

УДК 544.478.13+544.478.32:544.478.41

## Структурно-функциональный дизайн катализаторов окислительно-восстановительных процессов с участием спиртов и углеводов

С. Н. Орлик

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua

*Обобщены результаты структурно-функционального дизайна нанокompозитных катализаторов для процессов селективного восстановления оксидов азота, окислительной конверсии алканов  $C_1$ — $C_4$ , получения бутадиена из этанола. Показана роль компонентов каталитических композиций и модифицирующих добавок в проявлении окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств поверхности, их оптимизации для достижения высокой селективности и производительности катализаторов.*

**Ключевые слова:** бифункциональные катализаторы, модифицирование, оксиды азота,  $C_1$ — $C_4$ -алканы, окислительный риформинг, этанол, 1,3-бутадиен.

Создание новых и усовершенствование существующих катализаторов для процессов продуцирующего катализа и защиты окружающей среды базируется на результатах фундаментальных исследований кинетики, механизма и природы активных центров. При создании катализаторов нового поколения это означает переход от полуэмпирических подходов к целенаправленному конструированию пространственно-организованных структур с заданными функциональными свойствами.

Достижение высокой производительности, селективности, термической устойчивости пористой структуры, устойчивости к действию каталитических ядов обеспечивается переходом от традиционных массивных (гранулированных) катализаторов к структурированным путем формирования каталитического слоя на поверхности носителей оптимальной конструкционной формы.

В роли структурного фактора рассматривается фазовый состав активных компонентов (модифицирующих добавок, промоторов) и носителей, а также макроструктура композитных катализаторов в целом (матрицы сотовой структуры). Наиболее активные катализаторы сложных (многостадийных) процессов характеризуются оптимальным сочетанием функциональных центров поверхности, в частности окислительно-восстановительных и кислотно-основных, т. е. являются бифункциональными.

В настоящей работе обобщены результаты применения принципов структурно-функционального дизайна для создания катализаторов нового поколения для процессов селективного восстановления оксидов азота, композиций сложного состава для процессов

окислительной конверсии легких алканов (метана и  $C_2$ — $C_4$ -гомологов), бифункциональных катализаторов многостадийных процессов получения 1,3-бутадиена из этанола, полученные в отделе каталитических окислительно-восстановительных процессов Института физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины (в 2010-е гг.).

### Дизайн серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов селективного восстановления оксидов азота $NO_x$ органическими соединениями

Обезвреживание оксидов азота ( $NO_x$ ) в обогащенных кислородом газовых выбросах промышленных предприятий и автомобильных двигателей, работающих в режиме «обедненной» топливной смеси, является одной из важных задач экологического катализа. Результаты обширных исследований процесса селективного каталитического восстановления (СКВ)  $NO_x$  с участием различных органических восстановителей и каталитических систем обобщены в ряде обзоров [1—5]; серебряно-оксидноалюминиевые композиции характеризуются высокой активностью и селективностью восстановления до молекулярного азота. Применение принципов структурно-функционального дизайна при разработке серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов селективного восстановления оксидов азота  $C_2, C_4$ -оксигенатами и  $C_3, C_8$ -углеводородами на основании изучения роли компонентов каталитических композиций в проявлении бифункциональных свойств поверхности (редокс и кислотно-основных), обеспечивающих СКВ-активность катализаторов, отражено в обзоре [6].

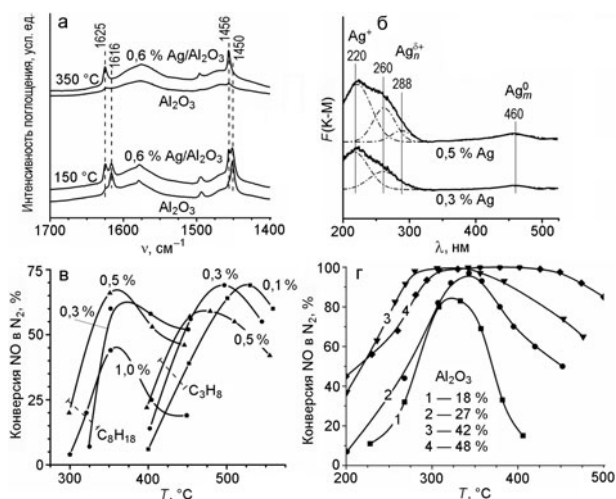


Рис. 1. ИК-спектры адсорбированного пиридина на поверхности образца  $0,6\% \text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  после термовакуумирования (а); спектры диффузного отражения (ЭСДО) образца  $\text{Ag}/48\% \text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$  (б); температурные зависимости конверсии  $\text{NO}$  в процессе СКВ пропаном и октаном на катализаторах  $\text{Ag}/46\% \text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$  (в) и этанолом на  $0,3\% \text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$  (г). Состав PC (% об.):  $0,05\text{NO} + 0,2\text{HC}_1 + 10,0(5,0)\text{O}_2$  в He (+  $2,0 \text{H}_2\text{O}$ ),  $48000 \text{ч}^{-1}$  (в),  $15000 \text{ч}^{-1}$  (г).

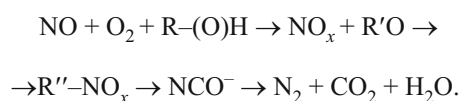
Установлено, что роль серебра заключается в формировании окислительно-восстановительных и кислотных центров Льюиса, на которых происходит активация реагентов [7]. Методом ИК-спектроскопии с адсорбцией пиридина и монооксида углерода показано, что серебро увеличивает общее содержание и повышает силу кислотных центров Льюиса на поверхности  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (рис. 1, а). Активность катализаторов  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при восстановлении  $\text{NO}$  в избытке кислорода определяется содержанием серебра на поверхности в виде катионов  $\text{Ag}^+$  и нанокластеров  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  ( $n \leq 8$ ) (рис. 1, б), тогда как на наночастицах серебра ( $\text{Ag}^0$ ) преимущественно протекает глубокое окисление органического восстановителя кислородом до  $\text{CO}_x$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Наиболее высокие показатели активности катализаторов  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  достигаются при поверхностной концентрации серебра до  $0,22 \text{мг}/\text{м}^2$  [8].

