

УДК 544.47

## СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЗОЛОТА И МЕДИ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ЭТАНОЛА В ЛИНЕЙНЫЕ $\alpha$ -СПИРТЫ

© 2016 г. С. А. Николаев<sup>1,2</sup>, А. В. Чистяков<sup>3,4</sup>, П. А. Жарова<sup>3</sup>, М. В. Цодиков<sup>3,4</sup>,  
И. Н. Кротова<sup>1</sup>, Д. И. Эзжеленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка МО

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>4</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва,

E-mail: serge2000@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.02.2016 г.

Изучены закономерности протекания реакции прямого превращения этанола в бутанол-1 и гексанол-1 в присутствии моно- и биметаллических активных компонентов на основе Au и Cu, нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние этанола, скорость и селективность реакции в присутствии Au-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора резко возрастает. При этом наблюдается эффект синергизма: выход целевых продуктов на Au-Cu-катализаторе в 6 и 14 раз выше такового для Au- и Cu-монометаллических аналогов. Различия в каталитическом поведении Au-Cu-, Au- и Cu-систем обсуждаются с учетом особенностей их структуры механизма реакции.

**Ключевые слова:** золото, медь, наночастицы, синергизм, бутанол, этанол, катализ.

DOI: 10.7868/S0028242116050130

Поиск альтернативных источников углеводов и развитие способов получения энергоносителей и органических мономеров в значительной степени ориентируется на конверсии продуктов биомассы [1, 2]. Наиболее доступным и распространенным продуктом, получаемым из биомассы, является этанол. Его годовое производство в 2013 г. составило 85.3 млн т [3]. Наряду с этанолом усиленными темпами развивается производство и других низкомолекулярных спиртов C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>–C<sub>6</sub>. За истекшее десятилетие химия существенным образом обогатилась новыми реакциями превращения этанола и его гомологов в различные классы углеводов, являющихся важными компонентами моторных топлив и ценными мономерами нефтехимии, а также используемых в качестве растворителей и компонентов ПАВ [1–4]. Один из перспективных процессов, которому сейчас уделяется большое внимание, – прямая каталитическая реакция, приводящая к высокомолекулярным спиртам за счет конденсации углеводородного скелета этанола и/или алкилирования (кросс-сочетания) этанола с другими низкомолекулярными спиртами [1–5]. Однако, следует отметить, что основное количество исследований в этом направлении проводится в области гомогенного катализа, что обуславливает трудность их промышленной реализации по известной причине

не сложности выделения и регенерации каталитических систем.

Золото долгое время не воспринималось всеерьез как каталитический металл, до тех пор пока японский химик М. Харута в 1989 г. не продемонстрировал, что частицы Au размером 2–5 нм проявляют высокую активность в низкотемпературном окислении CO [6]. Позднее было установлено, что наночастицы Au являются эффективными катализаторами и других реакций: гидрирования [7, 8], изомеризации [9, 10], гидродехлорирования [11, 12] и конверсии углеводов [13, 14]. В недавних публикациях сообщается, что нанесенные на оксидный носитель биметаллические композиции из кластеров золота, промотированных медью, проявляют высокую активность и селективность в паровом риформинге метанола [15] и восстановлении *n*-нитрофенола до *n*-аминофенола [16]. Таким образом, разработка катализаторов конверсии этанола в линейные  $\alpha$ -спирты на основе систем Au-Cu представляется крайне перспективной.

В работе представлены результаты исследования основных закономерностей каталитического действия наноконпозиций из Au-Cu, Au, Cu, осажденных на оксид алюминия, в конверсии этанола в бутанол-1 и гексанол-1 в условиях,

обеспечивающих сверхкритическое состояние этанола, и в обычных субкритических условиях, при которых органические субстраты находятся в газообразном состоянии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащий 0.07 мас. %  $\text{Cu}$ , готовили пропиткой носителя по влагоемкости [17]. Для этого рассчитанное количество  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 98%) растворяли в воде. Полученный раствор добавляли к прокаленным при  $400^\circ\text{C}$  в течение 3 ч гранулам  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (АО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”,  $160 \text{ м}^2/\text{г}$ , диаметр гранул 0.5 мм). Далее влажные гранулы сушили при  $25^\circ\text{C}$  в течение 24 ч и прокаливали при  $400^\circ\text{C}$  в течение 6 ч.

