

УДК 544.478.1:544.478.4

## Дизайн бифункциональных катализаторов на основе цеолитов BEA для тандем-процессов с участием этанола

Н. А. Попович<sup>1</sup>, О. В. Ларина<sup>1</sup>, С. Н. Орлик<sup>1</sup>, П. И. Кириенко<sup>1</sup>,  
С. А. Соловьев<sup>1</sup>, С. Дзвигай (S. Dzwigaj)<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface  
F-75005, Paris, France

*Представлены результаты создания цеолитных катализаторов структуры BEA, содержащих гетероэлементы (Ta, Nb) и модифицированных d-металлами (Ag, Cu, Zn), для процессов с участием этанола. Активность Ag/BEA в процессе селективного восстановления оксидов азота (NO<sub>x</sub>) этанолом обусловлена наличием кислотных и редокс-центров поверхности; промотирующее влияние водорода обеспечивается наличием кислотных центров Льюиса и нанокластеров серебра. В процессе получения 1,3-бутадиена из этанола в присутствии Cu/Ta/SiBEA достигаются наибольшие значения конверсии этанола и селективности образования целевого продукта с высоким (>60 %) выходом.*

**Ключевые слова:** цеолит BEA; СКВ NO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (+H<sub>2</sub>); Ag/BEA; гетероэлементы Ta, Nb; этанол/ацетальдегид; 1,3-бутадиен.

Создание новых и усовершенствование существующих катализаторов для сложных (многостадийных) процессов как продуцирующего, так и экологического катализа основано на целенаправленном конструировании пространственно-организованных структур с заданными функциональными свойствами [1, 2]. Наиболее эффективные катализаторы таких процессов характеризуются оптимальным сочетанием функциональных центров поверхности. Для осуществления так называемых тандем-процессов требуется наличие различных типов активных центров [3], в частности окислительно-восстановительных и кислотно-основных. Например, наиболее эффективные катализаторы процессов DeNO<sub>x</sub> (особенно селективного восстановления оксидов азота, СКВ-процесс) являются бифункциональными и характеризуются оптимальным сочетанием окислительно-восстановительных и кислотных центров поверхности [4].

Использование в таких процессах цеолитных катализаторов обусловлено возможностью целенаправленного регулирования их кислотно-основных и редокс-свойств уже на этапе синтеза, в частности для цеолитов структуры BEA путем деалюминирования с последующим введением в кристаллическую решетку катионов определенных гетероэлементов.

В настоящей работе представлены результаты дизайна цеолитных катализаторов структуры BEA на основе выяснения роли компонентов каталитических композиций в проявлении бифункциональных свойств поверхности, оптимального сочетания окислительно-восстановительных и кислотно-основных центров для повышения активности, селективности и производительности катализаторов в процессах с участием этанола — селективного восстановления оксидов азота (до молекулярного азота) и получения 1,3-бутадиена.

### Цеолиты Ag/BEA в процессе СКВ NO этанолом

Для процесса селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота органическими соединениями (углеводородами, оксигенатами) предложены композиции на основе цеолитов различных структурных типов (MFI, MOR, FAU, BEA). Интерес к серебросодержащим композициям значительно возрос после обнаружения промотирующего эффекта водорода на процесс СКВ NO<sub>x</sub> [5, 6]. Исследованию природы активных центров таких катализаторов в литературе уделяется значительное внимание, при этом активными центрами СКВ NO<sub>x</sub> рассматриваются ионы Ag<sup>+</sup> [7—9], нанокластеры серебра

( $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ,  $n \leq 8$ ) [6], поверхностные структуры типа  $\text{Ag-O-Al}$  [10, 11].

Для выяснения влияния алюминия в составе катализаторов  $\text{Ag/BEA}$  на протекание процесса СКВ  $\text{NO}$  этанолом проведено исследование цеолитных катализаторов с разной степенью деалюминирования, приготовленных двухстадийным постсинтетическим методом [12, 13]. Процедура приготовления включает на первой стадии обработку водным раствором азотной кислоты для удаления органического темплата и атомов алюминия, на второй — пропитку цеолита водным раствором нитрата серебра. Приготовлены образцы цеолитных катализаторов с силикатным модулем ( $\text{Si/Al}$ ) 12, 100, 200, 1000 и содержанием серебра 1,5—4,0 % мас.

Дифрактограммы исходного  $\text{AlBEA}$  ( $\text{Si/Al} = 12$ ), частично деалюминированных  $\text{AlSiBEA}$  ( $\text{Si/Al} = 100$  и 200) и деалюминированного  $\text{SiBEA}$  ( $\text{Si/Al} = 1000$ ) представляются типичными для цеолитов  $\text{BEA}$ , не содержат признаков аморфизации или образования новых фаз. Возможность деалюминирования цеолита  $\text{BEA}$  обусловлена тем, что в его структуре уже имеются вакансии  $\text{T}$ -атомов (т. е. вакансии центральных атомов алюминия в тетраэдрах  $\text{TO}_4$ , из которых состоит матрица цеолита), поэтому решетка цеолита является «гибкой», что позволяет удалять атомы  $\text{Al}$  без потери кристалличности [13, 14].

Обработка азотной кислотой несколько уменьшает удельную поверхность  $\text{SiBEA}$  и  $\text{AlSiBEA}$  по сравнению с  $\text{AlBEA}$  ( $625 \rightarrow 580 \text{ м}^2/\text{г}$ ) в результате уменьшения объема микропор ( $237 \rightarrow 219 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и увеличения объема мезопор ( $52 \rightarrow 55 \text{ см}^3/\text{г}$ ), как показано методом низкотемпературной ад(де)сорбции азота. При введении серебра удельная поверхность и объем микропор цеолитов несколько уменьшаются симбатно с его содержанием (4,0 %  $\text{Ag/AlBEA}$  —  $605 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $233 \text{ см}^3/\text{г}$ ; 3,0 %  $\text{Ag/SiBEA}$  —  $567 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $210 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Уменьшение объема мезопор ( $52 \rightarrow 48 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $55 \rightarrow 49 \text{ см}^3/\text{г}$ ) может свидетельствовать о том, что в полостях цеолита образуются нанокластеры серебра, блокируя доступ адсорбату [12].