Обнаружена экстремальная зависимость каталитической активности  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$  от содержания серебра в процессе СКВ  $\text{NO}$  органическими соединениями. Оптимальное содержание серебра в катализаторах  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$  увеличивается с возрастанием длины углеродной цепи молекулы восстановителя (от  $0,3\%$  мас.  $\text{Ag}$  при восстановлении этанолом и пропаном до  $0,5\%$  мас.  $\text{Ag}$  в случае бутанола и октана) (рис. 1, в).

Увеличение содержания оксида алюминия до  $45\text{—}50\%$  мас. в составе катализаторов  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$  приводит к повышению их активности, что

проявляется в снижении температуры достижения  $95\text{—}100\%$  конверсии  $\text{NO}$  (рис. 1, г). С учетом того что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  индивидуально проявляет СКВ-активность, повышение активности серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов на структурированных носителях может быть обусловлено увеличением общего количества кислотных центров Льюиса, ответственных за активацию реагентов в СКВ-процессе.

На основе анализа возможных механизмов СКВ  $\text{NO}_x$  органическими соединениями (оксигенаты, углеводороды,  $\text{R}-(\text{O})\text{H}$ ) [9] и природы активных центров катализаторов  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  схематически процесс можно представить как последовательность превращений:



Адсорбция  $\text{NO}$  происходит на кислотных центрах Льюиса поверхности оксида алюминия с образованием адсорбированных моно-, бидентатно связанных и мостиковых нитратных аддуктов. Активация восстановителя происходит на кислотных центрах, включающих серебро, с образованием енолов и альдегидов. Ключевыми интермедиатами являются изоцианаты.

С применением разработанного метода равномерного покрытия матрицы сотовой структуры слоем мезопористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (смесь  $\gamma$ - и  $\eta$ -модификации) приготовлены структурированные катализаторы  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$  с более низким (в  $2\text{—}3$  раза) по сравнению с массивными контактами содержанием серебра, которые характеризуются высокой СКВ-активностью [10]. Конверсия  $\text{NO}$   $95\text{—}100\%$  с селективностью восстановления до молекулярного азота  $\geq 98\%$  достигается при температурах  $300\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$  в реакционных смесях, близких по составу к реальным выхлопным газам.

#### Сложные металлооксидные композиции для процессов окислительной конверсии легких ( $\text{C}_1\text{—}\text{C}_4$ ) алканов

Исследование сложных оксидных наноконкомпозитов (высокодисперсные нанесенные алюмо-марганцевые и кобальт-циркониевые; массивные и нанесенные наноразмерные ферриты структуры шпинели) с применением комплекса физико-химических методов (рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, термопрограммированного восстановления водородом и термодесорбции аммиака) показало, что структурно-размерные факторы обуславливают различие их каталитических свойств (активность, термостабильность) в реакции глубокого окисления метана. Активность нанесенных ферритных и кобальт-циркониевых катализаторов опреде-

ляется прочностью связи кислород — катализатор и кислотными свойствами их поверхности [11].

Активность и стабильность работы катализаторов глубокого окисления метана, содержащих оксиды 3d-металлов (Mn, Co), модифицирующие добавки оксидов редкоземельных (La) и щелочноземельных (Ba, Sr) элементов в пористых матрицах вторичных носителей ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , их бинарной композиции), сформированных на поверхности блоков сотовой структуры из кордиерита (к) и каолино-аэросила (ка), зависит от способа приготовления. Нанесение каталитического покрытия и вторичного носителя последовательной пропиткой блочной матрицы в неравновесных условиях обеспечивает достаточную адгезию алюмо- и цирконий-марганцевых композиций к материалу блока и в результате отсутствие уноса активных компонентов в процессе эксплуатации катализаторов [12]. Разработанные катализаторы характеризуются высокой активностью (80—100 % конверсия метана в  $\text{CO}_2$  достигается при температурах 650—750 °С) (рис. 2, а) и могут быть использованы в системах каталитической очистки газов от примесей углеводородов (метана и гомологов  $\text{C}_2$ — $\text{C}_4$ ) и для сжигания углеводородного топлива в промышленных и бытовых каталитических теплогенераторах [13].

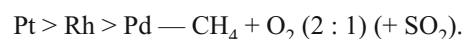
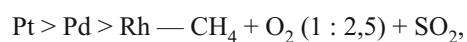
Никельсодержащие композиты на основе кислородпроводящего электролита — диоксида циркония, стабилизированного иттрием и скандием (YSZ, ScSZ) в кубической модификации, являются активными анодами ТОТЭ [14]. Каталитические свойства анодных материалов, их устойчивость к зауглероживанию и действию серосодержащих соединений ( $\text{H}_2\text{S}$ , меркаптаны) — основные факторы, влияющие на эффективность работы ТОТЭ прямого превращения углеводородного топлива [15]. При электрохимическом окислении углеводородного топлива в анодном пространстве образуются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ , и поэтому электрохимическое окисление природного газа наиболее полно моделируется интегрированным гетерогенно-каталитическим процессом — окси-углекислотно-паровой конверсией метана (три-риформинг):  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ . При тестировании прототипов анодных материалов используют более простые реакции окислительной конверсии метана — парциальное и глубокое окисление, паровая и углекислотная конверсия до синтез-газа.

Представления об особенностях структурно-чувствительной реакции глубокого окисления метана применены при исследовании процессов окислительного риформинга компонентов природного газа (метан, бутан) на прототипах анодных материалов.

Композиты на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония и оксидов переходных металлов (Cu, Co, Ni) проявляют высокую активность и

термическую устойчивость (до 1000 °С) в реакциях гетерогенно-каталитического окисления метана (глубокого и парциального): 75—99 % конверсия метана достигается в температурном интервале 600—800 °С, характерном для работы среднетемпературных ТОТЭ. Активность катализаторов в глубоком окислении метана коррелирует с количеством и подвижностью реакционноспособного кислорода в них. Более высокая активность бинарного композита на основе оксидов кобальта и меди может быть обусловлена образованием шпинели переменного состава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ , более активной и стабильной в условиях окислительного процесса по сравнению с индивидуальными оксидами.

