

Сведения о выполненных работах в 2022 году  
по проекту «**Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики, в том числе процессы переработки биовозобновляемого сырья и процессы обезвреживания выбросов химических производств и энергетики**»,  
поддержанному Российским научным фондом  
Соглашение № 19-73-30026

Руководитель Водянкина Ольга Владимировна, д-р хим. наук

Направление 1. Системы NiCu/LaCeOx с мольным соотношением La/Ce = 9/1 и 1/1 исследованы в паровой конверсии этанола. Наибольшую активность проявляет NiCu-LaCeOx (9:1) катализатор, для которого наблюдается 98 %-ная конверсия этанола уже при 600 °С, максимальный выход H<sub>2</sub> составляет ~60 %, отношение H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> – 7.

По разработанной методике приготовлены и охарактеризованы катализаторы состава Ni-LaCeOx/SBA-15 и модифицированные медью NiCu-LaCeOx/SBA-15 с соотношением La/Ce = 9/1 и 1/1. Увеличение соотношения La/Ce приводит к повышению дисперсности частиц NiO (ОКР 6-8 нм) в катализаторах. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанесенный на поверхность SBA-15, рентгеноаморфен, и взаимодействует с SBA-15 с образованием поверхностных силикатов лантана, что приводит к увеличению толщины стенки (МУРР). Для всех катализаторов на основе LaCeOx, растет как сила основных центров, так и количество адсорбированного CO<sub>2</sub>. При близких значениях конверсии CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>, в также H<sub>2</sub>/CO для исследованных катализаторов система состава Ni-LaCeOx/SBA-15 (9:1) более стабильна в реакции УКМ и меньше подвергается зауглероживанию (1 мас. %/6 ч). Добавка Cu к катализаторам приводит к снижению конверсий реагентов и H<sub>2</sub>/CO в процессе УКМ вследствие накопления продуктов углетоложения.

Направление 2. На основании исследования отдельных стадий каскадного превращения НМФ в воде и смеси ДМСО-Н<sub>2</sub>O (1:3) в присутствии NaHCO<sub>3</sub> с использованием НМФ, DFF, НМФСА и FFCА в качестве реагентов на суспензиях Pd и Au установлены основные маршруты превращения НМФ на монометаллических НЧ, определены константы скорости отдельных стадий.

Для биметаллических xAu<sub>100-x</sub>Pd суспензий наночастиц, полученных методом импульсной лазерной абляции, наблюдали синергетический эффект, приводящий к значительному увеличению конверсии гидроксиметилфурфурала (НМФ) и выхода фурандикарбоновой кислоты в процессе окисления НМФ и проявляющийся в высокой активности частиц сплава Au<sub>99</sub>Pd<sub>1</sub>-у в окислении как карбонильной, так и ОН-групп в молекуле субстрата, обусловленный образованием интерфейса Au-Pd в НЧ сплава. С применением квантово-химических расчетов подтвержден механизм окисления субстрата.

Сравнение свойств Pd-Bi и Au-Ag НЧ с соответствующими гибридами на основе UiO-66 в реакциях окисления глицерина и пропиленгликоля в воде без добавок щелочи при использовании O<sub>2</sub> показал преимущества последних. Сравнение гибридных образцов с мех. смесями Pd-Bi или Au-Ag дисперсий и соответствующего количества МОКП в окислении полиолов позволил установить ключевую роль размеров НЧ биметаллов, их состава, пространственного расположения в структуре МОКП в непосредственной близости редокс и кислотных центров, а также специфическая пористость UiO-66 оказывают критическое влияние на активность и селективность для превращения глицерина в МК. Показана стабильность биметаллических систем в нейтральных условиях каталитического процесса.

Направление 3. Разработана методика химического синтеза титанатов-силикатов висмута различной стехиометрии, позволяющая получать гетероструктуры различного типа.

Разработана методика синтеза гетероструктур и допированных систем на основе темного абляционного TiO<sub>2</sub> и добавок п/п р-типа (Cu, Co, Ni). При внедрении Me <1 %, используя соосаждение в смеси абляционных частиц, происходит преимущественно допирование TiO<sub>2</sub> с появлением дефектных уровней в запрещенной зоне и увеличением доли Ti<sup>3+</sup>.

Определен оптимальный допант из переходных металлов – Cu. Определена каталитическая активность различных вариантов системы Cu-TiO<sub>2</sub>. Показано, что создание гетероперехода II типа при формировании абляционного композита Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> значительно увеличивает активность катализатора, приближаясь к активности систем, допированных Pt. За счет комбинированного облучения дополнительно повышена эффективность выделения H<sub>2</sub> на 20-30 % для темного TiO<sub>2</sub>.

Направление 4. Установлено, что активность и стабильность катализаторов в процессе низкотемпературного окисления СО определяют: хорошо развитая структура криптомелана (Fe-OMS-2, Cu/Ce-OMS-2), а также образующиеся при приготовлении соединения Cu на поверхности катализатора (термообработка при 300 °С), которые влияют на количество доступного атомарного кислорода.

Наиболее перспективными катализаторами в низкотемпературном окислении СО являются: 1%Pd+Cu/Fe-OMS-2-300 и 1%Pd+Cu/Fe-OMS-2-450 и Cu/Ce-OMS-2-300, Cu/Ce-OMS-2-450 и 1%Pd/Ce-OMS-2 и Cu-OMS-2. Взаимодействие двух металлов, один из которых переходный (Cu), а второй - Pd - с сохранением структуры OMS-2 или частичное разрушение структуры OMS-2 и присутствие переходных/редкоземельных металлов (Cu/Ce) на поверхности катализатора являются основными параметрами при подборе катализаторов для стабильно протекающего в присутствии паров воды процесса низкотемпературного окисления СО.