На рис. 1, а представлены ИК-спектры исследуемых образцов в области валентных колебаний  $\text{OH}$ -групп. Полосы поглощения в спектре  $\text{AlBEA}$  относятся к гидроксильным группам, связанным с алюминием ( $3781$  и  $3667 \text{ см}^{-1}$ ), кислотным  $\text{Al-O(H)-Si}$  ( $3615 \text{ см}^{-1}$ ) и силанольным  $\text{Si-OH}$  ( $3750 \text{ см}^{-1}$  с плечом при  $3740 \text{ см}^{-1}$ ) группам [15]. После деалюминирования цеолита исчезают полосы поглощения, которые относятся к  $\text{Al-OH}$  и  $\text{Al-O(H)-Si}$ , что указывает на удаление алюминия из решетки, и появляются новые полосы ( $3739$ ,  $3709$  и  $3529 \text{ см}^{-1}$ ), которые относятся соответственно к изолированным внутренним, терминальным внут-

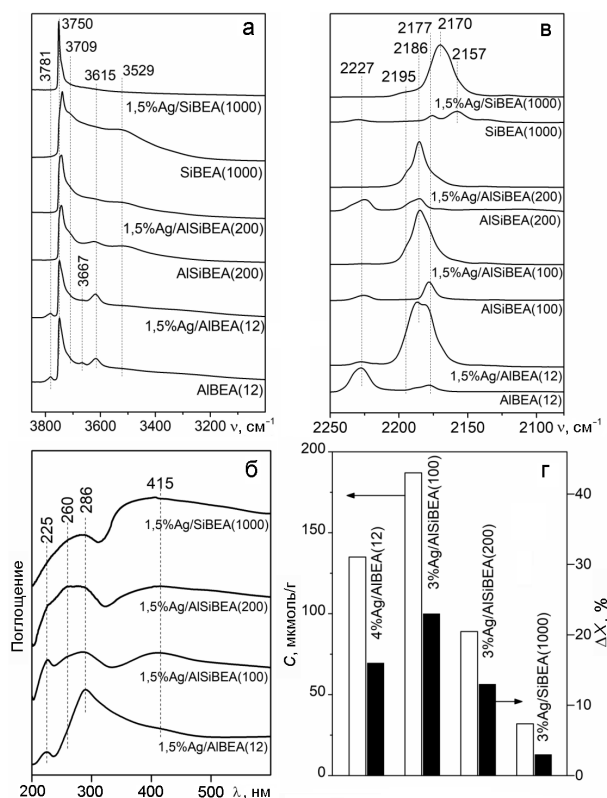


Рис. 1. Характеристики образцов  $\text{Ag/AlSiBEA}$ : ИК-спектры (а), УФ-спектры (б), ИК-спектры  $\text{CO}$ , адсорбированного на образцах при  $-173 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $10^{-3} \text{ Па}$  (в), концентрация кислотных центров Льюиса (ИКС, пиридин,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и увеличение конверсии  $\text{NO}$  ( $\Delta X$ , %) при СКВ этанолом в присутствии  $\text{H}_2$  (г).

ренним и  $\text{Si-OH}$ -группам с водородной связью, расположенным в вакансиях  $\text{T}$ -атомов решетки цеолита [16]. Для частично деалюминированных цеолитов интенсивность полос поглощения  $\text{Al-OH}$  и  $\text{Al-O(H)-Si}$  уменьшается, что указывает на неполное удаление алюминия из решетки цеолита. Деалюминирование цеолитов подтверждено также рентгенофлуоресцентным методом и  $\text{MAS-ЯМР}$  на ядрах  $^{27}\text{Al}$  [14]. При введении  $\text{Ag}$  в деалюминированные (частично и полностью) цеолиты уменьшается интенсивность полос, соответствующих  $\text{OH}$ -группам в вакансиях  $\text{T}$ -атомов, что свидетельствует о локализации серебра в этих позициях.

Для оценки валентного состояния и дисперсности серебра образцы цеолитных катализаторов (после обработки в условиях СКВ  $\text{NO}$  этанолом в присутствии водорода) изучены методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) в ультрафиолетовой и видимой области (рис. 1, б). Полосы поглощения около  $225 \text{ нм}$  обусловлены электронными переходами в катионах  $\text{Ag}^+$ , в области  $260\text{--}290 \text{ нм}$  — переносом заряда в нанокластерах

Таблица 1

Каталитическая активность Ag-содержащих цеолитов BEA в СКВ NO этанолом (0,05 % NO + 0,1 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 10,0 % O<sub>2</sub> + 0,5 % H<sub>2</sub>) в He; 24000 ч<sup>-1</sup>)

Катализатор Ag/BEA(Si/Al)	Конверсия NO, % / температура достижения, °C	
	NO + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + O <sub>2</sub>	NO + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>
1,5 % Ag/AlBEA(12)	26/280—380	32/280—370
4,0 % Ag/AlBEA(12)	34/300—440	50/350—385
1,5 % Ag/AlSiBEA(100)	24/400—450	48/390—420
3,0 % Ag/AlSiBEA(100)	35/400—500	57/400—435
1,5 % Ag/AlSiBEA(200)	23/340—380	27/355—400
3,0 % Ag/AlSiBEA(200)	26/350—390	39/365—410
1,5 % Ag/SiBEA(1000)	27/310—350	27/310—350
3,0 % Ag/SiBEA(1000)	31/320—360	34/310—335

Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> ( $n \leq 8$ ), а полосы поглощения при 415 нм указывают на наличие в образцах наночастиц металлического серебра [5—7]. Интенсивность полосы при 225 нм выше для образца Ag/AlSiBEA(100). С увеличением степени деалюминирования уменьшается интенсивность полос, соответствующих нанокластерам серебра, и увеличивается интенсивность полос поглощения наночастиц серебра. Присутствие высокодисперсного окисленного серебра в цеолитах подтверждено методом РФЭС на основании близости значений энергий связи соответствующих валентных электронов.