Катализатор  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащий 0.2 мас. %  $\text{Au}$ , готовили ионным обменом [18, 19]. Для этого рассчитанное количество  $\text{HAuCl}_4$  (Sigma-Aldrich, 98%) растворяли в воде. С помощью  $\text{NaOH}$  (Реахим, 0.1 М) доводили рН раствора до 7.0, приливали раствор к гранулам  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в воде и перемешивали при  $50^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Далее гранулы отделяли от маточного раствора, промывали 4 л воды, сушили при  $25^\circ\text{C}$  в течение 24 ч и прокаливали при  $400^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. После 1-го прокаливания часть предшественника  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  использовали для получения  $\text{Au-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора, а оставшуюся часть прокаливали еще раз при  $400^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, чтобы получить катализатор  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Катализатор  $\text{Au-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , с содержанием  $\text{Au}$  и  $\text{Cu}$ , равным 0.2 и 0.07 мас. % соответственно, готовили пропиткой по влагоемкости. Для этого часть предшественника  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного после 1-го прокаливания при  $400^\circ\text{C}$ , пропитывали раствором нитрата меди в воде, сушили при  $25^\circ\text{C}$  в течение 24 ч и прокаливали 3 ч при  $400^\circ\text{C}$ .

Каталитические тесты проводили на мультиреакторной установке автоклавного типа  $\text{Parr 5000 Series}$  с объемом реактора 45 мл. В стандартном эксперименте по конверсии этанола в сверхкритическом состоянии в реактор помещали 25 мл этанола и 5.6 г катализатора. Реактор закрывали и продували аргоном для удаления кислорода. Далее откачивали аргон до остаточного давления в 0.1 атм. Реакцию проводили при температуре 245, 275 и  $295^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Перемешивание реакционной смеси обеспечивали магнитной мешалкой (частота вращения 1200 об./мин). Для указанных выше условий начальное давление этанола в реакторе составляло 100 атм и за время эксперимента (5 ч) увеличивалось до 110–120 атм.

В стандартном эксперименте по конверсии этанола в субкритическом состоянии в реактор помещали 5 мл этанола и 1.1 г катализатора. Реак-

тор закрывали, продували аргоном, после стравливали аргон до остаточного давления равного 0.1 атм. Далее нагревали реактор до  $275^\circ\text{C}$  и включали перемешивание реакционной массы. Время реакции составляло 5 ч. Для приведенных условий начальное давление этанола в реакторе составляло 50 атм. и за время эксперимента (5 ч) увеличивалось до 55–60 атм.

По завершении каждого каталитического эксперимента реактор охлаждали водой до комнатной температуры, отбирали весь объем реакционного газа в газгольдер и проводили качественный и количественный анализ газовой смеси. Далее вскрывали реактор и отбирали для анализа жидкую реакционную смесь.

Газообразные продукты реакции анализировали методом ГХ: газообразные углеводороды  $\text{C}_1\text{--C}_5$  – на приборе “Кристалл-4000М” (ПВД, колонка HP-PLOT);  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  – на приборе “Кристалл-4000” (детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Качественный состав жидких органических реагентов определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборах “Agilent MSD 6973” (колонка HP-5MS) и “DelsiNermag Automass-150” (колонка CPSil-5) с EI равной 70 эВ. Количественное содержание жидких реагентов определяли методом газо-жидкостной хроматографии на приборе “Varian 3600” (колонка Хромтэк SE-30,  $0.25 \times 250 \text{ см}$ ,  $\text{Df} = 0.3 \text{ мм}$ ,  $50^\circ\text{C}$  (5 мин), 10 град/мин,  $280^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{инж}} = 250^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{инж}} = 1 \text{ бар}$ , деление потока 1/200, ПВД, внутренний стандарт – *n*-октан).

Весовое содержание металлов в катализаторах определяли с помощью атомной абсорбционной спектрометрии на приборе “ThermoICE 3000” [17]. Относительная погрешность измерения содержания металлов этим методом не превышает 1%. Дифрактограммы катализаторов получали методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе RigakuD/MAX2500 с использованием  $\text{CuK}\alpha$  источника. Микрофотографии катализаторов получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR с разрешающей способностью 0.1 нм. Перед исследованием 0.1 г образца помещали в 30 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и обрабатывали ультразвуком в течение 300 с. Каплю полученной смеси помещали на стандартную сетку ПЭМ, покрытую углеродом, сушили 1 ч, помещали в микроскоп и проводили исследование. Размер частицы определяли как максимальный линейный размер. Средний размер частиц определяли путем статистической обработки данных по 250–300 частицам. Определение химического состава частиц проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED- 2300.

**Таблица 1.** Конверсия этанола и селективность по целевым продуктам, полученным в ходе превращения этанола в присутствии моно- и биметаллических катализаторов. Данные получены в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние этанола (Парциальное давление этанола в реакторе 100–120 атм)

Катализатор	Время, ч	T, °C	Конверсия этанола, %	Селективность, %	
				бутанол-1	гексанол-1
Au–Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	245	4.6	57.9	3
Au–Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	275	33.4	74.4	17.8
Au–Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	295	35.1	57.2	6.4
Au–Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	5	275	15.1	25.3	7.2
Au–Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **	50	275	32.9	75.1	17.5
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	275	11.5	0.2	0
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	275	30	15.9	0.5

\* Данные получены для газообразного этанола (парциальное давление этанола в реакторе 50–60 атм). \*\* Данные получены в ходе десяти последовательных каталитических циклов по 5 ч каждый.

