

Сведения о выполненных работах в 2021 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. Разработаны методики промотирования никельсодержащих (10 масс. % Ni) нанесенных катализаторов на основе двойных оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  добавками Cu и Ag. Синтезированы образцы промотированных Cu и Ag (1.0 мол.% по отношению к Ni) Ni-содержащих катализаторов на основе двойных оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  (LaCe) и  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  (CeMn) с мольным соотношением La/Ce, Ce/Mn = 1/1, 9/1: Ni-Cu/LaCe (1:1), Ni-Cu/LaCe (9:1); Ni-Cu/CeMn (1:1), Ni-Cu/CeMn (9:1); Ni-Ag/LaCe (1:1), Ni-Ag/LaCe (9:1); Ni-Ag(NH<sub>3</sub>)/LaCe (9:1), Ag(NH<sub>3</sub>)-Ni/LaCe (9:1), отличающиеся соотношением La/Ce в носителе, природой предшественника Ag (AgNO<sub>3</sub>, [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>) и порядком введения наносимых компонентов; Ni-Ag/CeMn (1:1) и Ni-Ag/CeMn (9:1) с разным соотношением Ce/Mn в носителе.

Для образцов, промотированных Cu, установлено распределение промотора в структуре смешанных фаз  $\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{La}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_z\text{O}_2$  со структурой флюорита и  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  со структурой перовскита для Ni-Cu/LaCe (1:1) и Ni-Cu/LaCe (9:1), соответственно; образование смешанных фаз  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели и  $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Cu}_y\text{O}_2$  со структурой флюорита в образцах Ni-Cu/CeMn (1:1), Ni-Cu/CeMn (9:1). Для образцов, промотированных Ag, выявлено распределение серебра преимущественно на поверхности оксидных предшественников катализаторов. Методом РФА установлено формирование более дисперсных частиц металлического Ni в катализаторах, промотированных Cu и Ag, по сравнению с соответствующими непромотированными образцами. Введение серебра способствует снижению температуры восстановления Ni (по данным H<sub>2</sub>-ТПВ), а добавка меди практически не влияет на процесс восстановления. Самая высокая каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана среди исследованных образцов характерна для Ni-Cu/LaCe (1:1) катализатора, конверсии CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> выше, чем для соответствующего немодифицированного образца, и в условиях эксперимента приближаются к равновесным значениям, при этом соотношение H<sub>2</sub>/CO при 600–900 °C выше 0,9. Увеличение содержания La в носителе для образца Ni-Cu/LaCe (9:1) сопровождается снижением начальной активности, а также соотношения H<sub>2</sub>/CO, в изотермических условиях этот катализатор разрабатывается со временем, приближаясь к стационарному состоянию: при 650 °C стационарные конверсии составили 60 % для CO<sub>2</sub> и 45 % для CH<sub>4</sub>, соотношение H<sub>2</sub>/CO – 0,81. Ni-Cu образцы, нанесенных на Ce-Mn-O носители, проявляют достаточно высокую активность ниже 750 °C, но постепенно дезактивируются вследствие зауглероживания. Начальные

конверсии  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  составляют 67 % и 54 %, соответственно, а соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  – 0,89; через 6,5 ч конверсии  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  снижаются до 63 % и 47 %, а соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  – до 0,81. Увеличение содержания Mn в носителе приводит к заметному снижению начальной активности для Ni-Cu/CeMn (1:1) образца во всем диапазоне температур.

Установлено, что независимо от способа и порядка введения добавка серебра приводит к существенному снижению активности катализаторов в УКМ. Ингибирующее действие Ag связано с подавлением диссоциативной адсорбции  $\text{CH}_4$  на образующихся  $\text{Ni}_{1-x}\text{Ag}_x$  частицах.

