

Сведения о выполненных работах в 2024 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

Изучено влияние добавки Pt на структуру и свойства La-Ce-O носителей и Ni катализаторов на их основе для процесса УKM. Замещение Ce⁴⁺ ионами La³⁺ и Prⁿ⁺ приводит к образованию твердых растворов со структурой флюорита и изменению параметров кристаллической решетки носителя. Способ введения Ni влияет на равномерность его распределения. Восстановление предшественника для one-pot систем протекает при более высоких температурах, что указывает на усиление взаимодействия металл-носитель.

В тесте на стабильность при 650 °C пропиточные образцы показывают начальную конверсию CH₄ ~ 60-70 % и отношения H₂/CO ≈ 1,1, которые со временем уменьшаются из-за зауглероживания. Катализаторы серии one-pot Ni-LaCePr_yO_x показали конверсию CH₄ 52-60 %, которая растет при снижении Pr до 1-5 мол. %, H₂/CO ≈ 0.95. Образцы Ni-LaCePr_yO_x обладают высокой стабильностью за счет однородного распределения дисперсных частиц NiO и развитой границы «металл-носитель». Для пропиточных образцов Ni/LaCePr_yO_x характерно накопление ПУ (МУНТ по данным КРС и ПЭМ) до 47.3-73.6 масс.% при снижении содержания Pr. На образцах серии one-pot ПУ не образуются в течение 8-17 ч испытаний в УKM при 650 °C.

Направление 2

На основании исследования кислотно-основных, редокс и каталитических свойств для приготовления гибридных катализаторов выбраны Pt-Bi НЧ с Pt/Bi = 9 и Ti-UiO-66 с ат. соотношением Zr/Ti = 2 (Ti-UiO-66-33). Использована пропитка из 2-х растворителей с one-pot восстановлением (Pt,Bi@Ti-UiO-66) и метод адсорбционного нанесения биметалл. НЧ, полученных лазерной абляцией (PtBi/Ti-UiO-66).

Введение Sn и Ti в UiO-66 приводит к изменению силы и количества КЦ: замена части Zr на Ti приводит к повышению силы КЦ Льюиса и ассоциированных с ними КЦ Бренстеда, не влияет на кислотность протонов в Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄. Количество Bi влияет на редокс свойства Pt-Bi НЧ. Состав Pt-Bi частиц близок к номинальному, поверхность обогащена Bi, независимо от метода нанесения. Метод нанесения влияет на размер и распределение НЧ на носителе. Пропитка приводит к частичному разрушению Ti-UiO-66, а нанесение НЧ, полученных ИЛА, не сопровождается деструкцией носителя. Направленное конструирование каталитических центров для

превращения глицерина позволило получить МК с селективностью 70% без добавки щелочи.

По данным ТПВ-Н₂ для AuPd/CeO₂ и AuPd/CeZrO_x показана важная роль активного поверхностного кислорода носителя в превращении ГМФ на стадии окисления ФФКК, что подтверждается линейной корреляцией между выходом ФДКК и количеством Н₂, поглощенного ниже 100 °С. По DFT показали, что сплавные частицы Au_{1-x}Pd_x с $x \sim 0,5$ обеспечивают оптимальную энергию связи кислорода на поверхности (-225 кДж/моль), необходимую для β-Н-элиминирования при окислении ОН группы в ГМФ. Установлены основные пути превращения ГМФ в зависимости от рН среды.

Направление 3

Получены и исследованы фотокатализаторы для генерации Н₂: образцы допированного N, F (0,5 и 1,0 %) dark TiO₂; Cu-TiO₂ и Cu-Pt/TiO₂; dark TiO₂ с НЧ Au-Pt и Ag-Pt; MOF со структурой MIL-125 и UiO-66 с NH₂ группами.

Фотокатализаторы для селективного ФК окисления ГМФ: Cu-TiO₂; силикаты висмута и оксид/силикат висмута; композиты молибдата висмута; ванадаты и титанаты висмута; оксигалогениды висмута с Cl, Br и I.

Результаты исследования катализаторов: для N, F - dark TiO₂ подтверждено наличие N и F, 100 % анатаз; для dark TiO₂ показана устойчивость дефектов Vo/Ti³⁺ при нагреве; для Cu/TiO₂ и Pt-Cu/TiO₂ показана высокая дисперсность допантов (кластеры и single atom); подтверждены сплавные НЧ Au-Pt (Ag-Pt) в композитах с TiO₂, состав и структура образцов BSO, BTO, BVO, BMO и BOX, структура Ti-UiO-66 и MIL-125-NH₂, определена Eg.

Результаты по Н₂: оптимально N,F допированный dark TiO₂ повысил выход Н₂ в 3 раза; образец dark TiO₂ с CuO_x НЧ повысил генерацию Н₂ до АУЕ > 30 %; добавка 0.001 % Pt увеличила Н₂ на 20 %.

Оптимальные соотношения Au-Pt (50:50) и Ag-Pt (30:70) НЧ в системах с darkTiO₂ для максимальной генерации Н₂; получена генерация Н₂ на системе MIL-125-NH₂; добавка H₂PtCl₆ увеличила выход Н₂ на 2 порядка.

При фотоокислении ГМФ наиболее эффективны Cu-TiO₂ и BOX; для Cu-TiO₂ конверсия > 90 %, селективность по ФФКА > 80 %; для BOX у образца VixOyIz конверсия 65 % при глубоком окислении по ФФКА и ФДКА > 15 %.

Определена роль фотоактивных частиц в селективном окислении ГМФ на dark TiO₂; супероксид радикал – основной окислитель ГМФ, гидроксид радикал – разрушает фурановое кольцо, синглетный кислород стимулирует окисление до ФФКА.

Направление 4

Подобраны оптимальные условия SCR-NO_x: 12000 ч⁻¹, фракция 0,25-0,5 мм. Введение Се методом нанесения осаждением способствует образованию СеO₂ НЧ на поверхности OMS-2. Приготовлены Cu катализаторы с Pd или Ag (1%) на основе Се/OMS-2 и Fe-OMS-2.

По данным ИКС *in situ* показано, что основными формами адсорбции NO и CO являются линейный нитрит и монодентатный карбонат. Предобработка в токе CO при 300 °C приводит к образованию карбонатной формы, после напуска NO карбонаты замещаются на форму линейного нитрита, который диссоциирует до N₂O и N₂. Введение Cu в OMS-2 снижает T восстановления MnO₂, что повышает количество центров адсорбции NO при низких температурах.

Определен хим состав поверхности биметаллических образцов РФЭС. Введение Ce увеличивает реокисление OMS-2. Биметал. Ce/OMS-2 образцы сохраняют общий вид профилей со смещением в высокотемпературную область.

По тесту на стабильность в присутствии H₂O для всех образцов селективность по N₂ снижается вследствие конкурентной сорбции H₂O и NO. Добавка 0,5 масс. % Pd или Ag обеспечивает более высокую устойчивость к присутствию H₂O по сравнению с Cu/OMS-2.