Для анализа электронного и координационного состояния активных центров Ag/BEA цеолитов образцы с разной степенью деалюминирования изучены методом ИК фурье-спектроскопии с низкотемпературной адсорбцией CO (рис. 1, в). В случае AlBEA и AlSiBEA полоса поглощения при 2177 см<sup>-1</sup> характерна для CO, связанного с мостиковыми гидроксильными группами цеолита Al—O(H)—Si. Карбонильная полоса при 2227 см<sup>-1</sup> характерна для вне решеточного Al. Основная полоса в ИК-спектре SiBEA (2157 см<sup>-1</sup>) соответствует CO, связанному с силанольными группами Si—OH в вакансиях T-атома. Введение серебра в цеолиты BEA приводит к образованию новых кислотных центров Льюиса, о чем свидетельствует появление полос поглощения при 2170—2195 см<sup>-1</sup>. Частота валентных колебаний Ag<sup>+</sup>—CO зависит от химического состава носителя. Так, карбонилы на Ag/SiO<sub>2</sub> характеризуются ν(CO) при 2169 см<sup>-1</sup> [17], что близко к величине, наблюдаемой для CO, адсорбированного на образце Ag/SiBEA. Полоса поглощения при 2186 см<sup>-1</sup> с плечом около 2195 см<sup>-1</sup> в спектрах Ag/AlBEA и Ag/AlSiBEA соответствует симметричным и асимметричным колебаниям дикарбонил Ag<sup>+</sup>—(CO)<sub>2</sub>. Это свидетельствует по крайней мере о двух коор-

динационных вакансиях для каждого катиона Ag<sup>+</sup>, которые проявляют свойства льюисовских кислотных центров.

Для оценки количества и силы кислотных центров образцы цеолитов изучены методом ИК-спектроскопии с использованием молекулы-зонда пиридина [12, 13]. В ИК-спектрах пиридина, адсорбированного на Ag-содержащих цеолитах, обнаружены новые полосы поглощения при 1605 и 1450 см<sup>-1</sup>, которые отвечают кислотным центрам Льюиса. Интенсивность этих полос в спектре образца Ag/AlBEA возрастает с повышением температуры десорбции по сравнению таковой в спектрах деалюминированных (в различной степени) цеолитов, что свидетельствует об увеличении силы кислотных центров. Концентрацию ЛКЦ рассчитывали по величине интегральной интенсивности полос поглощения при 1463, 1455 и 1450 см<sup>-1</sup> и температуре десорбции пиридина 150 °C (рис. 1, г). С увеличением соотношения Si/Al цеолитной матрицы от 12 до 100 концентрация ЛКЦ возрастает, а при дальнейшем увеличении — снижается. Таким образом, серебро в составе катализаторов Ag/BEA обуславливает их бифункциональность, образуя как редокс- (Ag<sup>+</sup> и Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>), так и дополнительные кислотные центры Льюиса.

В табл. 1 приведены значения конверсии NO в процессе селективного восстановления этанолом и температурные интервалы их достижения. Отметим, что температурные зависимости конверсии NO в присутствии цеолитных катализаторов Ag/BEA описываются типичными куполообразными кривыми [13, 18]. Близкая степень превращения NO наблюдается для катализаторов с разной степенью деалюминирования (100 и 200) и одинаковым содержанием Ag при температурах до 350 °C. При более высоких температурах конверсия NO на Ag/AlSiBEA(200) уменьшается в отличие от Ag/AlSiBEA(100). По-ви-

димому, в присутствии образцов с меньшим содержанием кислотных центров Бренстеда и Льюиса (Ag/SiBEA(1000) и Ag/AlSiBEA(200)) с повышением температуры увеличивается скорость окисления этанола кислородом и соответственно уменьшается скорость реакции восстановления  $\text{NO}_x$ .

Роль центров серебра (катионов  $\text{Ag}^+$  и кластеров  $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ) заключается в активации спирта, адсорбированного на ЛКЦ, включающих серебро, путем частичного окисления с образованием более реакционноспособных промежуточных продуктов (енолов) [18—20]. На сильных кислотных центрах Льюиса поверхности Ag/AlBEA нитрит-нитратные аддукты стабилизируются в более широком интервале температур и взаимодействуют с восстановителем, активированным на серебряных центрах. Для dealюминированных образцов с меньшим содержанием ЛКЦ сопоставимые скорости образования интермедиатов и их взаимодействие возможны в более узком диапазоне температур.

Роль ЛКЦ в цеолитах Ag/BEA подтверждена исследованием катализаторов методом DRIFT-спектроскопии *in situ* в потоке  $\text{NO} + \text{O}_2$  [18]. В спектрах образцов Ag/AlBEA(12) и Ag/SiBEA(1000) идентифицированы полосы, соответствующие мостиковым, бидентатным и монодентатным нитратам, интенсивность которых вдвое больше для первого образца. При повышении температуры от 150 до 400 °C наблюдалось уменьшение интенсивности полос в спектрах обоих образцов. Однако при 400—500 °C интенсивности полос для Ag/AlBEA(12) почти не изменяются, в отличие от значительного снижения для Ag/SiBEA(1000). Таким образом, на сильных кислотных центрах Льюиса Ag/AlBEA(12) нитратные аддукты стабилизируются в более широком диапазоне температур.