Положительное влияние промотирования оксидных композитов  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CeO}_2/\text{YSZ}$  ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ce}/\text{YSZ}$ ) металлами платиновой группы (МПП: Pt, Pd, Rh) зависит от реакционной среды (стехиометрия парциального или глубокого окисления метана, присутствие диоксида серы) и изменяется в соответствии со следующими рядами:



МПП (0,1 % мас.) повышают активность Cu-Ni-оксидного композита в реакции глубокого окисления метана (рис. 2, б). Более высокая активность допированного палладием катализатора Pd-Ni,Cu,Ce/YSZ в глубоком окислении метана связана с большим количеством и подвижностью реакционноспособного кислорода в соответствии с данными термопрограммированного восстановления водородом. Повышение сероустойчивости композитов при введении МПП объясняется, по нашему мнению, возможным образованием лабильных адсорбционных комплексов  $[\text{МПП} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_x]$ , в которых экранированный кислород сохраняет способность окислять метан, хотя менее реакционноспособен по сравнению с поверхностным кислородом  $[\text{МПП} \cdot \text{O}]$  в отсутствие диоксида серы в реакционной среде. Более высокая сероустойчивость платиносодержащего катализатора может быть обусловлена значительно большей активностью платины среди исследованных МПП в реакции окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  [16].

Выяснение влияния состава Ni-содержащих композитов на основе стабилизированного скандием и церием диоксида циркония (ScCeSZ) на их активность и устойчивость к зауглероживанию в процессе паровой конверсии бутана показало, что содержание никеля 10—20 % мас. обеспечивает высокую активность при температурах 600—800 °С; допирование

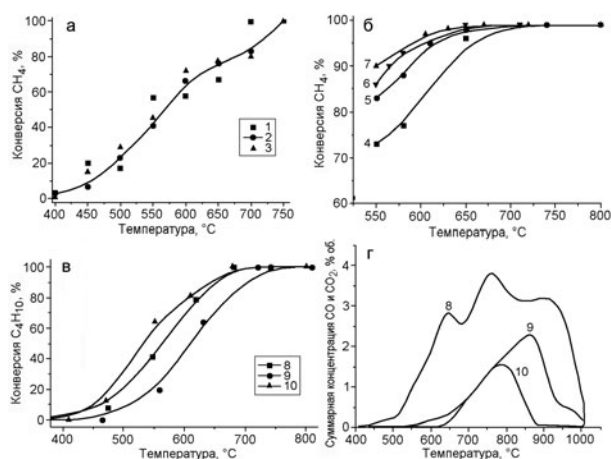
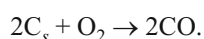
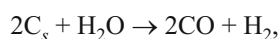


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии метана (*a*, *b*) и бутана (*c*) в процессах окислительного риформинга на катализаторах MnLaBaSr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ка (1), Mn/ZrO<sub>2</sub>/к (2), Co/ZrO<sub>2</sub>/ка (3) (1 % CH<sub>4</sub> в воздухе) (*a*), Ni,Cu,Ce/YSZ (I) (4), Rh-(I) (5), Pt-(I) (6), Pd-(I) (7) (4 % CH<sub>4</sub>, 10 % O<sub>2</sub>, He) (*b*) и Ni/10Sc1CeSZ (8), Ni,Cu/10Sc1CeSZ (9), Ni,Cu,Ce/10Sc1CeSZ (10) (1 % C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 8 % H<sub>2</sub>O, He) (*c*); *V* = 6000 ч<sup>-1</sup>; профили ТПОВ образцов катализаторов (*d*).

никелевого композита платиной (0,1 % мас.) приводит к снижению температур достижения 10—90 % конверсии бутана на 60—100 °С. Модифицирование диоксидом церия биметаллического никель-медного катализатора предотвращает образование Ni-Cu-сплава, повышает дисперсность нанесенных меди и никеля (согласно данным РФА), что увеличивает количество центров активации бутана (Ni, Cu), водяного пара (CeO<sub>2</sub>) и, следовательно, активность катализатора по сравнению с немодифицированным композитом (рис. 2, *b*). Согласно данным температурно-программированного окисления водяным паром (ТПОВ, после работы в паровой и паро-кислородной конверсии бутана при 800 °С в течение 8 ч) (рис. 2, *d*) присутствие Cu и CeO<sub>2</sub> в составе никелевых композитов увеличивает их устойчивость к зауглероживанию в реакциях паровой и паро-кислородной конверсии бутана [17]. Медь обладает меньшей каталитической активностью в реакции разложения углеводородов C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> ⇌ nC<sub>s</sub> + m/2H<sub>2</sub> (где C<sub>s</sub> — поверхностный углерод), за счет которой происходит отложение углерода на поверхности никельсодержащих катализаторов в процессах окислительной конверсии алканов [18]. Диоксид церия в составе катализатора способствует адсорбции и диссоциации водяного пара с последующим взаимодействием с поверхностным углеродом [19, 20]:



Наличие кислорода в реакционной смеси снижает температуру достижения полной конверсии бутана (на 140 °С) на Ni-Cu-комPOSITE, модифицированном CeO<sub>2</sub>, и уменьшает зауглероживание поверхности катализаторов.

Таким образом, модифицированные никелевые композиты на основе стабилизированного диоксида циркония продемонстрировали стабильную активность и устойчивость к зауглероживанию в течение повторных циклов работы в процессах глубокого и парциального окисления метана, паровой и паро-кислородной конверсии бутана при рабочих температурах (600—800 °С) ТПОВ прямого превращения углеводородного топлива.

### Структурированные катализаторы для получения водорода (синтез-газа) путем окислительного риформинга природного газа

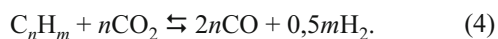
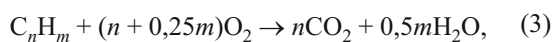
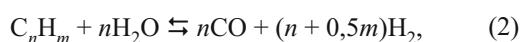
Процессы комбинированного риформинга природного газа (метана и его гомологов C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>) являются базовыми для синтеза экологически чистых топлив и химических продуктов; считаются перспективными для глубокой переработки природного газа, получения синтез-газа с регулируемым соотношением CO/H<sub>2</sub> с дальнейшим использованием для промышленного производства диметилового эфира, спиртов, компонентов моторного топлива. Преимущества сжиженных легких углеводородов (пропан-бутан, суммарное содержание в сжиженном нефтяном газе C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> составляет 95 %) при использовании в мобильных источниках энергии обусловлено факторами безопасности [21—23].