Направление 2. Модифицирование UiO-66 в гибридных 1% Pd-Ag/X-UiO-66 материалах  $\text{NH}_2$ - и  $\text{HSO}_3$ -группами сопровождается снижением конверсии HMF в воде. Биметаллический 1% Pd,Ag@ $\text{HSO}_3$ -UiO-66 образец в щелочной среде при сохранении достаточно высокой конверсии HMF (74,9 %) показал наибольшую селективность по целевым продуктам, при этом для него наблюдается снижение количества образующихся побочных продуктов в присутствии NaOH. При окислении HMF в смеси ДМСО-вода в присутствии мягкого щелочного агента  $\text{NaHCO}_3$  увеличение доли ДМСО приводит к снижению активности 1% Pd-Ag/UiO-66 катализатора, однако селективность по целевым продуктам окисления HMF проходит через максимум для соотношения ДМСО/вода = 2/1. На основании результатов исследования окисления HMF на 1% Pd-Ag/UiO-66 с использованием ВЭЖХ и ЯМР установлено, что образование целевого продукта FDCA возможно только при значениях  $\text{pH} > 7$  по маршруту  $\text{HMF} \rightarrow \text{HMFCA} \rightarrow \text{FFCA} \rightarrow \text{FDCA}$ . Обнаружено, что основными побочными продуктами каталитического окисления HMF при использовании сильного основания NaOH являются продукты гидратации, олигомеризации и реакции Канниццаро карбонильных групп исходных реагентов и интермедиатов. В нейтральной среде окисление HMF до FDCA затруднено, при этом медленное окисление HMF проходит по маршруту  $\text{HMF} \rightarrow \text{DFF} \rightarrow \text{FFCA} \rightarrow \text{FDCA}$ . Для модифицированных X-UiO-66, X =  $-\text{HSO}_3$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{H}$  материалов показано, что заместитель оказывает большое влияние на конверсию пропиленгликоля в присутствии перекиси водорода в качестве окислителя, при этом основным продуктом является гидроксиацетон (83 %). Установлено повышение конверсии в 2 раза (до 17,5 %) при сохранении селективности по гидроксиацетону (~82 %).

В реакции окислительной конверсии глицерина присутствие сульфатных групп в составе Bi,Pd@UiO-66- $\text{HSO}_3$  катализаторов обеспечивает высокую селективность по C3 продуктам (более 80 %) в нейтральной среде. Использование в качестве растворителя смеси вода-ацетонитрил (1/1 мольное) в реакции окислительной конверсии глицерина подавляет маршрут образования молочной кислоты.

Направление 3. Разработана методика синтеза сложных композиций титанатов-силикатов висмута  $\text{Bi}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_5$  (BST); на основании анализа параметров решетки показано, что в структуре  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  (основная фаза до 95 мас. %) происходит частичное замещение атомов Si атомами Ti. На основе лазерных методик (импульсная лазерная абляция) был реализован синтез индивидуальных оксидов путем абляции металлов

Ti, Bi, Zn, Sn, Mn, V, Pb в воде, в том числе, проведено модифицирование темного TiO<sub>2</sub> добавками Pt/Ag и синтезирована композиция Ag/ZnO. Впервые ИЛА синтезированы сложные оксиды на основе висмута ВХО, где X = Si, Ti, Zn, Fe, V, в том числе силикаты висмута различной стехиометрии – ортосиликат и силленит. Методами квантовой химии исследована структура и особенности распределения электронной плотности в интерфейсах на основе оксидов и силикатов висмута, которые могут рассматриваться в качестве модельных систем, иллюстрирующих процесс формирования и свойства интерфейса между фазами оксида и силиката висмута в Bi-содержащих композитах, проявляющих активность в фотокатализе.

Получены данные, характеризующие процессы образования и разделения зарядов при облучении. Наибольшая фотокаталитическая активность и стабильный фототок при мягком УФ облучении (375 нм) наблюдались для образцов с улучшенными структурными свойствами (TiO<sub>2</sub>-400, Pt/TiO<sub>2</sub>-400, TiO<sub>2</sub>-600, BST-600), особенно для образцов, модифицированных наночастицами платины. Значительное увеличение плотности генерируемого фототока происходило в щелочной среде и в присутствии в растворе электронных доноров (глицерина и этанола).

Определена фотокаталитическая активность для всех синтезированных на данном этапе материалов, включая индивидуальные оксиды титана, висмута, железа, марганца, олова, свинца, ванадия, а также для сложных оксидов тройных систем ВХО, где X = Si, Ti, Zn, Fe, V в процессе разложения красителей родамина Б и фенола под действием LED с длиной волны 375 нм. Выявлены наиболее активные системы – оксид цинка, темный диоксид титана и силикаты висмута. Одни из лучших характеристик в разложении родамина Б показывают материалы на основе цинка. BSO показывает превосходные результаты в процессе фоторазложения фенола. Для диоксида титана с использованием «ловушек» установлена роль активных частиц радикальной природы ( $h^+$ ,  $\bullet O_2$ ,  $\bullet OH$ ) в процессе разложения Родамина Б, рассчитаны константы скорости, исследована стабильность образцов силикатов висмута со стехиометрией Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>, близких к монофазе с небольшим количеством примеси фазы Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. Темный абляционный диоксид титана и его платинированная модификация показали хорошие результаты при исследовании фотокаталитической генерации водорода. Установлена оптимальная концентрация платины при модифицировании – 0,25 % масс. Проведены исследования с использованием различных жертвенных агентов (метанол, глицерин), с варьированием pH и длины волны возбуждения. Получена генерация водорода при облучении видимым излучением. Для фотокаталитического получения водорода была сконструирована и собрана полуавтоматическая установка с онлайн анализом газовой среды.

