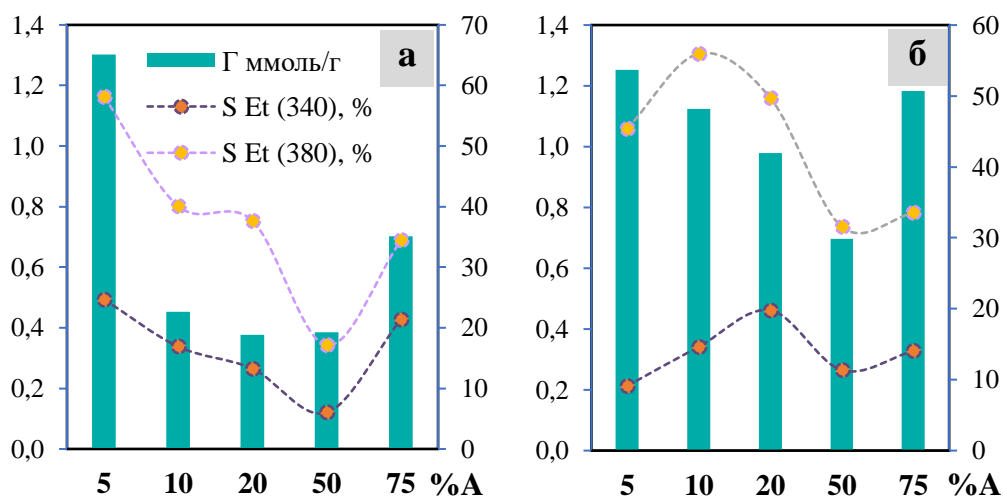


Рисунок 8 – Влияние состава ACZ-180 (а) и ACZ-500 (б) на адсорбцию (Γ) пиридина и селективность образования этилена при температуре реакции 340°C и 380°C

Эти данные подтверждаются и результатами тестирования кислотности носителя по адсорбции пиридина: число кислотных центров коррелирует с селективностью образования этилена (**рис. 8**).