Влияние водорода на селективное восстановление NO этанолом в присутствии серебросодержащих цеолитов BEA зависит от соотношения Si/Al образцов. Следует отметить, что водород не является селективным восстановителем NO (восстановление не наблюдается в отсутствие этанола в реакционной смеси). На рис. 1, 2 показано увеличение конверсии NO после добавления водорода для образцов с различным соотношением Si/Al. Добавление водорода в реакционную смесь (0,05 % NO + 0,1 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + 10,0 %  $\text{O}_2$  + 0,5 %  $\text{H}_2$  в He) способствует увеличению конверсии NO при 400 °C на образцах Ag/AlSiBEA(100): от 24 до 50 % при содержании 1,5 % Ag и от 35 до 56 % в случае 3,0 % Ag. Влияние водорода менее значимо в присутствии катализаторов на основе AlBEA(12) и AlSiBEA(200) и практически отсутствует для Ag/SiBEA(1000). Промотирующий эффект  $\text{H}_2$  обратим — после уда-

ления водорода из реакционной газовой смеси конверсия NO уменьшается до значения, достигнутого в отсутствие  $\text{H}_2$ . Влияние  $\text{H}_2$  на процесс СКВ в присутствии Ag/BEA симбатно изменению содержания кислотных центров Льюиса в цеолитах.

В работе [21] показано, что активация  $\text{H}_2$  на кластерах серебра, нанесенных на  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ , происходит в зоне контакта кластера и кислотно-основной пары Льюиса (Al—O). После диссоциации водорода при взаимодействии с кислородом происходит образование гидроксильных и гидропероксидных частиц, более активных в парциальном окислении восстановителя [22]. Незначительный промотирующий эффект  $\text{H}_2$  для dealюминированных цеолитов Ag/SiBEA может быть вызван тем, что небольшая поверхностная концентрация нитратных аддуктов нивелирует повышение скорости активации восстановителя в присутствии водорода. Это подтверждается составом продуктов СКВ NO этанолом (+ $\text{H}_2$ ): в присутствии Ag/SiBEA(1000) содержание CO и ацетальдегида (продуктов парциального окисления восстановителя) увеличивается после добавления водорода в реакционную смесь, а степень превращения NO не изменяется. Более высокое содержание кислотных центров Льюиса на поверхности Ag/AlSiBEA(100) способствует проявлению промотирующего эффекта водорода. Поэтому можно полагать, что присутствие ЛКЦ на поверхности катализатора необходимо для проявления  $\text{H}_2$ -эффекта в СКВ NO.

Таким образом, роль серебра заключается в формировании окислительно-восстановительных и кислотных центров Льюиса, на которых происходит активация реагентов. Более широкий температурный интервал протекания процесса СКВ NO этанолом в присутствии Ag/AlBEA по сравнению с dealюминированными (в разной степени) цеолитами обусловлен высокой концентрацией сильных кислотных центров Льюиса, на которых стабилизируются нитратные аддукты, способные к взаимодействию с восстановителем, активированным на серебросодержащих центрах. Промотирующее влияние водорода на селективное восстановление NO этанолом обеспечивается наличием на поверхности катализаторов кислотных центров Льюиса и нанокластеров серебра.

#### Модифицирование цеолитов BEA для получения 1,3-бутадиена из этанола

Этанол является перспективным возобновляемым сырьем для промышленного получения ряда ценных химических продуктов. Одним из них является 1,3-бутадиен (БД), который широко используется в производстве полимерных материалов [23]. БД можно получить из этанола (метод Лебедева) и конверсией смеси этанола с ацетальдегидом (АА)



(метод Остромысленского). Оксидные тантал-силикатные композиции  $Ta_2O_5-SiO_2$  — катализаторы получения БД конверсией смеси этанол/АА [24, 25], активными центрами которых являются кислотные центры Льюиса, включающие тантал.

Применение цеолитных катализаторов структуры ВЕА для 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 структуре цеолита гетероэлемент может находиться в двух формах: встроенный в решетку — высокодисперсный в состоянии  $M^{n+}$ , и вне решеточный — в виде кластеров и наночастиц  $MO_x$  [26]. Цеолитные материалы с введенными гетероэлементами позволяют достичь высокой селективности образования БД за счет формирования большего количества активных центров одной из ключевых стадий процесса — альдольной конденсации АА.

Деалюминированные цеолиты ВЕА с внедренными атомами тантала приготовлены постсинтетическим методом [27, 28] и охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии и УФ-видимой ЭСДО. В результате деалюминирования кислотные центры Бренстеда  $[Al-O(H)-Si]$ , активные в побочных реакциях дегидратации этанола до диэтилового эфира (ДЭЭ) и этилена, удаляются из цеолита, при этом при последующем введении гетероэлемента (Та) на поверхности дегидратированного цеолита Та/SiBEA образуются кислотные  $[Ta^+(O-Si)_4]$  и основные  $[O-Ta(O-Si)_4]$  центры Льюиса, активные в процессе превращения смеси этанол/ацетальдегид в 1,3-бутадиен.

Образцы 1(3) % Та/SiBEA изучены в процессе превращения этанола и его смеси с АА. Указанные цеолиты малоактивны в процессе превращения этанола, основными продуктами являются АА, этилен и ДЭЭ, селективность образования целевого продукта не превышает 16 %, при этом выход БД низкий (~3 %) (рис. 2, а). Увеличение содержания тантала в составе цеолитного катализатора от 1 до 3 % мас. не приводит к существенному увеличению выхода БД. Вместе с тем в процессе превращения смеси этанол/АА удается достичь высокой селективности образования целевого продукта. Наибольшее значение селективности по БД составляет 87—90 % при конверсии 23—28 % и содержании АА в смеси с этанолом 0,31 дольных единиц, что существенно превышает описанные в литературе показатели [24].

Повышение селективности образования БД в присутствии Та/SiBEA достигается при увеличении содержания АА в реакционной смеси, при этом селективность по этилену и ДЭЭ уменьшается.

Снижение количества указанных продуктов происходит, вероятно, за счет замедления побочных реакций дегидратации этанола. Реакции альдольной конденсации АА и дегидратации этанола до этилена и ДЭЭ протекают на одинаковых активных центрах — кислотных центрах Льюиса и, следовательно, являются конкурирующими. Поскольку реакция восстановления кротонового альдегида (КА) по Меервейну — Пондорфу — Верлею (МПВ) также протекает на кислотных центрах, то увеличение содержания АА в исходной реакционной смеси ожидается приводит к большему количеству КА в продуктах реакции. Кротиловый спирт в продуктах превращения как этанола, так и смеси этанол/АА не обнаружен, поэтому можно утверждать, что реакция дегидратации кротилового спирта не лимитирует целевой процесс.