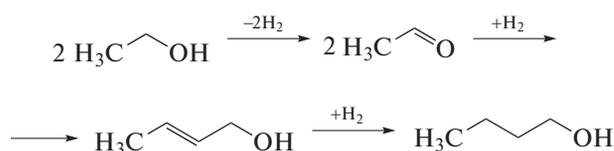
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Закономерности каталитического действия Au–Cu, Au и Cu катализаторов.** В сверхкритическом состоянии этанол (парциальное давление 120 атм) при 275°C в присутствии Au–Cu-катализатора превращается в бутанол-1 и гексанол-1 с селективностями, в 2–3 раза превышающими достигнутые при конверсии газообразного этанола (табл. 1). Следует также отметить, что выход продуктов на Au–Cu-катализаторе настоящей работы на порядок выше выхода целевых спиртов, в присутствии других гетерогенных катализаторов, исследования на которых опубликованы в работах [20–22].

Из табл. 1 видно, что конверсия этанола и селективность образования спиртов на Au–Cu-катализаторе существенным образом зависят от температуры. Максимальные значения селективности по бутанолу-1 (74.4%) и гексанолу-1 (17.8%) достигаются при 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 по бутанолу-1 и гексанолу-1 снижается на 17.2 и 11.4%, соответственно. Анализ продуктов превращения этанола (табл. 2) показывает, что снижение селективности при 295°C обусловлено, в первую очередь, развитием как внутримолекулярной, так и внешнемoleкулярной реакций дегидратации спирта, приводящих к увеличению выходов олефинов и простых эфиров (главным образом, диэтилового).

Понижение же температуры с 275 до 245°C приводит к резкому уменьшению конверсии этанола и селективности по бутанолу-1 и гексанолу-1 на 16.5 и 14.8% соответственно (табл. 1). Важно отметить, что при 245°C в продуктах обнаруживается достаточное количество предполагаемых промежуточных соединений образования бутанола-1 (схема 1), таких как ацетальдегид и 2-бутен-1-ол (табл. 2). Их накоп-

ление в реакционной смеси свидетельствует о быстром протекании первых двух стадий, приведенных на схеме 1 и вероятном лимитировании скорости всего процесса стадией гидрирования 2-бутен-1-ола:



**Схема 1.** Образование бутанола-1 из этанола [1–3].

В течение 10 последовательных экспериментов по 5 ч каждый Au–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-система сохраняет свою активность и селективность (табл. 1). Высокая стабильность работы катализатора, вероятно, связана с устойчивостью Au–Cu-частиц к спеканию. На это, в частности, указывает малый размер частиц, сохраняющийся в Au–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с его монометаллическим аналогом Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. структурные особенности катализаторов).

На рис. 1 представлена динамика изменения объема расходуемого этанола и образующегося в реакторе бутанола-1. Из рис. 1 видно, что этанол расходуется в ходе всего эксперимента, однако, его объем достаточен для поддержания сверхкритического состояния, т.е. на протяжении времени эксперимента этанол действительно находится в состоянии флюида. Необходимо отметить, что начальное парциальное давление этанола эквивалентно общему давлению в системе и составляет 100 атм, а в ходе эксперимента общее давление увеличивается на 10–20 атм.

Кинетические исследования превращения этанола на Au–Cu-катализаторе показали, что реакция удовлетворительно описывается уравнением первого порядка. Обработка данных в координатах Аррениуса ( $\ln(X) - 1/T$ ) в интервале от 245

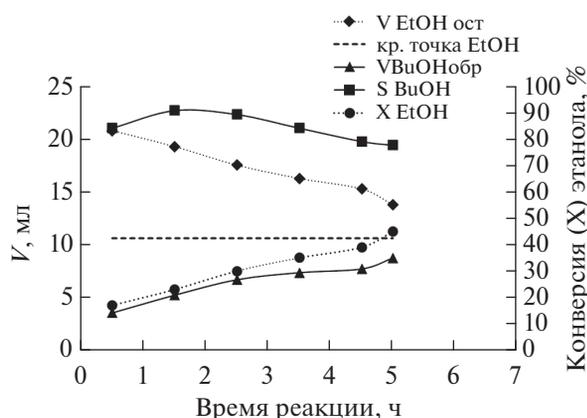
**Таблица 2.** Качественный и количественный состав продуктов превращения этанола на Au–Cu-катализаторе в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние этанола (парциальное давление этанола в реакторе 100–120 атм).