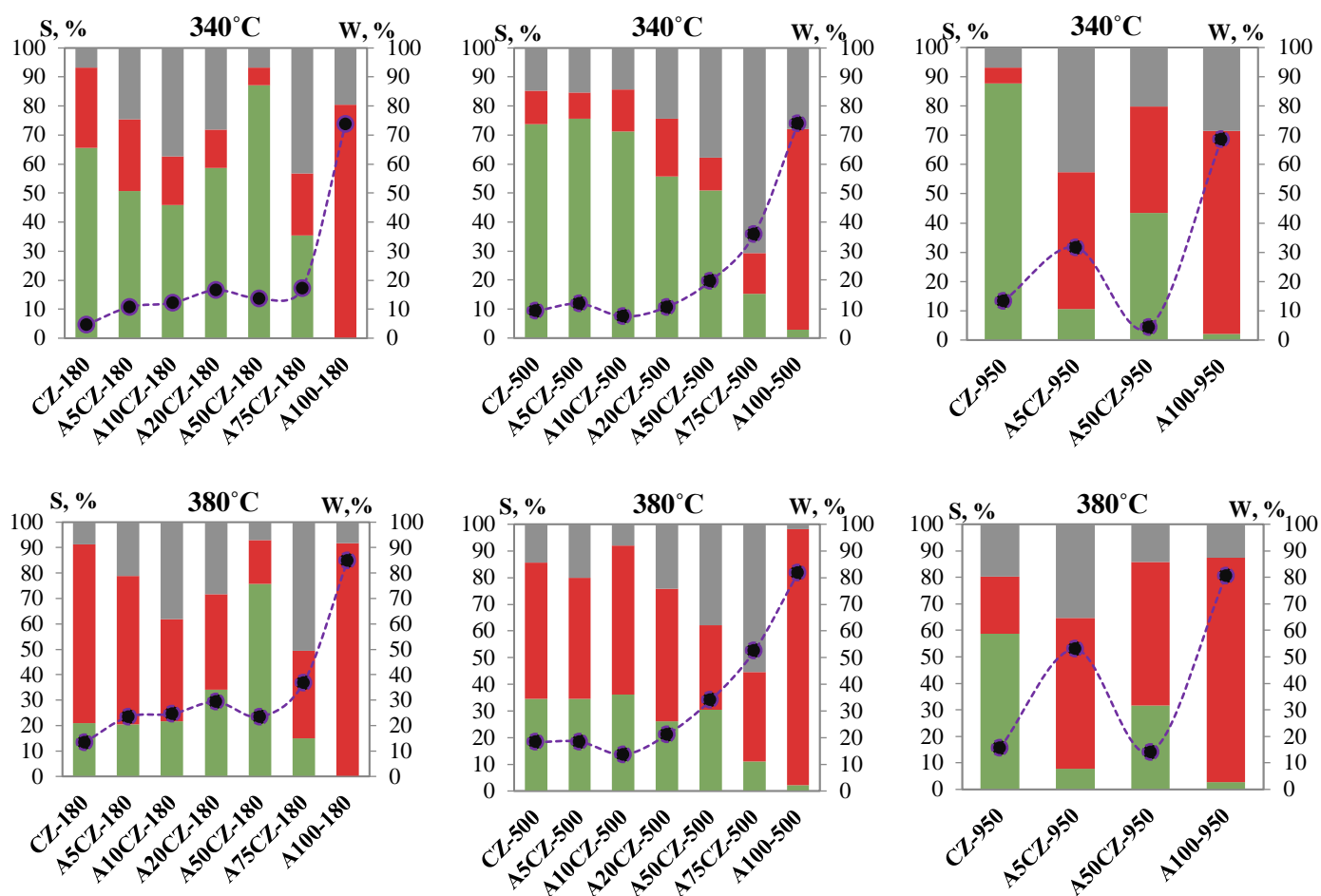


Рисунок 9 – Влияние состава и температуры обработки ACZ на селективность ($S, \%$) образования этилена (■), диэтилового эфира (■), ацетальдегида (■) и суммарную конверсии этанола ($W, \%$) на исходной поверхности при температуре реакции 340°C и 380°C

Таким образом, состав сложнооксидной системы с низким соотношением Zr/Al , при котором кислотный центр Льюиса имеет в большей степени алюмоокислородное окружение способствует образованию этокси-группы и приводит к образованию DEE. В случае преобладания около кислотного центра Льюиса ковалентного окружения, обогащенного сформированной фазой ZrO_2 , активация молекулы этанола происходит менее эффективно, что приводит к образованию этилена (схема 3). Отметим, что для монооксидных систем, как и ожидалось, максимальная конверсия этанола в этилен наблюдалась на образцах оксида алюминия **A100-180**, **A100-500**, **A100-950**. Селективность в отношении образования диэтилового эфира (DEE) и этилена (Et) зависела от температурной области протекания реакции (рис. 9).

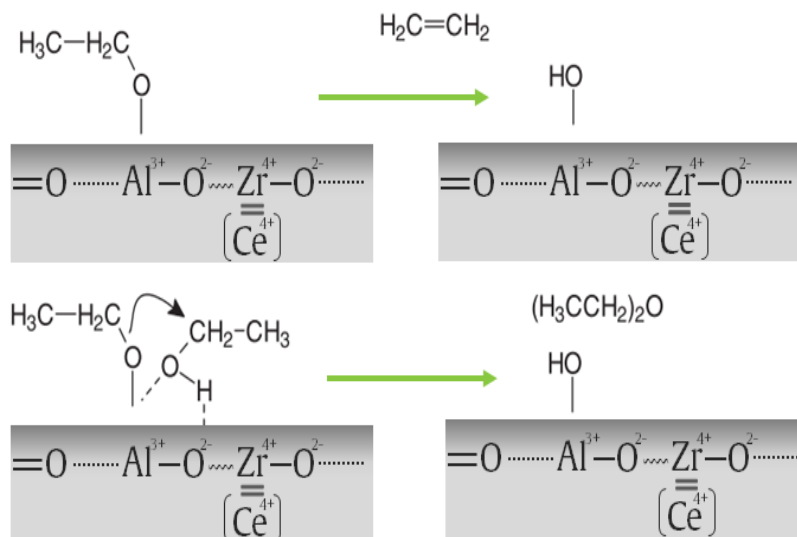


Схема 3 - Образование интермедиатов при дегидратации этанола на поверхности ACZ [4]