Легкие углеводороды (этан, пропан, бутан) характеризуются более низкими температурами конверсии по сравнению с метаном, с другой стороны, высокое соотношение C/H обостряет проблему зауглероживания. Комбинированный риформинг (сочетание эндотермической паровой конверсии и экзотермического парциального окисления) вызывает интерес также как способ окислительной конверсии алканов в условиях, близких к энергосберегающему автотермическому режиму [24, 25]. Поэтому исследования были направлены на определение условий реализации комбинированного паро-кислородного риформинга C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>-алканов в присутствии структурированных никель-алюмооксидных катализаторов (Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит), модифицированных оксидами редкоземельных элементов (ОРЗЭ) — CeO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [26]. Использование золь-гель технологии при формировании каталитически активного слоя Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 0,1—0,2 мм на поверхности керамических блочных матриц из кордиерита и применение модифицирующих добавок (оксидов редкоземельных металлов — La, Ce) обеспечило стабилизацию активного компонента катализатора (металлического



никеля) в нанодисперсном состоянии. За счет этого достигнуто увеличение производительности структурированных катализаторов на 1—2 порядка (по сравнению с гранулированным), сокращение расхода активных компонентов в 2—4 раза, уменьшение отложения углерода на поверхности катализатора в процессе работы.

Процессы окислительного риформинга углеводородного топлива ( $C_1$ — $C_4$ -алканы) включают реакции парциального окисления (1) и паровой конверсии (2), а при температурах выше 600 °С — глубокое окисление (3) и углекислотную конверсию алканов (4):



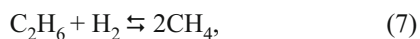
Кроме того, при значительном содержании водяного пара и средних температурах (350—650 °С) важным становится образование водорода по реакции водяного сдвига (5):



В условиях конверсии  $C_2$ — $C_4$ -алканов водяным паром никель одновременно катализирует крекинг, метанирование, гидрогенолиз и др. Среди продуктов парового риформинга  $C_2$ — $C_4$ -алканов присутствует метан, который может быть промежуточным продуктом реакции окисления  $C_2H_6$  либо продуктом побочных реакций метанирования CO (6) и гидрогенолиза этана (7) [27]:



$$\Delta H^0 = -206,2 \text{ кДж},$$



$$\Delta H^0 = -233,8 \text{ кДж}.$$

Образование метана снижает селективность процесса по водороду. При повышении температуры продуцирование  $CH_4$  уменьшается за счет смещения равновесия экзотермических реакций гидрогенолиза (7) и метанирования (6) в сторону исходных веществ, его (метана) дальнейшего превращения в  $CO_x$  и другие продукты. Углекислый газ образуется по реакции водяного сдвига (5), также экзотермической, поэтому при повышении температуры содержание  $CO_2$  снижается и выше 600 °С составляет около 1 %. Монооксид углерода окисляется до  $CO_2$  по реакции

водяного сдвига и превращается в  $CH_4$  по реакции метанирования (6), в результате чего содержание CO в диапазоне средних температур (350—500 °С) невелико. Селективность по CO не превышает 70 % при температурах выше 600 °С.

Модифицирование Ni- $Al_2O_3$ -катализатора ОРЗЭ ( $La_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) не влияет на характер зависимости конверсии  $C_2$ — $C_4$ -алканов и содержание продуктов от температуры, но приводит к снижению температуры достижения высокой конверсии алканов на 50—100 °С. Также при введении в состав катализатора  $La_2O_3$  снижается температура начала процесса на 20—50 °С, что связано с влиянием лантана на окислительно-восстановительные характеристики катализатора, в частности на способность к восстановлению оксида никеля. Присутствие  $CeO_2$  в составе катализатора, наоборот, обуславливает повышение температуры начала процесса до 435 °С и появление гистерезиса в температурной зависимости конверсии  $C_3H_8$  (которая характеризует активность катализатора). Гистерезис каталитической активности связан с изменением фазового состава катализатора — окисленного состояния на восстановленное при высоких температурах (>600 °С) и его поддержанием благодаря водороду, образующемуся в процессе конверсии (таблица).

Модифицирование структурированных никель-алюмооксидных катализаторов Ni- $Al_2O_3$ /кордиерит оксидами редкоземельных элементов ( $La_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) значительно повышает их стойкость к зауглероживанию, тем самым обеспечивая продление ресурса их работы без регенерации. Оксид церия обеспечивает протекание процесса паро-кислородной конверсии с минимальным вкладом реакции водяного сдвига и практически отсутствием углекислого газа в продуктах реакции, что повышает селективность процесса по CO. Оксид лантана повышает устойчивость катализаторов в кислородсодержащей среде, т. е. в условиях комбинированного риформинга  $C_2$ — $C_4$ -алканов [26].

Модифицирующие добавки в составе структурированных катализаторов улучшают показатели процессов окислительного риформинга метанола с получением водорода. Так, при модифицировании оксидом магния оксидных композиций CuO-ZnO на структурированном носителе  $Al_2O_3$ /кордиерит достигается промотирующий эффект в процессах кислородной, паровой и паро-кислородной конверсии (комбинированный риформинг) метанола, который заключается в повышении выхода водорода одновременно со снижением образования монооксида углерода как побочного продукта в широком интервале температур 230—550 °С [28].

**Комбинированный риформинг C<sub>2</sub>,C<sub>3</sub>-алканов и ТРМ в присутствии модифицированных ОРЗЭ никель-алюмооксидных катализаторов**

Катализатор 5%NiO + 4%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1%M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /кордиерит	Температура, °C	Содержание окислителей, % об.			Конверсия C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> , %	Содержание продуктов реакции, % об.				
		H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
Риформинг этана (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 2,0 % об.)										
+1%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	380	7,8	1,2	—	85,0	3,5	0,1	1,3	1,2	
			1,7	—	89,0	3,6	0,1	1,6	1,1	
Риформинг пропана (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 1,4 % об.)										
+1%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	390	8,7	0,95	—	50,0	2,7	0	1,1	0,4	
			1,2	—	52,0	1,8	0	1,1	0,3	
+1%CeO <sub>2</sub>	420	—	0,65	—	65,0	3,8	0,15	1,4	0,5	
			0,95	—	82,0	4,4	0,3	1,6	0,6	
Три-риформинг метана (CH <sub>4</sub> 5,6 % об.)										
+1%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	660	4,2	1,3	4,1	98,9	11,5	6,6	2,05	0,1	
	725		1,9	5,5	100	13,2	6,6	3,94	0	
+1%CeO <sub>2</sub>	745	4,2	1,3	4,0	98,1	10,9	5,9	2,7	0,11	