Температура, °С	245	275	295
Конверсия этанола, %	4.6	33.4	35.1
Вещество	Селективность образования продуктов, %		
Ацетальдегид	3	0	0
Бутен	4	0	5
<i>n</i> -Бутан	1	0	1
Диэтиловый эфир	5	1	16
Бутанон-2	0	0	1
Бутанол-2	0	0	1
Этилацетат	5	0	2
Олефины C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (x = 6+)	0	0	1
Бутанол-1	58	74	57
2-Бутен-1-ол	17	0	0
Этилбутиловый эфир	0	0	3
2-Этилбутанол-1	0	2	2
Гексанол-1	3	18	6
Этилгексиловый эфир	0	1	0
Этиловый эфир капроновой кислоты	2	1	1
Прочее	3	1	4
Σ	100	100	100

до 280°C показала, что кажущаяся энергия активации превращения этанола в сверхкритических условиях равна 72 кДж/моль, а при газообразном состоянии этанола – 13 кДж/моль. Полученные величины дают основания полагать, что одной из причин повышения конверсии этанола в условиях его сверхкритического состояния является сни-

жение диффузионных затруднений. Согласно данным работ [23, 24], еще одной причиной роста конверсии этанола может быть увеличение поляризации O–H-связей и уменьшение количества водородных связей в сверхкритическом этаноле, что благоприятствует его адсорбции и активации спирта на активных центрах катализатора.

Сравнение конверсий и селективностей монометаллических аналогов Au–Cu-катализатора в превращении этанола, находящегося в сверхкритическом состоянии, приведены в табл. 1. Видно, что при 275°C в присутствии Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора основным продуктом превращения этанола является диэтиловый эфир. Конверсии этанола и селективность по целевым спиртам составляет 11.5 и 0.2% соответственно (табл. 1). В присутствии Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора конверсия этанола равна 30%, селективность по бутанолу-1 и гексанолу-1 составляет 15.9 и 0.5%, соответственно (табл. 1). Таким образом, биметаллический катализатор является значительно более активным и селективным в превращении этанола в линейные α-спирты. Для установления вероятных причин различного поведения Au–Cu-, Au- и Cu-систем были проведены исследования структурных особенностей моно- и биметаллического катализаторов методами РФА, РФЭС и ПЭМ. Результаты приведены ниже.



**Рис. 1.** Динамика изменения объемов этанола и бутанола-1 в ходе реакции (T = 275°C, начальное парциальное давление этанола 100 атм). V<sub>кр\*</sub> – объем этанола в реакторе, необходимый для обеспечения давления этанола выше критического (63 атм).

**Структурные особенности Au–Cu-, Au- и Cu-катализаторов.** Дифрактограммы Au–Cu-, Au- и Cu-катализаторов приведены на рис. 2, (a–b). Из рис. 2, a видно, что на дифрактограмме Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют рефлексы при  $2\theta = 32.5, 37.6, 39.5, 46.0, 61.1, 66.8^\circ$ , которые относятся к отражению от граней (220), (311), (222), (400), (511), (440)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17]. Отсутствие на дифрактограмме Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рефлексов от медь-содержащих фаз, вероятнее всего, обусловлено низкой концентрацией меди. На дифрактограмме Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2, b) помимо рефлексов от Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 [19]. В сравнении с Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2, b) дифракционные пики золота в Au–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2, c) уширены, что указывает на более высокую дисперсность Au-содержащей фазы в Au–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В работах [25, 26] описаны примеры формирования на поверхности Au–Cu-, Au–Ni- и Pd–Se-катализаторов новых фаз, состоящих из биметаллических сплавов. Авторы этих исследований отмечают, что образование сплавов сопровождается появлением новых рефлексов или сдвигом рефлексов от нанесенных фаз благородных металлов в сторону больших углов по шкале  $2\theta$ . Данные РФА настоящей работы указывают на отсутствие новых рефлексов или сдвигов рефлексов от Au на дифрактограммах образца Au–Cu, что позволяет с высокой долей вероятности исключить образование сплавов с неограниченной растворимостью или интерметаллических соединений с регулярной структурой.