Направление 4. В катализаторы на основе MnO<sub>2</sub> со структурой OMS-2, модифицированного железом или церием (Mn/Me = мол. 20/1), был введен Pd в количестве 1–2 мас. % методом гидролитического осаждения или пропитки по влагеомкости (с варьированием способа пред-восстановления: H<sub>2</sub> при 95 °C или добавлением гидразина) и/или Cu в количестве 3–4 мас. % методом пропитки по влагеомкости. Присутствие Pd и/или Cu и их оксидов методом РФА не было обнаружено, что говорит о высокой степени дисперсности наночастиц вводимых

компонентов на  $MnO_2$  катализаторах. Методом ТПВ- $H_2$  было установлено, что хемосорбция молекул  $CO$  и прочность связи  $Mn-O$  оказывают важное влияние на каталитические свойства катализаторов на основе оксидов марганца  $MnO_2$ . Использование сульфата марганца в качестве предшественника ионов  $Mn^{2+}$  приводит к более прочной связи  $Mn-O$  и высокой степени окристаллизованности анизотропных частиц OMS-2, что подтверждается данными ТПВ- $H_2$ , РФА и КРС, однако эти катализаторы характеризуются низкой активностью в низкотемпературном окислении  $CO$ .

Результаты исследований совместного влияния модификаторов и наночастиц введенных металлов (Cu/Pd) на каталитические свойства образцов в присутствии паров воды показали, что наличие в реакционной смеси 5 об. % паров воды приводит к заметному (на 50–100 °C) увеличению температуры достижения заданной конверсии  $CO$  для всех образцов, модифицированных Fe, Sn, Ce, по сравнению с сухими условиями. Наблюдаемая начальная активность образцов во влажных условиях в изотермическом режиме менялась в следующем порядке:  $Ce-MnO_2(20/1) = Ce-MnO_2(10/1) = Fe-MnO_2(10/1) > Fe-MnO_2(20/1) > Sn-MnO_2(20/1) > Sn-MnO_2(10/1) = MnO_2$ . Модифицирование по-разному повлияло на активность образцов при окислении формальдегида. Для образцов  $Me-MnO_2(20/1)$  модифицирование Fe и Sn привело к заметному сдвигу температурной зависимости конверсии формальдегида в низкотемпературную область, тогда как модифицирование Ce не оказало существенного влияния на конверсию. В целом активность образцов в окислении формальдегида изменялась в следующем порядке:  $Ce-MnO_2(10/1) > Fe-MnO_2(20/1) > Sn-MnO_2(20/1) > Fe-MnO_2(10/1) = Sn-MnO_2(10/1) = Ce-MnO_2(20/1) \geq MnO_2$ .

Введение гидразина на стадии нанесения Pd обеспечивает более сильное взаимодействие нанокластеров/ионов компонентов Cu, Pd, Fe, Mn между собой, что позволяет добиться высокой каталитической активности в реакции низкотемпературного окисления  $CO$ . Активация в токе  $H_2$  при 95 °C в течение 2 ч приводит к существенному изменению структуры катализатора, при этом Pd, нанесенный из раствора  $Pd(NO_3)_2$ , сохраняет свою стабильность в процессе окисления  $CO$ . Катализаторы 1Pd/Fe-OMS-2 и 3Cu-2Pd/Fe-OMS-2 (Pd нанесен гидролитическим осаждением из  $H_2PdCl_4$  с использованием гидразина) показали близкую активность при тестировании стабильности в условиях низкотемпературного окисления  $CO$  в присутствии паров воды (25–30 ч при  $T_{90} = 130$  °C), однако наблюдалось небольшое снижение активности в течение всего времени эксперимента. Для 1Pd/Fe-OMS-2 снижение может быть связано с постепенным окислением  $Pd^0$  или  $Pd\delta^+$  центров молекулярным  $O_2$  и количество менее активного в окислении  $CO$  оксида  $PdO$  становится выше. Для 3Cu-2Pd/Fe-OMS-2 образование  $CuO$ , по-видимому, затрудняет реокисление  $Pd\delta^+$ , что делает катализатор менее стабильным.