На ксерогелях ACZ-180, с высоким содержанием Al в составе (выше 50%) регистрируются деформационные колебания гидроксильных групп бемита (1070 см^{-1}), которые исчезают после прокаливания до 500°C , что свидетельствует об образовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Уменьшение интенсивности полосы 1385 см^{-1} для кристаллического катализатора по сравнению с аморфным композитом объясняется появлением фазы $t\text{-ZrO}_2$. Деформационные колебания Al – OH проявляются при 1638 см^{-1} и 1385 см^{-1} . Для систем **A5CZ-500**, **A10CZ-500** и **A20CZ-500** наблюдается более интенсивный пик 1640 см^{-1} , что вызвано влиянием вибраций формирующегося тетрагонального циркония.

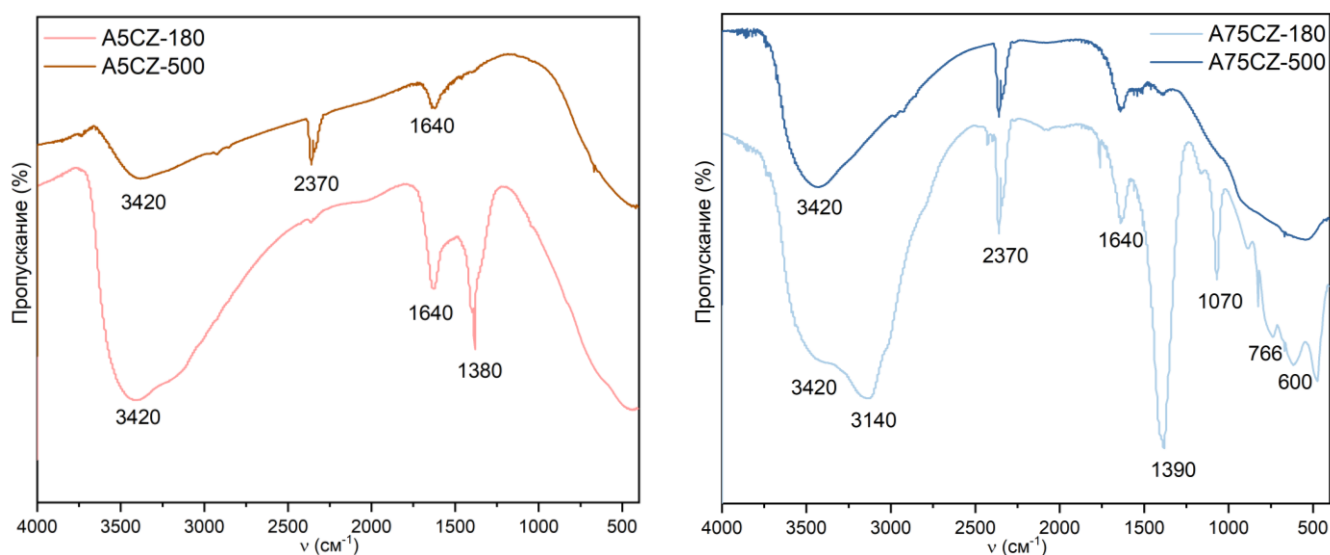


Рисунок 10 - ИК-спектры катализаторов A5CZ и A75CZ с ТО при 180°C и 500°C

Образец CZ характеризовался наименьшими значениями конверсии этанола, значения W не превышали 30% при $T=400^\circ\text{C}$. На образцах **CZ-180**, **CZ-500**, **CZ-950** превращение этанола при $T\sim 340^\circ\text{C}$ преимущественно протекает с образованием AcH (рис. 9).

Влияние состава и температуры обработки на каталитические характеристики подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 10).