Электронное состояние металлов в Au-, Cu- и Au–Cu-катализаторах изучено нами ранее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, результаты приведены в [17]. Установлено, что медь на поверхности Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствует в форме CuO (80 ат. %) и Cu<sub>2</sub>O (20 ат. %). Золото в Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится в виде Au<sup>0</sup> (100 ат. %). Энергия связывания электронов Au 4f<sub>7/2</sub> в РФЭ-спектре Au–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 84.4 эВ [17]. Этот результат указывает на тот факт, что наряду с изначально нуль-валентным золотом в Au–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формируются катионы Au(+n),  $0 < n < 1$ . Содержание Au(+n) невелико и составляет порядка 10–20 ат. %. Анализ РФЭ-спектров Cu2p [17] позволил сделать вывод о том, что в Au–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшается доля поверхностного оксида CuO и растет доля Cu<sub>2</sub>O. 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 Cu<sub>2</sub>O, а выделяющийся кислород связывается с Au(+n) с образованием AuOy. Такая модель согласуется со структурными

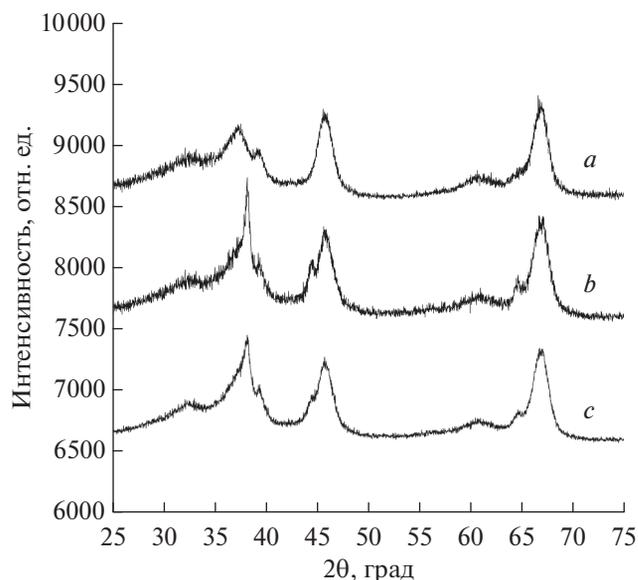
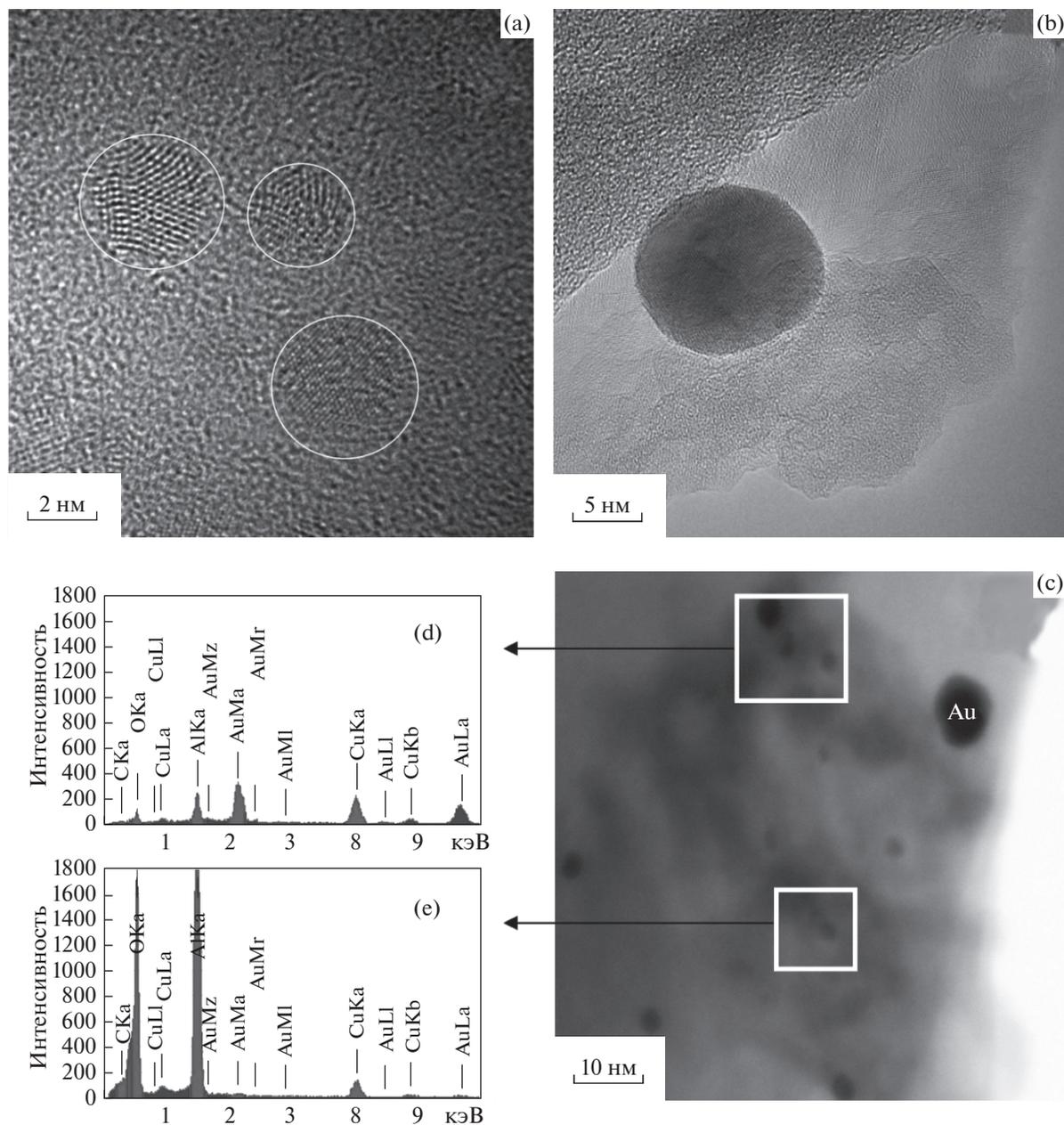