Разработанные структурированные катализаторы, обеспечивающие протекание процессов окислительной конверсии C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-алканов в устойчивом режиме без накопления углерода, стали основой реализации процесса три-риформинга метана (ТРМ) — синергетической комбинации парового, углекислотного риформинга и парциального окисления на одном катализаторе [29]. В присутствии NiAl-катализаторов, модифицированных оксидами редкоземельных металлов (La, Ce), осуществляется устойчивый процесс ТРМ с высокими конверсиями CH<sub>4</sub> (до 100 %), CO<sub>2</sub> (до 74 %) и получением синтез-газа с различным соотношением H<sub>2</sub>/CO (1,4÷2,5), состав которого можно регулировать, изменяя соотношение окислителей CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub> в реакционной смеси (таблица). Влияние кислорода в процессе ТРМ обусловлено как интенсификацией реакции окисления поверхностного углерода, так и образованием на поверхности катализатора локальных «горячих зон» (за счет экзотермических реакций парциального и глубокого окисления метана), на границе которых протекают эндотермические реакции углекислотного и парового риформинга.

Модифицирующие добавки ОРЗЭ со слабоосновными свойствами (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в составе никель-алюминиевых катализаторов обеспечивают дополнительные центры активации углекислого газа [30] с образованием поверхностных карбонатов и их последующим распадом с выделением активного кислорода, способного реагировать с углеродом — продуктом диссоциации метана. Кроме того, оксид церия, частично восстановленный до Ce<sup>3+</sup>, способствует диссоциации CO<sub>2</sub>, окисляясь при этом до Ce<sup>4+</sup>, в результате чего происходит увеличение концент-

рации реакционноспособного кислорода в зоне катализа. За счет варьирования состава окислителей можно изменять соотношение H<sub>2</sub>/CO в составе конвертированного газа в широких пределах с получением синтез-газа различного состава.

В результате оптимизации состава реакционной системы комбинированного процесса паро-кислородного риформинга в присутствии никель-алюмооксидных катализаторов на структурированных носителях установлено, что увеличение избытка H<sub>2</sub>O приводит к повышению выхода водорода. Добавление кислорода в реакционную смесь паровой конверсии C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>-алканов приводит к повышению их конверсии и выхода водорода, позволяет снизить избыток водяного пара (при сохранении высокой конверсии и выхода водорода), в случае паровой конверсии этана и пропана — уменьшить количество побочных продуктов в продуцированном синтез-газе.

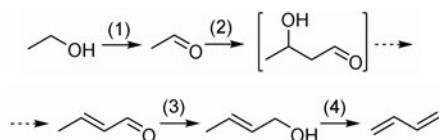
#### **Бифункциональные катализаторы многостадийного процесса получения бутадиена из этанола**

Одним из приоритетных направлений исследований в области современной химии и химической технологии являются процессы получения ценных химических продуктов из субстратов, полученных из возобновляемого сырья, в частности биоэтанола [31—33]. 1,3-Бутадиен (БД) — один из наиболее востребованных полупродуктов производства промышленно важных синтетических каучуков и полимеров. Условием конкурентоспособности процесса получения БД из этанола (по сравнению с процессами на основе нефти) является создание высокопродуктивных, селективных и стабильных в работе ка-

тализаторов. В последнее время отмечается возобновление интереса к усовершенствованию катализаторов конверсии этанола с получением БД по методу Лебедева [34].

Анализ термодинамических аспектов реализации процесса, каталитических свойств оксидных и цеолитных систем в процессе получения бутадиена из этанола (по методу Лебедева) и смеси этанол/ацетальдегид (по методу Остромысленского) показал, что перспективными оксидными системами для создания высокоактивных и селективных катализаторов получения БД являются композиции на основе  $M_xO_y-SiO_2$  ( $M = Mg, Zr, Ta$ ).

Среди возможных механизмов, отражающих химизм процесса получения БД из этанола [35], наиболее вероятный отвечает схеме, которая включает стадии дегидрирования этанола до ацетальдегида (АА) (1), альдольную конденсацию АА до кротонового альдегида (2), его восстановление этанолом по Меервейну — Понндорфу — Верлею (МПВ) с получением кротонового спирта (3) и его дегидратации до БД (4):



Для эффективного протекания целевого процесса катализатор должен сочетать определенные окислительно-восстановительные и кислотно-основные центры [36].

Для сложных оксидных систем существует возможность целенаправленного регулирования функциональных свойств их поверхности (кислотно-основных и окислительно-восстановительных) в результате взаимодействия компонентов, что значительным образом определяет каталитические свойства (активность, селективность) таких композиций. Такие подходы применены при разработке бифункциональных катализаторов многостадийных процессов конверсии этанола с получением 1,3-бутадиена.

На основе экспериментальных данных по влиянию активных компонентов оксидных  $M_xO_y-SiO_2$  ( $M = Mg, Zn, Zr, La$ ) композиций на кислотно-основные свойства их поверхности разработаны высокопроизводительные и селективные катализаторы получения 1,3-бутадиена из этанола.

Установлено, что в результате взаимодействия оксидных фаз магния и кремния формируются кислотные центры Льюиса, активные в процессе получения 1,3-бутадиена из этанола. Механохимическая обработка композиции  $MgO-SiO_2$  приводит к формированию кислотных центров Льюиса средней силы, ответственных за превращение этанола в бутадиен, и снижению концентрации сильнокислотных

центров, которые стимулируют образование побочных продуктов дегидратации этанола [37].

Введение в состав магний-кремниевой оксидной композиции добавок соединений некоторых *d*-металлов позволяет повысить конверсию этанола за счет ускорения реакции дегидрирования этанола до АА, которая является ключевой стадией процесса синтеза БД на  $MgO-SiO_2$ . Вместе с тем введение таких модифицирующих добавок может привести к формированию кислотных центров, активных в побочных реакциях дегидратации этанола. Эффективной добавкой, позволяющей достигнуть как высокой конверсии этанола, так и селективности по БД, является оксид цинка. Роль оксида цинка в составе катализаторов  $ZnO/MgO-SiO_2$  состоит в формировании активных центров реакции дегидрирования этанола и последующего превращения ацетальдегида в 1,3-бутадиен, при этом эффективность превращения этанола в бутадиен определяется соотношением этих центров. Оптимальный состав каталитической композиции  $ZnO/MgO-SiO_2$ , на которой достигается наибольшая конверсия этанола и селективность по бутадиену, включает бинарную оксидную систему с массовым соотношением  $MgO : SiO_2 = 1 : 1$  (рис. 3, а) [38].