Высокая селективность образования и выход целевого продукта бутадиена сохраняются в течение 7—8 ч непрерывной работы цеолитных катализаторов Та/SiBEA [29]. Следует отметить, что даже после повторных циклов работы катализаторов (суммарно ~400 ч) с последующей регенерацией (в потоке 5 %  $O_2$  в Ar, 500 °С, 2 ч) кристаллическая структура тантал-содержащих цеолитов сохраняется неизменной.

Как отмечалось выше, селективность образования БД в процессе превращения этанола в присутствии катализаторов Та/SiBEA меньше 20 %, что обусловлено недостаточной реакционной способностью активных центров цеолитных композиций для протекания ключевой стадии целевого процесса — реакции дегидрирования этанола до АА. Известно, что допирование оксидных композиций соединениями *d*-металлов, в частности серебра, меди и цинка, приводит к интенсификации реакции дегидрирования этанола [30—33].

Поэтому для формирования поверхностных активных центров реакции дегидрирования этанола в ацетальдегид цеолитный катализатор Та/SiBEA допировали *d*-металлами (Ag, Cu, Zn), что привело к существенному увеличению конверсии этанола и селективности по БД (рис. 2, в, г). Наиболее высокие значения этих показателей (88 и 73 % соответственно) наблюдаются в присутствии цеолита Cu/Ta/SiBEA. Селективность образования БД на Ag/Ta/SiBEA также достаточно высокая — 63 % при 83 % конверсии этанола. В присутствии образца Zn/Ta/SiBEA селективность по БД составляет 43 % при 52 % конверсии этанола, при этом в продуктах реакции наблюдается значительное количество АА (селективность 23 %), этилена и ДЭЭ (суммарная селективность 30 %), что свидетельствует о недостаточном количестве кислотных центров средней силы для протекания реакции альдольной конденсации и зна-

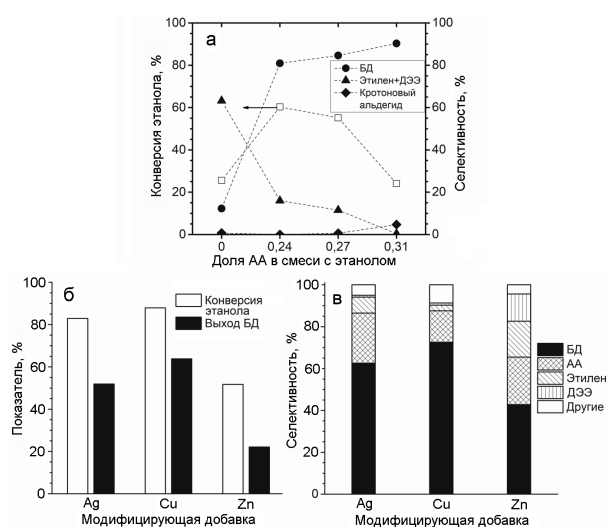


Рис. 2. Показатели процесса превращения этанола в 1,3-бутадиен в присутствии цеолитных композиций 3 % Ta/SiBEA (а) ( $T = 325$  °С,  $W = 0,8$  ч<sup>-1</sup>) и 1 % Ag(Cu, Zn) 1 % Ta/SiBEA (б, в) ( $T = 325$  °С,  $W = 0,5$  ч<sup>-1</sup>).

чительном количестве сильнокислотных центров, активных в побочных реакциях дегидратации этанола.

Увеличение нагрузки на катализатор Cu/Ta/SiBEA (скорости подачи этанола в 3 раза — до 1,5 ч<sup>-1</sup>) приводит к существенному снижению конверсии этанола, селективности образования целевого продукта и производительности катализатора по БД с 0,19 до 0,12 г/(г<sub>кат</sub>·ч) [34]. При этом в продуктах реакции значительно увеличивается количество продуктов дегидратации (этилена и ДЭЭ) и ацетальдегида, что обусловлено кинетикой многостадийного процесса.

Для выяснения роли добавок *d*-металлов (Ag, Cu, Zn) в формировании активных центров цеолитов Ta/SiBEA модифицированные образцы были исследованы методом ИК-спектроскопии с использованием молекул-зондов (пиридина и дейтерийхлороформа, CDCl<sub>3</sub>).

В ИК-спектрах пиридина, адсорбированного на поверхности модифицированных образцов Ta/SiBEA, присутствуют полосы, которые свидетельствуют о наличии кислотных центров Льюиса (полосы поглощения при 1613, 1599, 1492, 1454 и 1446 см<sup>-1</sup>) (рис. 3, а) [14, 35—37]. Полосы поглощения пиридина, координационно-связанного с ЛКЦ, для Ta/SiBEA значительно менее интенсивны. Поэтому можно предположить, что за счет встраивания ионов серебра, меди или цинка в вакансии Т-атомов формируются дополнительные кислотные центры в матрице деалюминированного цеолита BEA. Исходя из интенсивности полос в ИК-спектрах модифицированных (Ag, Cu, Zn) цеолитов Ta/SiBEA после десорбции пиридина при температуре 350 °С большее количе-

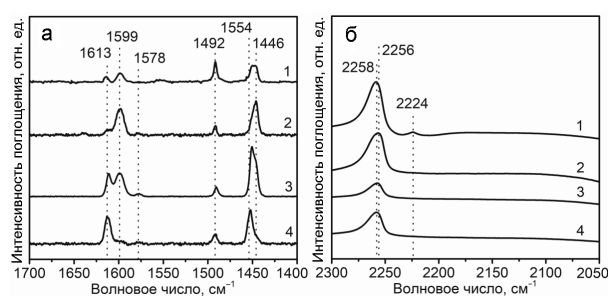


Рис. 3. ИК-спектры адсорбированного пиридина (а) и дейтерийхлороформа (б) на образцах 1 % Ta/SiBEA (1), 1 % Ag/1 % Ta/SiBEA (2), 1 % Cu/1 % Ta/SiBEA (3), 1 % Zn/1 % Ta/SiBEA (4) после вакуумирования при температуре 250 °С (пиридин) и 50 °С (CDCl<sub>3</sub>).