Рис. 2. Дифрактограммы: a – Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b – Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c – Au–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

данными по Au–Cu катализаторам, приводимым в работах [27, 28].

Типичные микрофотографии ПЭМ моно- и биметаллических катализаторов приведены на рис. 3a–d. Из рис. 3a видно, что на поверхности образца Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют области упорядоченных атомов, относящиеся по данным ЭДА к Cu-содержащим частицам со средним размером  $3 \pm 1$  нм. Малый размер нанесенных частиц в Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, установленный с помощью ПЭМ, согласуется с рентгеноаморфностью фаз меди в Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, установленный с помощью РФА (рис. 2a). На поверхности Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют области упорядоченных атомов, относящиеся по данным ЭДА к частицам золота, со средним размером  $10 \pm 2$  нм (рис. 3b). Формирование в Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относительно крупных частиц золота обусловлено слабым взаимодействием металл-носитель, которое приводит к спеканию частиц благородных металлов на стадии прокаливания предшественника катализатора [19].

По сравнению с Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> средний размер частиц в Au–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сдвинут в сторону меньших размеров и равен 5 нм (рис. 3c). Сдвиг среднего размера частиц в Au–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> указывает на тот факт, что оксиды меди способствуют стабилизации на поверхности носителя малых частиц Au. Пример идентификации химического состава частиц в Au–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе приведен на рис. 3c, d, e. ПЭМ-ЭДА анализ выборки из 180 частиц, расположенных как в скоплениях частиц, так и находящихся на значительном удалении друг от друга, показал, что около 20% частиц в



**Рис. 3.** Типичные микрофотографии ПЭМ: (а) – Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (б) – Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (с) – Au-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Спектры ЭДА (d) и (e) локаций, отмеченных на (с). Видно, что локации содержат либо биметаллическую композицию, либо частицы индивидуальных металлов.

Au–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> состоит из индивидуальных частиц Au размером 12 нм и частиц оксидов Cu размером 3 нм, в то время как оставшиеся 80% представляют собой биметаллические композиции, состоящие из частиц оксидов меди (3 нм) и малых частиц золота (5 нм).

**Причины различного поведения Au-Cu, Au и Cu катализатора.** Из данных ПЭМ следует, что активная фаза в Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлена частицами размером 3 и 10 нм соответственно. Известно, что теплота адсорбции этанола на по-

верхности Cu выше в сравнении с Au [29]. Также известно, что теплота адсорбции спирта резко возрастает с уменьшением размера частиц от 4 до 1 нм [26]. Следовательно, есть основания полагать, что число молекул спиртов, прочно связанных с поверхностью катализатора, должно быть выше в Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и меньше в Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом должна наблюдаться дезактивация заблокированных спиртом активных центров и снижение конверсии этанола. Сравнение данных катализа и морфологии активных частиц согласуется с этой

гипотезой: при прочих равных условиях тестирования конверсия этанола на  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 30% против 11.5% на  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Большой размер частиц в  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в сравнении с  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  хорошо объясняет высокую селективность образования бутанола-1 и гексанола-1. Очевидно, что высокая скорость роста углеводородного скелета продуктов должна наблюдаться при координации двух молекул этанола на двух свободных и близкорасположенных активных центрах (схема 1), число которых в 10 нм частицах Au должно быть больше.

Рост конверсии этанола на  $\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в сравнении с наиболее активным аналогом  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  обусловлен на наш взгляд двумя факторами. Во-первых, контакт оксида меди и золота приводит к росту дисперсности кластеров золота с 10 до 5 нм, поэтому при равных содержаниях золота удельная поверхность золота должна быть выше в  $\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом дисперсность золота в образце  $\text{Au}-\text{Cu}$  видимо еще не становится настолько высокой, чтобы вклад механизма ингибирования катализатора сильно связанными с поверхностью металла молекулами углеводородов оказывал лимитирующее действие на процесс в целом.