Модифицирование катализаторов  $M_xO_y-SiO_2$  ( $M = Mg, Zn$ ) диоксидом циркония повышает селективность процесса превращения этанола в 1,3-бутадиен за счет формирования кислотных центров Льюиса и ускорения реакции альдольной конденсации ацетальдегида. Наибольший эффект наблюдается для композиции состава  $ZnO/ZrO_2-SiO_2$ , при этом достигается выход бутадиена 52 %. Вероятно, в результате взаимодействия оксидных фаз циркония и магния происходит нейтрализация (и/или блокирование) кислотных центров диоксида циркония, в результате чего образуются центры с недостаточной реакционной способностью в процессе получения бутадиена из этанола. Большой выход БД на катализаторе  $ZnO/ZrO_2-SiO_2$  по сравнению с композицией  $ZnO/ZrO_2-MgO-SiO_2$  может быть обусловлен присутствием большего количества активных центров реакции альдольной конденсации (2), сформированных с участием циркония.

Введение лантана в состав композиции  $ZnO/ZrO_2-SiO_2$  повышает ее активность и селективность в процессе получения 1,3-бутадиена из этанола, что может быть обусловлено формированием на поверхности катализатора основных центров и ускорением реакции альдольной конденсации ацетальдегида. Методами РФА и ЯМР на ядрах  $^{139}La$  и  $^{29}Si$  показано, что лантан на поверхности  $SiO_2$  находится в виде  $La_xO_y$  высокой дисперсности. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиррола и пиридина на поверхности лантансодержащих образцов ( $ZnO/La_xO_y/(ZrO_2)-SiO_2$ ) идентифицированы кислотные

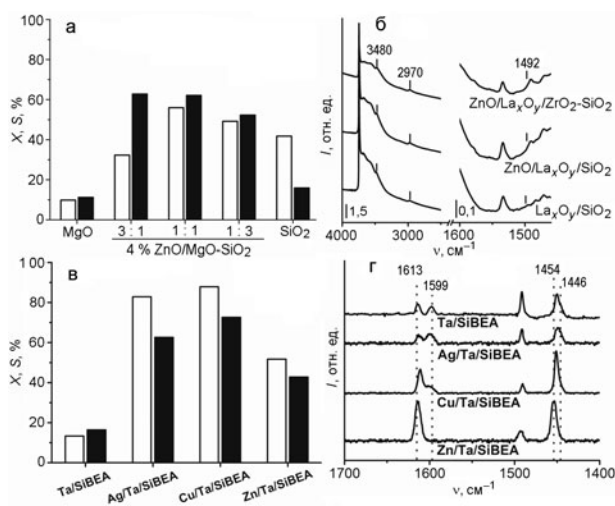


Рис. 3. Показатели процесса превращения этанола в 1,3-бутадие (а, в: □ — конверсия этанола, ■ — селективность по БД) в присутствии катализаторов ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> и Ag(Cu, Zn)/Ta/SiBEA (WHSV = 0,5—1 ч<sup>-1</sup>, T = 325—375 °C); ИК-спектры адсорбированного пиррола (б) и пиридина (в) на образцах ZnO/La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/(ZrO<sub>2</sub>)-SiO<sub>2</sub> и Ag(Cu, Zn)/Ta/SiBEA (после прогрева при 80 и 350 °C соответственно).

центры Льюиса и основные центры (рис. 3, б), последние обусловлены главным образом присутствием в составе катализаторов соединений лантана. Таким образом, катализатор ZnO/La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> характеризуется наличием различных типов активных центров: цинксодержащих для реакции дегидрирования этанола до АА (1); лантан- и цирконий-содержащих для альдольной конденсации (2) и восстановления кротонового альдегида этанолом (3), которые обеспечивают эффективное осуществление процесса превращения этанола в бутадие.

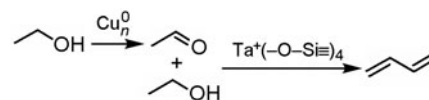
В результате выполненных исследований предложены высокоактивные и селективные катализаторы состава ZnO/La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, которые обеспечивают 100 % конверсию этанола при температуре 400 °C и селективность образования 1,3-бутадиена ≥60 %, производительность катализаторов достигает 0,71 г/(г<sub>кат</sub>·ч), что с учетом их стабильной работы существенно превышает показатели работы в аналогичных условиях известных катализаторов [39].

Как отмечалось выше, синтез бутадиена конверсией смеси этанол/ацетальдегид реализован в присутствии катализатора Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, активными центрами которого являются кислотные центры Льюиса, включающие тантал. Применение цеолитных катализаторов структуры BEA в процессе получения БД из этанола обусловлено возможностью целенаправленного регулирования их кислотно-основных характеристик уже на этапе синтеза, в частности путем деалюминирования с последующим введением в кристаллическую решетку определенных гетероэлементов.

В присутствии цеолитных катализаторов Ta/SiBEA, полученных путем встраивания гетероэлемента (Ta) в матрицу деалюминированного цеолита структуры BEA, достигается высокая селективность образования 1,3-бутадиена (80—90 % при выходе БД ~35 %) при конверсии смеси этанол/ацетальдегид, что значительно превосходит показатели целевого процесса на известных тантал-силикатных катализаторах [40]. В случае когда исходным реагентом является только этанол, селективность образования БД в присутствии катализатора Ta/SiBEA не превышает 16 %, образуются преимущественно продукты дегидратации — этилен и ДЭЭ. Это может быть связано с тем, что реакция дегидрирования этанола до АА (1) протекает на недостаточно реакционноспособных основных центрах Ta/SiBEA. Поэтому ключевой стадией получения БД из этанола становится реакция дегидрирования до АА (1).

Допирование цеолитного катализатора Ta/SiBEA d-металлами (Ag, Cu, Zn) обеспечивает образование поверхностных активных центров реакции дегидрирования этанола в ацетальдегид, что позволяет получать 1,3-бутадие непосредственно из этанола с высоким выходом (рис. 3, в) [41].