ство сильных ЛКЦ наблюдается для цинксодержавшего образца. В цеолите Ag/Ta/SiBEA присутствуют преимущественно слабые ЛКЦ.

В ИК-спектре дейтерийхлороформа, адсорбированного на поверхности образца Ta/SiBEA, присутствуют полосы при 2558 и 2556 см<sup>-1</sup>, которые свидетельствуют о наличии слабых основных центров (рис. 3, б) [38]. В ИК-спектрах модифицированных образцов интенсивность указанных полос значительно ниже. Более того, полоса поглощения CDCl<sub>3</sub>, адсорбированного на основных центрах средней силы (~2220 см<sup>-1</sup>), в указанных ИК-спектрах отсутствует, что свидетельствует о том, что введение серебра, меди или цинка в состав Ta/SiBEA приводит к блокированию основных центров средней силы с одновременным уменьшением количества слабых центров.

Сопоставление результатов ИК-спектроскопии модифицированных цеолитов с показателями целевого процесса получения БД из этанола в их присутствии свидетельствует о том, что введение серебра, меди и цинка в состав цеолита Ta/SiBEA приводит к формированию дополнительных кислотных центров Льюиса, активных в реакции альдольной конденсации АА. При этом большая концентрация сильных ЛКЦ, ускоряющих побочную реакцию дегидратации этанола до этилена, наблюдается для медь- и цинксодержавших образцов, при введении серебра формируются преимущественно слабые кислотные центры Льюиса, менее активные в целевом процессе.

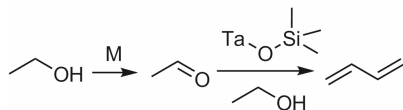
Согласно результатам исследования образцов методами ЭСДО, РФЭС, ПЭМ на поверхности модифицированных композиций Ta/SiBEA присутствуют кластеры и субнаночастицы металлов (Ag, Cu, Zn), силикатная матрица цеолита способствует их стабилизации в высокодисперсном состоянии даже после катализа. Их роль заключается главным образом в формировании активных центров для протекания реакции дегидрирования этанола в АА с большей скоростью, чем на основных центрах Ta/SiBEA.

Таблица 2

Каталитические свойства цеолитных катализаторов Nb/SiBEA в процессе превращения этанола и смеси этанол/ацетальдегид ( $T = 325\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $W = 0,8\text{ ч}^{-1}$ )

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %						Удельная скорость, моль/(моль Nb·ч)		
		БД	АА	Этилен	ДЭЭ	КА	Другие	превращения этанола (этанол/АА)	образования	
Этанол										
0,7 % Nb/SiBEA	42,4	27,9	16,8	42,0	12,2	0,1	1,0	98	27	53
2 % Nb/SiBEA	27,1	26,0	29,6	28,0	15,6	0,1	0,7	22	6	10
Этанол/АА = 2,7										
0,7 % Nb/SiBEA	38,5	54,8	—	36,8	2,4	2,5	3,5	89	49	35
2 % Nb/SiBEA	22,1	70,6	—	11,9	2,0	11,8	3,7	18	13	3

Можно полагать, что реакция дегидрирования этанола протекает на активных центрах, сформированных с участием серебра, меди и цинка, а дальнейшее превращение смеси этанол/АА по реакциям альдольной конденсации, восстановления по МПВ и дегидратации образованного КА происходит на танталсодержащих кислотных центрах цеолита. Схематично процесс получения БД из этанола в присутствии M/Ta/SiBEA (M: Ag, Cu, Zn) можно представить следующим образом:



Влияние природы частиц ниобия в составе цеолитов Nb/SiBEA на их каталитические свойства в тандем-процессах, в частности в процессе получения 1,3-бутадиена из этанола, установлено в работе [26].

Показано, что активные центры, сформированные с участием различных состояний ниобия в структуре цеолита Nb/SiBEA, ускоряют разные стадии процесса получения БД из этанола. Встраивание ниобия в кристаллическую решетку деалюминированного цеолита BEA в вакансии Т-атомов подтверждается методами РФА, ЯМР, ИК-спектроскопии и ЭСДО; соотношение ниобия в различных состояниях зависит от его (Nb) количества, введенного в образец. Образцы Nb/SiBEA (0,7 и 2 % мас. Nb) содержат высокодисперсный ниобий в состоянии  $\text{Nb}^{5+}$  (по результатам ЭСДО), первый содержит большее количество встроенного Nb(V), тогда как во втором образце присутствует внекристаллический Nb(V) и наночастицы  $\text{NbO}_x$ .

В табл. 2 приведены данные о каталитической активности (селективности) цеолитов Nb/SiBEA в процессе превращения этанола и его смеси с АА. Основными продуктами конверсии этанола являются БД, АА, этилен и ДЭЭ, обнаружено также небольшое

количество (<1 %) кротонового альдегида и изомеров бутена. Катализатор 0,7 % Nb/SiBEA характеризуется большей конверсией этанола и селективностью образования БД, в результате чего достигается почти в два раза больший выход БД, нежели для образца 2,0 % Nb/SiBEA. Также наблюдается различие образцов по продуктам дегидрирования (АА) и дегидратации (этилен и ДЭЭ). Более высокая селективность образования АА на 2,0 % Nb/SiBEA обусловлена, вероятно, меньшим количеством на его поверхности центров альдольной конденсации для последующего преобразования АА в БД. Большая селективность образца 0,7 % Nb/SiBEA по этилену и ДЭЭ свидетельствует о большем количестве кислотных центров, на которых протекает побочная реакция дегидратации этанола.

Превращение смеси этанол/АА протекает с более высокой конверсией и выходом целевого продукта (БД) в присутствии 0,7 % Nb/SiBEA, на этом основании можно предположить, что реакция альдольной конденсации протекает с большей скоростью на центрах, сформированных при участии Nb(V), встроенного в кристаллическую решетку BEA. Вместе с тем на катализаторе 2,0 % Nb/SiBEA достигается существенно более высокая селективность образования БД (70,6 %), чем для 0,7 % Nb/SiBEA (54,8 %).

