На правах рукописи

Савенко Дарья Юрьевна

Fe-P-O и Fe-Mo-O ОКСИДНЫЕ НАНЕСЁННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПАРОФАЗНОГО СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,2-ПРОПАНДИОЛА

1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Водянкина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Михаленко Ирина Ивановна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», кафедра физической и коллоидной химии, профессор

Локтева Екатерина Сергеевна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра физической химии, профессор

Пестряков Алексей Николаевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, профессор

Защита состоится 28 декабря 2022 г. в 17 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета «НИ ТГУ.1.4.01», созданного на базе химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, аудитория 311).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: https://dissertations.tsu.ru/PublicApplications/Details/32c7e699-e0f1-4004-9ea3-caec5d80a691

Автореферат разослан «____» ноября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Фахрутдинова Елена Данияровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Приоритетной задачей современной науки является возможность использования возобновляемых природных источников для получения ценных продуктов. При переработке биомассы в биодизель [1] в качестве побочных продуктов образуются многоатомные спирты – глицерин, пропиленгликоль (ПГ), которые в свою очередь являются перспективным сырьем для получения ряда ценных органических соединений, таких как акролеин, гидроксиацетон (ГА), метилглиоксаль (МГО), молочная кислота и др, используемых, в том числе, в качестве мономеров для биоразлагаемых материалов. Среди бифункциональных кислородсодержащих продуктов метилглиоксаль представляет особый интерес в связи с его использованием в пищевой и фармацевтической промышленности. Основным способом получения МГО является каталитическое окисление ПГ в паровой фазе, в котором в качестве катализаторов используют Ag-содержащие системы. Наряду с благородными металлами, в окислительных процессах применяют сложные оксидные системы, в том числе железосодержащие. Так, в промышленном процессе окисления метанола в формальдегид используются оксидные железмолибденовые катализаторы. Известна также другая Fe-содержащая система – $FePO_4$. Фосфат железа, как полифункциональный катализатор кислотной и окислительно-восстановительной природы, исследован в процессе парофазного окислительного превращения глицерина в акролеин [2]. Авторами [3] изучен процесс окислительного дегидрирования этиленгликоля в глиоксаль на железомолибденовом катализаторе. Таким образом, Fe-содержащие системы, модифицированные фосфат- или молибдат-анионами являются перспективными для создания катализаторов, применяемых в селективном окислении моно- и многоатомных спиртов.

Одним из способов повышения эффективности катализаторов является равномерное распределение активных компонентов на поверхности носителя. При этом ключевым фактором в подборе актуального носителя является оптимальное взаимодействие между носителем и активным компонентом, обеспечивающее высокую дисперсность частиц за счет закрепления активного компонента на поверхности. Структурные особенности поверхности носителя, в том числе наличие функциональных групп, также играют важную роль в создании эффективных каталитических систем. Оптимальным носителем для распределения активных компонентов Fe-P-O и Fe-Mo-O с сохранением каталитических характеристик может быть диоксид кремния SiO_2. В виду относительно инертных свойств поверхности SiO_2, его использование в качестве носителя способствует формированию активных фаз в дисперсном состоянии на поверхности без образования поверхностных соединений с участием функциональных групп поверхности оксидного носителя, в отличие от Al_2O_3. Актуальность работы заключается в разработке подходов к получению Fe-содержащих нанесенных катализаторов и исследовании влияния кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств на их каталитические характеристики в процессе парофазного селективного окисления ПГ в МГО.

Степень разработанности темы Большая часть работ по исследованию массивных Fe-P-O катализаторов в реакциях селективного окисления многоатомных спиртов связана с

изучением кристаллического фосфата железа $FePO_4$ [2]. Возможность регулирования кислотных свойств поверхности Fe-P-O катализаторов путем введения соединений щелочных металлов (Na, Cs) в литературе не рассмотрена. Активность массивных Fe-Mo-O катализаторов, главным образом, связана с влиянием условий приготовления таких катализаторов (pH растворов при осаждении и др.) на их активность в селективном окислении метанола. Однако, влияние способа приготовления нанесенных Fe-Mo-O на SiO_2 катализаторов при формировании активной поверхности путем контроля над взаимодействием компонентов между собой и с поверхностью носителя в литературе не изучена.

Цель работы заключалась в выявлении основных факторов, позволяющих управлять окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами активной поверхности в нанесенных оксидных железосодержащих катализаторах путем введения второго компонента – фосфат-аниона или молибдат-аниона, для обеспечения заданного направления превращений ПГ в условиях парофазного селективного окисления.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**.