Схематично процесс получения БД из этанола в присутствии Cu/Ta/SiBEA можно представить следующим образом:



Введение в роли модифицирующих добавок серебра, меди и цинка изменяет кислотно-основные характеристики катализатора Ta/SiBEA в различной степени (рис. 3, в). Более высокая концентрация сильных кислотных центров наблюдается для медь- и цинк-содержащих образцов, введение серебра приводит к формированию слабых кислотных центров. Полученные данные дают основание утверждать, что сильные кислотные центры Льюиса, наиболее характерные для Zn/Ta/SiBEA, ускоряют побочные реакции дегидратации этанола до этилена и диэтилового эфира. Наибольшие значения конверсии этанола и селективности по БД (88 и 73 % соответственно) достигаются в присутствии цеолита Cu/Ta/SiBEA.

Таким образом, в результате выяснения характера влияния активных компонентов и модифицирующих добавок оксидных M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-SiO<sub>2</sub> (M = Mg, Zn, Zr, La) и цеолитных Cu(Ag, Zn)/Ta/SiBEA композиций на кислотно-основные характеристики поверхности разработаны высокопродуктивные и селективные катализаторы получения 1,3-бутадиена из этанола.

В заключение отметим наиболее значимые результаты структурно-функционального дизайна нанокон-



позитов — целенаправленного конструирования определенных активных центров поверхности для создания эффективных катализаторов промышленно важных процессов.

Разработаны эффективные структурированные серебряно-алюмооксидные катализаторы (на носителях сотовой структуры)  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит для селективного восстановления оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) оксигенатами ( $\text{C}_2, \text{C}_4$ -спиртами) и углеводородами ( $\text{C}_3, \text{C}_8$ -алканами), которые обеспечивают практически полную конверсию  $\text{NO}$  с селективностью восстановления до молекулярного азота до 100 % при температурах 300—400 °С в реакционных смесях, близких по составу к выхлопным газам дизельных двигателей и бензиновых, работающих на «обедненных» топливных смесях.

Наноккомпозитные катализаторы, содержащие оксиды 3d-металлов (Mn, Co), добавки оксидов редкоземельных (La) и щелочноземельных (Ba, Sr) элементов в пористых матрицах вторичных носителей ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , их бинарной композиции), сформированные на поверхности блоков сотовой структуры (кордиерит, каолино-аэросил), обеспечивают 80—100 %-ную конверсию метана в  $\text{CO}_2$  при температурах 650—750 °С в процессе беспламенного каталитического сжигания (глубокого окисления) углеводородного топлива (метана и гомологов  $\text{C}_2$ — $\text{C}_4$ ) и рекомендуются для использования в системах каталитической очистки газов от примесей углеводородов ( $\text{C}_{1-4}$  алканы) и сжигания углеводородного топлива в промышленных и бытовых каталитических теплогенераторах.

Разработанные структурированные никель-алюмооксидные катализаторы, модифицированные оксидами редкоземельных элементов (La, Ce) —  $\text{Ni}/(\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит, на которых осуществлены процессы комбинированного риформинга (окси-паровая конверсия) природного газа (метана и его гомологов  $\text{C}_2$ — $\text{C}_4$ ) и три-риформинг метана — синергетическая комбинация парового и углекислотного риформинга с парциальным окислением метана, обеспечивают стабильное протекание процесса ТРМ с высокими конверсиями  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , регулируемым соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  (1,4÷2,5) в синтез-газе и тепловым режимом процесса, в том числе возможностью реализации процесса в автотермическом (термонейтральном) режиме. Реализация три-риформинга метана на разработанных катализаторах в промышленном масштабе позволит осуществить комплексную переработку газовых смесей, содержащих метан и его гомологи, значительные количества углекислого газа, кислорода и пары воды, особенно шахтные, сланцевые газы, дымовые газы электростанций, утилизировать парниковые газы с получением водорода — синтез-газа.

Развитие научных подходов структурно-функционального дизайна применительно к катализаторам многостадийных процессов привело к разработке высокопродуктивных и селективных катализаторов получения 1,3-бутадиена из этанола. Катализатор состава  $\text{ZnO}/\text{La}_x\text{O}_y/\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  обеспечивает стабильную работу с высокой продуктивностью ( $>0,7 \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ ), что превышает известные аналоги. На допированном медью цеолитном катализаторе  $\text{Cu}/\text{Ta}/\text{SiBEA}$  достигаются наибольшие значения конверсии этанола и селективности по целевому продукту, что результируется высоким ( $>60\%$ ) выходом бутадиена.

Автор выражает благодарность Н. А. Попович, М. Р. Канцеровой, О. В. Лариной и Е. В. Губарени за полезное обсуждение представленных результатов и помощь в оформлении иллюстративного материала.

### Литература

1. Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S. // Sci. Total Environ. — 2010. — **408**. — P. 3976—3989.
2. Орлик С. Н., Миронюк Т. В., Бойчук Т. М. // Теорет. и эксперим. химия. — 2012. — **48**, № 2 — С. 67—87. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 2. — P. 73—97 (Engl. Transl.)].
3. Guan B., Zhan R., Lin H., Huang Z. // Appl. Therm. Eng. — 2014. — **66**. — P. 395—414.
4. Fu M., Li C., Lu P. et al. // Catal. Sci. and Technol. — 2014. — **4**. — P. 14—25.
5. Mrad R., Aissat A., Cousin R. et al. // Appl. Catal. A. — 2015. — **504**. — P. 542—548.
6. Попович Н. А., Соловьев С. А., Орлик С. Н. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 3. — С. 133—151. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 3. — P. 133—151 (Engl. Transl.)].
7. Kyriienko P., Popovych N., Soloviev S. et al. // Appl. Catal. B. — 2013. — **140/141**. — P. 691—699.
8. Popovych N., Kirienko P., Soloviev S., Orlyk S. // Catal. Today. — 2012. — **191**, N 1. — P. 38—41.
9. Li J., Ke R., Li W., Hao J. // Catal. Today. — 2008. — **139**, N 1. — P. 49—58.
10. Пат. 85669 Україна, МПК В 01 J 23/50, В 01 D 53/54 (2006.01). Спосіб виготовлення катализатора для очистки газових сумішей від оксидів азоту / С. О. Соловійов, П. І. Кирієнко, Н. О. Попович, Я. П. Курилець. — Опубл. 25.11.13, Бюл. № 22.
11. Канцеровая М. Р., Орлик С. Н. // Кинетика и катализ. — 2007. — **48**, № 3. — С. 438—453.
12. Пат. 77552 Україна, МПК В 01 J 21/04, С 04 В 35/00, (2006.01). Катализатор для глубокого окисления углеводородов / М. Р. Канцеровая, С. Н. Орлик, С. А. Соловьев. — Опубл. 25.02.13, Бюл. № 4.
13. Канцеровая М. Р., Орлик С. Н., Швець А. В. // Катализ в пром-сти. — 2014. — № 1. — С. 8—14.
14. Choi Y. M., Compson C., Lin M. C. et al. // J. Alloys and Compd. — 2007. — **427**, N 1/2. — P. 25—29.
15. Park S., Gorte R. J., Vohs J. M. // Appl. Catal. A. — 2000. — **200**, N 1/2. — P. 55—61.
16. Орлик С. Н., Шаукова Т. К. // Кинетика и катализ. — 2014. — **55**, № 5. — С. 628—641.
17. Канцеровая М. Р., Чедрик В. И., Орлик С. Н. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 6. — С. 375—380.