Наблюдаемое увеличение в продуктах превращения смеси этанол/АА количества этилена (с 11,9 до 29,5 %) в присутствии катализатора 2,0 % Nb/SiBEA и практически одинаковое значение селективности образования БД для образца с 0,7 % Nb при повышении температуры процесса с 325 до 350 °C дает основание полагать, что побочная реакция дегидратации этанола может протекать на кислотных центрах, сформированных внекристаллическим Nb(V) и  $\text{NbO}_x$ .

В продуктах превращения смеси этанола с АА в присутствии 2,0 % Nb/SiBEA наблюдается значительно большее количество КА (10,5—11,8 %). Существенная разница в селективности образования КА может быть обусловлена тем, что реакция его восстановления этанолом становится ключевой в процессе получения БД.

Для оценки влияния локализации ниобия в цеолитной матрице ВЕА на активность образцов Nb/SiBEA в реакции восстановления КА этанолом по МПВ проведено тестирование их активности в процессе превращения смеси этанол/КА [26]. Более высокая конверсия и количество образовавшегося БД (58,2 %) наблюдаются на образце 0,7 % Nb/SiBEA, поэтому можно предположить, что реакция восстановления по МПВ протекает с большей скоростью на центрах, сформированных при участии встроенного Nb(V).

Удельная скорость образования 1,3-бутадиена (частота оборотов (TOF)) в процессах превращения этанола и смеси этанол/АА на катализаторе 0,7 % Nb/SiBEA, содержащем только встроенный в кристаллическую решетку цеолита структуры ВЕА Nb(V), в несколько раз превышает величину TOF для образца 2,0 % Nb/SiBEA с внерешеточным Nb(V) и нанодисперсным NbO<sub>x</sub> (табл. 2). Скорость реакции дегидрирования этанола в присутствии 0,7 % Nb/SiBEA почти в четыре раза выше, чем для 2,0 % Nb/SiBEA. В побочных реакциях дегидратации этанола до этилена и ДЭЭ, протекающих на кислотных центрах поверхности катализатора, также более активен образец 0,7 % Nb/SiBEA.

Таким образом, на кислотных центрах Льюиса, сформированных Nb(V), встроенным в матрицу цеолита ВЕА, реакции дегидрирования этанола, альдольной конденсации АА и его восстановление этанолом по МПВ, как и тандем-процесс получения БД из этанола, протекают более эффективно, нежели на центрах, сформированных с участием внерешеточного Nb(V) и наночастиц NbO<sub>x</sub>.

Резюмируя результаты выполненных исследований по выяснению бифункциональной природы активных центров поверхности цеолитных катализаторов структуры ВЕА отметим следующее. Проявление СКВ-активности катализаторов Ag/ВЕА и промотирующего влияния водорода на процесс селективного восстановления оксидов азота (NO<sub>x</sub>) этанолом обусловлено бифункциональными свойствами их поверхности — наличием кислотных и редокс-центров. В результате выяснения характера влияния активных компонентов и модифицирующих добавок цеолитных композиций Cu(Ag,Zn)/Ta/SiBEA на кислотно-основные характеристики поверхности предложены эффективные катализаторы получения 1,3-бутадиена из этанола; в присутствии Cu/Ta/

SiBEA достигаются наибольшие значения конверсии этанола и селективности образования целевого продукта — бутадиена с высоким (>60 %) выходом. Встраивание ниобия в структуру цеолита ВЕА способствует формированию большего количества кислотных центров Льюиса в пересчете на 1 моль Nb, что позволяет получать БД из этанола (смеси этанол/ацетальдегид) в присутствии катализаторов с меньшим содержанием активного компонента.

### Литература

1. Corma A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2016. — **55**. — P. 6112—6113.
2. Friend C. M., Xu B. // *Account. Chem. Res.* — 2017. — **50**. — P. 517—521.
3. Climent M. J., Corma A., Iborra S., Sabater M. J. // *ACS Catal.* — 2014. — **4**. — P. 870—891.
4. Попович Н. А., Соловьев С. А., Орлик С. Н. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2016. — **52**, № 3. — P. 133—151. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 3. — P. 133—151 (Engl. Transl.)].
5. Shibata J., Shimizu K. I., Takada Y. et al. // *J. Catal.* — 2004. — **227**. — P. 367—374.
6. Shibata J., Takada Y., Shichi A. et al. // *J. Catal.* — 2004. — **222**. — P. 368—376.
7. Bogdanchikova N., Meunier F. C., Avalos-Borja M. et al. // *Appl. Catal. B.* — 2002. — **36**. — P. 287—297.
8. Shimizu K.-I., Shibata J., Yoshida H. et al. // *Appl. Catal. B.* — 2001. — **30**. — P. 151—162.
9. Iglesias-Juez A., Fernández-García M., Martínez-Arias A. et al. // *Top. Catal.* — 2004. — **30/31**. — P. 65—70.
10. She X., Flytzani-Stephanopoulos M. // *J. Catal.* — 2006. — **237**. — P. 79—93.
11. Deng H., Yu Y., Liu F. et al. // *ACS Catal.* — 2014. — **4**. — P. 2776—2784.
12. Dzwigaj S., Popovych N. O., Kyriienko P. I. et al. // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2013. — **182**. — P. 16—24.
13. Popovych N. O., Kyriienko P. I., Soloviev S. O. et al. // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2016. — **226**. — P. 10—18.
14. Dzwigaj S., Millot Y., Krafft J.-M. et al. // *J. Phys. Chem. C.* — 2013. — **117**. — P. 12552—12559.
15. Chakarova K., Hadjiivanov K. // *J. Phys. Chem. C.* — 2011. — **115**. — P. 4806—4817.
16. Hadjiivanov K. I., Vayssilov G. N. // *Adv. Catal.* — Elsevier Inc., 2002. — P. 307—511.
17. Hadjiivanov K., Knözinger H. // *J. Phys. Chem. B.* — 1998. — **102**. — P. 10936—10940.
18. Popovych N. O., Kyriienko P. I., Soloviev S. O. et al. // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2015. — **203**. — P. 163—169.
19. Yan Y., Yu Y., He H., Zhao J. // *J. Catal.* — 2012. — **293**. — P. 13—26.
20. He H., Li Y., Zhang X. et al. // *Appl. Catal. A.* — 2010. — **375**. — P. 258—264.
21. Hirunsit P., Shimizu K., Fukuda R. et al. // *J. Phys. Chem. C.* — 2014. — **118**. — P. 7996—8006.
22. Sawabe K., Hiro T., Shimizu K. I., Satsuma A. // *Catal. Today.* — 2010. — **153**. — P. 90—94.