Определенный вклад в высокую активность  $\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  может вносить формирование в  $\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  новых центров  $\text{Au}(+n)$ ,  $0 < n < 1$ . Из схемы 1 видно, что рост углеводородного скелета целевых спиртов проходит через стадии дегидрирования-гидрирования. Известно, что эти процессы на металлсодержащих катализаторах сопровождаются изменением степени окисления с  $\text{M}(n)$  на  $\text{M}(n+2)$  [30]. Для  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  изменения степеней окисления металла можно представить циклом  $\text{Au}(0) \rightarrow \text{Au}(+2) \rightarrow \text{Au}(0)$ , который включает нехарактерную для золота степень окисления (+2). Поэтому процессы дегидрирования-гидрирования углеводородов на нуль-валентных кластерах Au в  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  должны протекать с относительно низкой скоростью. Действительно, из данных [30] следует, что нуль-валентное золото проявляет низкую активность в реакции гидрирования. В том случае, когда на поверхности частиц золота формируются отдельные атомы в степени окисления, близкой к (+1), становится возможен быстрый цикл, состоящий из характерных для золота степеней окисления  $\text{Au}(+1) \rightarrow \text{Au}(+3) \rightarrow \text{Au}(+1)$ . При этом, как следует из данных [19, 31], наличие катионного золота приводит к росту активности золотых катализаторов в гидрировании ацетилена и в изомеризации алилбензола, протекающей через цикл дегидрирования-гидрирования. Следовательно есть основания полагать, что процессы дегидрирования-гидрирования углеводородов (а значит и образование высокомолекулярных спиртов по схеме 1) на катионах золота в  $\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  могут так

же протекать с высокой скоростью. Конечно стоит учитывать, что в сфере реакции присутствует водород и процесс проводится нами при относительно высокой температуре, поэтому логично было бы ожидать восстановления катионов Au до  $\text{Au}^0$  и последующего снижения конверсии до уровня, достигаемого на  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако, данные по стабильности  $\text{Au}-\text{Cu}$ -катализатора свидетельствуют об обратном – выход продукта не меняется в течение по крайней мере первых 10 циклов.

Рост селективности образования бутанола-1 и гексанола-1 на  $\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в сравнении с наиболее селективным аналогом  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  на наш взгляд можно объяснить изменением морфологии активного центра катализатора. Из рис. 3 также видно, что в биметаллическом катализаторе образуются протяженные скопления из кластеров  $\text{Au}_n-\text{Cu}_n-\text{Au}_n-\text{Cu}_n$ . Очевидно, такие скопления благоприятствуют близкой координации сразу нескольких молекул этанола, а, следовательно, облегчается рост более протяженного углеводородного скелета спиртов. В пользу этой гипотезы свидетельствует и тот факт, что среди всех испытанных образцов только в присутствии  $\text{Au}-\text{Cu}$ -катализатора наблюдается образование следовых количеств высокомолекулярного спирта (октанола-1).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что  $\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композит является эффективным катализатором превращения этанола, находящегося в сверхкритическом состоянии, в линейные альфа-спирты. Установлено, что в  $\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе формируются наноразмерные биметаллические активные компоненты, в которых увеличивается концентрация ионов  $\text{Au}^{+n}$  ( $0 < n < 1$ ) и  $\text{Cu}^{+1}$  по сравнению с монометаллическими катализаторами-аналогами ( $\text{Au}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Контакт золота и меди на  $\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе также приводит к резким изменениям морфологии нанесенных частиц: средний размер частиц уменьшается; формируются скопления из кластеров  $\text{Au}_n-\text{Cu}_n-\text{Au}_n-\text{Cu}_n$ . Эти изменения приводят к заметному росту активности и селективности в образовании бутанола-1 и гексанола-1 из этанола в сверхкритических условиях на  $\text{Au}-\text{Cu}$ -катализаторе. При этом условие сверхкритики этанола, вероятно, обеспечивает наиболее благоприятные условия для протекания реакции: образующиеся в условиях эксперимента продукты превращения этанола переходят в газообразное состояние, облегчая доступ флюидов этанола к активным центрам поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-13-00574) с использованием оборудования, приобретенного в соответствии с Программой развития Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова. Нико-