Качественное различие спектров образцов разного состава наглядно показывает изменение соотношения функциональных гидроксильных групп в ряду **A5CZ** → **A75CZ**. ИК-спектр поглощения в области колебаний решетки бемита от 200 до 700 см^{-1} , которые присутствуют только у образца **A75CZ**, что свидетельствует о присутствии связей $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-O}$, где катион алюминия находится в октаэдрической координации. Полосы поглощения в области 500-200 см^{-1} имеют низкую интенсивность и характеризуют гидроксил-предшественник.

Таким образом, смешанные оксиды алюминия-циркония, полученные при 180, 500 и 950 $^{\circ}\text{C}$, могут рассматриваться как стабильные и эффективные катализаторы превращения этанола: выход целевых продуктов зависит от степени кристалличности фаз и при исследуемых степенях конверсии спирта сопоставим с описанными в литературе.

3.3. Каталитические свойства модифицированного медью ZrO_2

В разделе 3.3 были приведены результаты исследования методов активации нанесенных медных катализаторов на примере 5Cu/ZrO₂: низкотемпературных обработок (-197,5 $^{\circ}\text{C}$) с последующим восстановлением в токе водорода, а также обработки катализаторов в высокочастотной плазме водорода (ВЧ-Н₂). Результаты тестирования каталитической активности и данные сканирующей микроскопии подтверждают возможность увеличения выхода ацетальдегида в 2-3 раза после предварительных ТО и смещения начала протекания дегидрирования в область более низких температур после обработки в ВЧ-Н₂. Указанные обработки приводят к увеличению активности вследствие роста числа активных центров при увеличении энергии активации реакции, обусловленного перераспределением меди и созданием дефектов на поверхности тетрагонального диоксида циркония.

ВЫВОДЫ

1. *Впервые* комплексом физико-химических методов проанализированы оригинальные медьсодержащие катализаторы на основе оксидов циркония и алюминия разного фазового состава 5Cu/ACZ. Выявлена корреляция между физико-химическими свойствами и каталитической активностью Zr-Al-сложнооксидных медьсодержащих катализаторов парофазного дегидрирования этанола.
2. Установлено, что дегидрирование этанола с целью получения ацетальдегида эффективно и селективно протекает на полученных катализаторах 5Cu/ACZ при

температуре 320-360°C с конверсией спирта более 60%, ингибируя центры дегидратации и реакции сочетания.

3. Изучение влияния текстурных и структурных характеристик медьсодержащих катализаторов на основе Zr-Al оксидов разного состава и температуры обработки на каталитическую активность превращения этанола показало, что дегидрирование этанола чувствительно к фазовому составу носителя. Основная кристаллическая фаза в образцах представлена твердым раствором $Zr_{0.84}Ce_{0.16}O_2$ с тетрагональной симметрией. *Впервые* было показано, что увеличение степени кристалличности носителя приводит к росту количества стабильных и селективных центров дегидрирования. Преобладание тетрагонального твердого раствора оксидов церия-циркония и наличие алюмооксидного окружения способствует более высокой дисперсии меди на поверхности.

4. Определена ключевая роль активного центра меди в каталитической активности полученных Cu-нанесенных систем. Методом XAFS-спектроскопии выявлено, что медь на подложке ACZ находится в различных степенях окисления: в виде Cu^{2+} , Cu^+ и Cu^0 , и соотношение восстановленных форм меди зависит от природы носителя. Механизм дегидрирования спирта предполагает образование этокси-группы адсорбцией этанола на центрах меди Cu^+-Cu^0 стабилизированных и прочно связанных с носителем ACZ-950.

5. Установлено, что выходы этилена (Et), диэтилового эфира (DEE) и ацетальдегида (AcH) в конверсии этанола на смешанных оксидах алюминия и циркония разного состава, полученных при 180°C, 500°C и 950°C (ACZ-180, ACZ-500 и ACZ-950), зависят от температурной обработки катализатора. Показано, что на катализаторах состава A75CZ-500 формируются центры селективной дегидратации, обеспечивающие наибольший выход DEE.