23. Pomalaza G., Capron M., Ordonsky V., Dumeignil F. // *Catalysts*. — 2016. — **6**. — P. 203—238.
24. Chae H.-J., Kim T.-W., Moon Y.-K. et al. // *Appl. Catal. B*. — 2014. — **150/151**. — P. 596—604.
25. Kim T.-W., Kim J.-W., Kim S.-Y. et al. // *Chem. Eng. J.* — 2015. — **278**. — P. 217—223.
26. Kyriienko P. I., Larina O. V., Popovych N. O. et al. // *J. Mol. Catal. A*. — 2016. — **424**. — P. 27—36.
27. Dzwigaj S., Millot Y., Che M. // *Catal. Lett.* — 2010. — **135**. — P. 169—174.
28. Tielens F., Shishido T., Dzwigaj S. // *J. Phys. Chem. C*. — 2010. — **114**. — P. 9923—9930.
29. Kyriienko P. I., Larina O. V., Soloviev S. O. et al. // *Catal. Commun.* — 2016. — **77**. — P. 123—126.
30. Janssens W., Makshina E. V., Vanelderden P. et al. // *ChemSusChem*. — 2015. — **8**. — P. 994—1008.
31. Angelici C., Velthoen M. E. Z., Weckhuysen B. M., Buijninx P. C. A. // *ChemSusChem*. — 2014. — **7**. — P. 2505—2515.
32. Sekiguchi Y., Akiyama S., Urakawa W. et al. // *Catal. Commun.* — 2015. — **68**. — P. 20—24.
33. Yan T., Dai W., Wu G. et al. // *ACS Catal.* — 2018. — **8**. — P. 2760—2773.
34. Kyriienko P. I., Larina O. V., Soloviev S. O. et al. // *ACS Sustain. and Chem. Eng.* — 2017. — **5**. — P. 2075—2083.
35. Corma A., Llabrés I Xamena F. X., Prestipino C. et al. // *J. Phys. Chem. C*. — 2009. — **113**. — P. 11306—11315.
36. Dzwigaj S., Janas J., Gurgul J. et al. // *Appl. Catal. B*. — 2009. — **85**. — P. 131—138.
37. Marakatti V. S., Halgeri A. B. // *RSC Adv.* — 2015. — **5**. — P. 14286—14293.
38. Angelici C., Velthoen M. E. Z., Weckhuysen B. M., Buijninx P. C. A. // *Catal. Sci. and Technol.* — 2015. — **5**. — P. 2869—2879.

Поступила в редакцію 30 мая 2018 г.  
В окончательном варианте 6 июня 2018 г.

## Дизайн бифункциональних катализаторів на основі цеолітів BEA для тандем-процесів за участю етанолу

Н. О. Попович<sup>1</sup>, О. В. Ларіна<sup>1</sup>, С. М. Орлик<sup>1</sup>, П. І. Кирієнко<sup>1</sup>, С. О. Соловійов<sup>1</sup>, С. Дзвігай (S. Dzwigaj)<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface  
F-75005, Paris, France

*Представлено результати створення цеолітних катализаторів структури BEA, що містять гетероеlementи (Ta, Nb) і модифіковані d-металами (Ag, Cu, Zn), для процесів за участю етанолу. Активність Ag/BEA в процесі селективного відновлення оксидів азоту (NO<sub>x</sub>) етанолом обумовлено наявністю кислотних і редокс-центрів поверхні; промотуючий вплив водню забезпечується наявністю кислотних центрів Льюїса та нанокластерів срібла. У процесі одержання 1,3-бутадієну з етанолу в присутності Cu/Ta/SiBEA досягаються найбільші значення конверсії етанолу та селективності утворення цільового продукту з високим (>60 %) виходом.*

**Ключові слова:** цеоліт BEA; СКВ NO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (+H<sub>2</sub>); Ag/BEA; гетероеlementи Ta, Nb; етанол/ацетальдегід; 1,3-бутадієн.

## Design of Bifunctional Catalysts Based on BEA Zeolites for Tandem Processes with Participation of Ethanol

N. O. Popovych<sup>1</sup>, O. V. Larina<sup>1</sup>, S. M. Orlyk<sup>1</sup>, P. I. Kyriienko<sup>1</sup>, S. O. Soloviev<sup>1</sup>, S. Dzwigaj<sup>2</sup>

<sup>1</sup> L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Nauky Ave., 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface  
F-75005, Paris, France

*The results of design BEA zeolite catalysts, containing Ta(Nb) hetero-elements and modified with d-metals (Ag, Cu, Zn), for the processes involving ethanol are presented. The activity of Ag/BEA in the process of selective reduction of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) with ethanol is due to the presence of acidic and redox surface centers; the promoting effect of hydrogen is provided by the presence of Lewis acid sites and silver nanoclusters. In the process of 1,3-butadiene obtaining from ethanol in the presence of Cu/Ta/SiBEA, the highest values of ethanol conversion and the selectivity of the formation of the target product with a high (>60%) yield are achieved.*

**Key words:** BEA zeolite; SCR NO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (+H<sub>2</sub>); Ag/BEA; Ta, Nb hetero-elements; ethanol/acetaldehyde; 1,3-butadiene.