- [Theor. Exp. Chem. — 2015. — 50, N 6. — P. 378—383 (Engl. Transl.)].
18. Gorte R. J., Vohs J. M. // J. Catal. — 2003. — 216. — P. 477—486.
  19. Pino L., Vita A., Cipiti F. // Catal. Lett. — 2008. — 122. — P. 121—130.
  20. Polychronopoulou K., Kalamaras C., Efstatiou A. // Recent Patents on Materials Science. — 2011. — 4. — P. 1—24.
  21. Laosiripojana N., Sangtongkitcharoen W., Assabumrungrat S. // Fuel. — 2006. — 85. — P. 323—332.
  22. Sago F., Fukuda S., Sato K. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2009. — 34. — P. 8046—8052.
  23. Eguchi K., Tanaka K., Matsui T., Kikuchi R. // Catal. Today. — 2009. — 146. — P. 154—159.
  24. Lim S.-S. S., Lee H.-J. J., Moon D.-J. J. et al. // Chem. Eng. J. — 2009. — 152. — P. 220—226.
  25. Sato K., Nagaoka K., Nishiguchi H., Takita Y. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2009. — 34. — P. 333—342.
  26. Орлик С. М., Соловійов С. О., Капран А. Ю., Губарені С. В. // Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях. — К. : Видавництво «КІМ», 2015. — С. 48—54.
  27. Sohlberg K., Pantelides S. T., Pennycook S. J. // Surface Sci. — 2000. — 470. — P. L88—L92.
  28. Orlyk S., Soloviev S., Kapran A. et al. // Advances in Engineering Research / Ed. V. M. Petrova. — New York : Nova Sci. publ., 2015. — V. 10. — P. 1—52.
  29. Пат. 108461 Україна, МПК В 01 J 23/755, В 01 J 35/04 (2006.01). Никельсодержащий катализатор для три-риформинга метана / Е. В. Губарени, С. А. Соловьёв, С. Н. Орлик, Я. П. Курилец. — Оpubл. 25.07.16, Бюл. № 14.
  30. Zhu Y.-A., Chen D., Zhou X.-G., Yuan W.-K. // Catal. Today. — 2009. — 148. — P. 260—267.
  31. Angelici C., Weckhuysen B. M., Bruijninx P. C. A. // ChemSusChem. — 2013. — 6. — P. 1595—1614.
  32. Posada J. A., Patel A. D., Roes A. et al. // Bioresour. Technol. — 2013. — 135. — P. 490—499.
  33. Sun J., Wang Y. // ACS Catal. — 2014. — 4. — P. 1078—1090.
  34. Cespi D., Passarini F., Vassura I., Cavani F. // Green Chem. — 2016. — 18. — P. 1625—1638.
  35. Makshina E. V., Dusselier M., Janssens W. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — 43. — P. 7917—7953.
  36. Angelici C., Velthoen M. E. Z., Weckhuysen B. M., Bruijninx P. C. A. // Catal. Sci. and Technol. — 2015. — 5. — P. 2869—2879.
  37. Ларина О. В., Кириєнко П. І., Трачевський В. В. у др. // Теорет. і експерим. хімія. — 2015. — 51, № 6. — P. 378—384. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — 51, N 6. — P. 387—393 (Engl. Transl.)].
  38. Larina O. V., Kyriienko P. I., Soloviev S. O. // Catal. Lett. — 2015. — 145. — P. 1162—1168.
  39. Пат. 102388 Україна, МПК (2015.01) В 01 J 21/06, В 01 J 13/00, С 07 С 11/167 (2006.01). Спосіб одержання каталізатора для синтезу 1,3-бутадієну з етанолу / П. І. Кириєнко, О. В. Ларина, С. О. Соловійов. — Оpubл. 26.10.15, Бюл. № 20.
  40. Kyriienko P. I., Larina O. V., Soloviev S. O. et al. // Catal. Commun. — 2016. — 77. — P. 123—126.
  41. Kyriienko P. I., Larina O. V., Soloviev S. O. et al. // ACS Sustain. Chem. and Eng. — 2017. — 5. — P. 2075—2083.

Поступила в редакцію 14 вересня 2017 г.

В остаточному варіанті 19 вересня 2017 г.

## Структурно-функціональний дизайн каталізаторів окисно-відновних процесів за участю спиртів та вуглеводнів

С. М. Орлик

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua

*Узагальнено результати структурно-функціонального дизайну нанокompatитних каталізаторів для процесів селективного відновлення оксидів азоту, окиснювальної конверсії алканів C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, одержання бутадієну з етанолу. Показано роль компонентів каталітичних композицій і модифікуючих добавок у прояві окисно-відновних і кислотно-основних властивостей поверхні, їх оптимізації для досягнення високої селективності та продуктивності каталізаторів.*

**Ключові слова:** біфункціональні каталізатори, модифікування, оксиди азоту, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-алкани, окиснювальний риформінг, етанол, 1,3-бутадієн.

## Structure-Functional Design of the Catalysts for Oxidation–Reduction Processes Involving Alcohols and Hydrocarbons

S. N. Orlyk

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua

*The results of structure-functional design of nanocomposite catalysts for the processes of nitrogen oxide selective reduction, oxidative conversion of alkanes C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, butadiene production from ethanol are generalized. The role of the components of catalytic compositions and modifying additives in the manifestation of redox and acid–base surface properties, their optimization is shown for the achievement of high selectivity and productivity of the catalysts.*

**Key words:** bifunctional catalysts, modification, nitrogen oxides, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> alkanes, oxidative reforming, ethanol, 1,3-butadiene.