6. Установлено, что природа активных центров, участвующих в образовании DEE и Et, различна: при увеличении содержания оксида алюминия в образцах, полученных при 500°C (ACZ-500), наблюдается увеличение селективности по DEE при уменьшении селективности по Et при той же температуре и степени конверсии. Выявлено, что образованию диэтилового эфира способствует наличие кристаллической фазы ZrO_2 при низком соотношении Zr/Al, при котором кислотные центры Льюиса имеют алюмоокислородное окружение. Образование диэтилового эфира происходит в результате взаимодействия этокси-группы с активированной недиссоциированной молекулой этанола.

7. *Впервые* показана возможность активации медьсодержащих композитов на основе диоксида циркония с использованием предварительных низкотемпературных обработок и высокочастотной плазмы водорода. Рост активности связан с формированием

большого числа активных центров за счет создания дополнительных дефектов на поверхности оксида.

Список цитируемой литературы

1. Sun J., Wang Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals // ACS Catal. 2014. Vol. 4, № 4. P. 1078–1090.
2. Sato A.G. et al. Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion // J. Catal. 2013. Vol. 307. P. 1–17.
3. P. Pakharukova V. et al. Structure of Copper Oxide Species Supported on Monoclinic Zirconia // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119, № 52. P. 28828–28835.
4. Phung T.K., Busca G. Ethanol dehydration on silica-aluminas: Active sites and ethylene/diethyl ether selectivities // Catal. Commun. 2015. Vol. 68. P. 110–115.

Работы, в которых изложено основное содержание диссертации

1. Zhukova A. I., **Chuklina S. G.**, Maslenkova S.A. «Study of Cu modified Zr and Al mixed oxides in ethanol conversion: The structure-catalytic activity relationship» // Catal. Today. Elsevier B.V., 2021
2. Pylinina, A.I., **Chuklina S. G.**, Maslenkova, S.A., Podzorova L.I. «Synthesis and catalytic properties of Cu-containing complex Zr-Al-Ce-oxides for ethanol conversion» // Int. Multidiscip. Sci. GeoConference Surv. Geol. Min. Ecol. Manag. SGEM. 2018. P. 349–354.
3. Подзорова Л.И., **Чуклина С.Г.**, Ильичёва А.А., Коновалов А.А., Пенькова О.И., Масленкова С.А. П.А.И. «Каркасные катализаторы системы Al₂O₃-ZrO₂-CeO₂» // Перспективные материалы. 2018. Vol. 3. P. 65–71.
в переводной версии журнала, входящей в Scopus: Podzorova L. I., **Chuklina S. G.**, Il'icheva A. A., Konovalov, A. A., Pen'kova O. I., Maslenkova S. A., Pylinina A. I. «Frame Catalysts of Al₂O₃-ZrO₂-CeO₂ System» // Inorg. Mater. Appl. Res. 2018. Vol. 9, № 5. P. 960–964.
4. **Чуклина С.Г.**, Пылинина А.И., Хорошилов В.В. «Термическая и плазмохимическая активация медьсодержащего катализатора на диоксиде циркония в дегидрировании этанола, «Журнал Физической Химии» // Журнал Физической Химии. 2017. № 5. P. 821–825.
в переводной версии журнала, входящей в WoS, Scopus: **Chuklina S.G.**, Pylinina A.I., Khoroshilov V. V. «Thermal and plasmochemical activation of the zirconia-supported copper catalyst for ethanol dehydrogenation» // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. Vol. 91, № 5. P. 862–865.
5. Pylinina, A. I., **Chuklina S. G.**, Ahmedova, L., Podzorova L.I. «Design of nanomaterials based on complex Al-Zr-Ce-oxides for bio ethanol transformations» // Int. Multidiscip. Sci. GeoConference Surv. Geol. Min. Ecol. Manag. SGEM. 2017. P. 105–110.
6. **Chuklina S. G.**, Maslenkova, S. A., Pylinina, A. I., Podzorova, L. I., Ilyicheva, A. A., «Effect of composition and calcination temperature of ceria-zirconia-alumina mixed oxides on catalytic performances of ethanol conversion» // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. © Published under licence by IOP Publishing Ltd., 2017. Vol. 175, № 1.
7. **Chuklina S. G.**, Pylinina A. I., Podzorova L. I., Mikhailina N. A., Mikhaleiko I. I., «Ethanol dehydrogenation on copper catalysts with ytterbium stabilized tetragonal ZrO₂ support» // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. Vol. 90, № 12. P. 2370–2376.
в переводной версии журнала, входящей в WoS, Scopus: **Чуклина С.Г.**, Пылинина А. И., Подзорова Л. И., Михайлина Н. А., Михаленко И. И. «Дегидрирование этанола на медных катализаторах с носителем ZrO₂ тетрагональной фазы, стабилизированной иттербием» // Журнал Физической Химии. 2016. Vol. 90, № 12. P. 1804–1811.