лаев С.А. выражает благодарность РФФИ (грант № 16-03-00073) за поддержку в синтезе и анализе структуры катализаторов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biomass Conversion. The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science. Baskar C., Baskar S., Dhillon R.S. (Eds): Springer-Verlag. Berlin, 2012. e-book. doi 10.1007/978-3-642-28418-2.465p.10.1007/978-3-642-28418-2
2. Naik S.N., Goud V.V., Rout P.K., Dalai A.K. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010. V. 14. P. 578.
3. Sun J., Wang Y. // ACS Catalysis. 2014. V. 4. P. 1078.
4. Angelici C., Weckhuysen B.M., Buijninx P.C. // Chem. SusChem. 2013. V. 6. № 9. P. 1595.
5. Demirbas A. Biofuels. Securing the Planet's Future Energy Needs: Springer-Verlag. L. 2009. e-book. doi 10.1007/978-1-84882-011-1. 336p.10.1007/978-1-84882-011-1
6. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. // J. Catal. 1989. V. 115. P. 301.
7. Николаев С.А., Пермяков Н.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Ланин С.Н. // Кинетика и Катализ. 2010. Т. 51. № 2. С. 305. [Kinetics and Catalysis. 2010. V. 51. № 2. P. 288.]
8. Николаев С.А., Кротова И.Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 442. [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 6. P. 394.]
9. Смирнов В.В., Николаев С.А., Тюрина Л.А., Васильков А.Ю. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 4. С. 316. [Petrol. Chemistry. 2006. V. 46. № 4. P. 289.]
10. Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю., Николаев С.А., Муравьева Г.П., Тюрина Л.А., Власенко Е.В. // Известия АН. Серия Химическая. 2005. Т. 54. № 10. С. 2215. [Rus. Chem. I Bulletin. 2005. V. 54. № 10. P. 2286.]
11. Keane M.A., Gómez-Quero S., Cárdenas-Lizana F. // ChemCatChem. 2009. V. 1. P. 270.
12. Nutt M.O., Heck K.N., Alvarez P., Wong M.S. // Applied Catalysis B. 2006. V. 69. P. 115.
13. Николаев С.А., Васильков А.Ю., Смирнов В.В., Тюрина Л.А. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 915 [Kinetics and Catalysis. 2005. V. 46. № 6. P. 867.]
14. Ланин С.Н., Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Смирнов В.В., Николаев С.А., Ланина К.С., Васильков А.Ю., Фам Тиен Зунг, Белецкая А.В. // Журн. Физ. Химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2330 [Rus. J. of Phys. Chemistry A. 2010. V. 84. № 12. P. 2133.]
15. Pojanavaraphan C., Luengnarumitchai A., Gulari E. // Applied Catalysis A. 2013. V. 456. P. 135.
16. He R., Wang Y.-C., Wang X., Wang Z., Liu G., Zhou W., Wen L., Li Q., Wang X., Chen X., Zeng J., Hou J.G. // Nature Communications. 2014. V. 5. doi 10.1038/ncomms5327
17. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Krotova I.N., Shilina M.I., Chistyakov A.V., Kriventsov V.V. // Applied Catalysis B. 2015. V. 168–169. P. 303.
18. Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chudakova M.V., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Tsodikov M.V. // J. of Catalysis. 2013. V. 297. P. 296.
19. Nikolaev S.A., Pichugina D.A., Mukhamedzyanova D.F. // Gold Bulletin. 2012. V. 45. № 4. P. 221.
20. Riittonen T., Toukoniitty E., Madhani D.K., Leino A.-R., Kordas K., Szabo M., Sapi A., Arve K., Wärnä J., Mikola J.-P. // Catalysts. 2012. V. 2. № 1. P. 68.
21. Ogo S., Onda A., Iwasa Y., Hara K., Fukuoka A., Yanagisawa K. // J. of Catalysis. 2012. V. 296. P. 24.
22. Tsuchida T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2006. V. 45. № 25. P. 8634.
23. Yang J., Zhang Y., Yu Y.-X., Li Y.-G. // J. of Supercritical Fluids. 2005. V. 36. P. 145.
24. Dellis D., Chalaris M., Samios J. // J. of Physical Chemistry B. 2005. V. 109. № 39. P. 18575.
25. Liu X., Wang A., Wang X., Mou C.-Y., Zhang T. // Chemical Communications. 2008. P. 3187.
26. Jiang H.-L., Xu Q. // J. of Materials Chemistry. 2011. V. 21. P. 13705.
27. Duh F.-C., Lee D.-S., Chen Y.-W. // Modern Research in Catalysis. 2013. V. 2. P. 1.
28. White B., Yin M., Hall A., Le D., Stolbov S., Rahman T., Turro N., O'Brien S. // Nano Letters. 2006. V. 6. P. 2095.
29. Tereshchuk P., Juarez L. F. Da Silva // J. of Physical Chemistry C. 2012. V. 116. P. 24695.
30. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Успехи Химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248 [Rus. Chem. Reviews. 2009. V. 78. № 3. P. 231.]
31. Пичугина Д.А., Николаев С.А., Мухамедзянова Д.Ф., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. // Журн. Физ. Химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 724 [Rus. J. of Phys. Chemistry A. 2011. V. 85. № 4. P. 646.]