8. Maslenkova S.A., **Chuklina S.G.**, Pylinina A.I. «*Studies of the effect of the active phase state of Cu-containing Zr-Al oxides catalysts in ethanol dehydrogenation reaction*» // V International Conference catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals / ed. Yakovlev P.V. Crete: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia Aristotle University of Thessaloniki, Greece, 2019. P. 216–217.
9. Масленкова С. А., **Чуклина С. Г.**, Харламова М. Ю., Кирюшкина В. В., Пылинина А. И. «*Каталитические системы Cu/Al₂O₃-ZrO₂ в реакции дегидрирования этанола*» // Материалы международной научной конференции Полифункциональные химические материалы и технологии. Томск, 2019. P. 40–41.
10. Maslenkova S.A., **Chuklina S.G.**, Kharlamova M. Y., Pylinina A.I., Fionov Y. A. «*Influence of Various Thermal Treatments on Cu-Containing Catalysts Based on Zr-Al Oxides in Ethanol Conversion Reaction*» // Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in synthesis and complexing. Moscow, 2019. Vol. 1. P. 144.
11. **Chuklina S. G.**, Akhmedova L. S., Maslenkova S. A., Pylinina A. I., Podzorova L. I., Ilyicheva A. A. «*Influence of various thermal treatments on Cu-containing catalysts based on Zr-Al oxides in ethanol conversion reaction*» // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists. Novosibirsk: Boreskov institute of Catalysis SB RAS, 2018. Vol. 91, № 02. P. 2376.
12. Масленкова С. А., **Чуклина С.Г.**, Романова Я.А., Лебедева Т.А., Саввов С.И., Пылинина А.И. «*Влияние термической обработки систем Cu/Al₂O₃-ZrCeO₂ на каталитические свойства в реакции превращения этанола*» // XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы - “Функциональные материалы: синтез, свойства, применение”, Санкт-Петербург: «ЛЕМА» 2018. Vol. 105. P. 156–157.
13. **Chuklina S. G.**, Akhmedova L. S., Maslenkova S. A., Pylinina A. I. «*Direct formation of diethyl ether from ethanol conversion on complex ZrO₂ - Al₂O₃ oxide catalytic systems*» // Успехи синтеза и комплексообразования. Moscow, 2017. P. 87.
14. **Чуклина С.Г.**, Ахмедова Л.С., Пылинина А.И., Подзорова Л.И. «*Исследование кислотности поверхности сложных оксидов ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ по адсорбции пиридина*» // Материалы II Всероссийской научной конференции (с международным участием) “Актуальные проблемы адсорбции и катализа” г. Плёс. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим. технол. ун-т. Иваново. 2017. P. 57
15. **Чуклина С.Г.**, Масленкова С.А. «*Влияние конечной температуры синтеза на каталитическую активность системы ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ в конверсии этанола*» // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016». МАКС Пресс, 2016. P. 30.
16. Масленкова С. А., **Чуклина С.Г.**, Романова Я.А., Лебедева Т.А., Саввов С.И., Пылинина А.И. «*Влияние конечной температуры синтеза на каталитическую активность системы ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ в конверсии этанола*» // Региональная конференция - научная школа молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений “INNO-TECH 2015.” Санкт-Петербург: "Издательство “ЛЕМА,” 2015. P. 69.