1. Изучить влияние фосфат-аниона на структуру, фазовый состав и каталитические свойства железосодержащих катализаторов, нанесенных на диоксид кремния, в селективном окислении ПГ.
2. Установить влияние свойств поверхности нанесенных катализаторов при введении соединений щелочных металлов (Na, Cs) на поверхность $FePO_4/SiO_2$ катализаторов на селективность образования метилглиоксаля в окислении ПГ.
3. Исследовать влияние соотношения Mo/Fe в составе нанесенных оксидных железосодержащих катализаторов на их структуру, фазовый состав, окислительно-восстановительные и каталитические свойства.
4. Установить влияние порядка введения компонентов в нанесенных оксидных железосодержащих катализаторах на химический и фазовый состав, свойства активной поверхности катализаторов и каталитические свойства в реакции селективного окисления ПГ.

Научная новизна. Впервые показано, что нанесенные $FePO_4/SiO_2$ и Mo-Fe-O/SiO_2 катализаторы являются каталитически активными и селективными в реакции парофазного селективного окисления ПГ в метилглиоксаль.

Впервые проведен синтез модифицированных соединениями щелочных металлов Na и Cs нанесенных $FePO_4/SiO_2$ катализаторов. Установлена зависимость основных направлений превращения ПГ от кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств $FePO_4/SiO_2$ катализаторов, модифицированных соединениями Na и Cs.

Установлено влияние способа приготовления нанесенных оксидных Fe-Mo-O катализаторов на фазовый состав, кислотно-основные свойства поверхности катализаторов и каталитические свойства в реакции селективного окисления ПГ. Показано, что введение Mo-содержащего компонента во второй стадии пропитки при соотношении Mo/Fe = 3 позволяет достичь баланса между количеством доступных активных центров, их распределением, что обеспечивает сохранение высокой селективности по МГО при повышении конверсии ПГ.

Теоретическая и практическая значимость работы заключаются в разработке подходов для управления окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами поверхности нанесенных Fe-содержащих катализаторов. Разработан способ «тонкого» регулирования кислотных свойств поверхности нанесенных Fe-P-O катализаторов с сохранением окислительно-восстановительных свойств путем введения щелочных модификаторов на основе Na или Cs.

Разработан способ нанесения компонентов на поверхность SiO_2, позволяющий формировать активную поверхность катализатора Fe-Mo-O/SiO_2 путем контроля над взаимодействием компонентов между собой и с поверхностью носителя.

Полученные результаты и способы достижения баланса между кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами железосодержащих катализаторов, в частности нанесенных $FePO_4/SiO_2$ и Fe-Mo-O/SiO_2, могут быть применены не только в процессе селективного окисления ПГ, но и в процессах переработки других многоатомных спиртов.

Методология и методы диссертационного исследования. Методологическая основа исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, заключалась в следующем:

- системном анализе современных исследований, посвященных каталитической переработке многоатомных спиртов, в частности пропиленгликоля, а также определении каталитических систем реализующих наиболее востребованные направления превращений пропиленгликоля;
- реализация предварительно спланированных и аргументированных экспериментов с использованием современного аналитического и каталитического оборудования;
- в приготовлении нанесенных Fe-Mo-O катализаторов при фиксированном количестве Mo во всех катализаторах и варьировании мольного соотношения Mo/Fe путем изменения количества введенного Fe;
- сопоставление проведенных теоретических исследований (в частности, квантово-механических расчетов) с экспериментальными данными;
- воспроизводимости результатов и сравнении экспериментальных результатов с литературными данными.

Положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности превращения ПГ на $FePO_4/SiO_2$ катализаторах определяются балансом кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств нанесенного $FePO_4$: модифицирование поверхности $FePO_4/SiO_2$ катализаторов соединениями щелочных металлов Na и Cs приводит к повышению селективности по целевому продукту в 2 раза по сравнению с немодифицированным катализатором за счет снижения концентрации сильных кислотных центров II типа (ТПД NH_3).

2. Изменение порядка введения компонентов и их соотношения в Fe-Mo-O/SiO_2 катализаторах позволяет контролировать структуру активных центров и их распределение по поверхности носителя.

3. Введение Mo-содержащего компонента во второй стадии пропитки при соотношении Mo/Fe = 3 обеспечивает формирование наночастиц MoO_3 и $Fe_2(MoO_4)_3$, контактирующих между собой, без образования индивидуальных FeO_x/SiO_2 активных центров, что позволяет добиться высокой селективности по МГО при высокой конверсии ПГ.

Степень достоверности полученных в работе результатов основана на воспроизводимости выявленных закономерностей для одинаковых объектов исследования, на использовании комплекса физико-химических методов с применением современного высокоточного оборудования, а также согласованности результатов теоретических и экспериментальных исследований с литературными данными.

Апробация работы. Материалы работы были представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: Всероссийской школе-конференции «Химия под знаком Сигма» (2016, Омск, Россия), IV International scientific school-conference for young scientists in memory of Professor L.N. Kurina “Catalysis: from science to industry” (2016, Tomsk, Russia), III Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2017, Нижний Новгород, Россия), 12th International Symposium on Heterogeneous Catalysis “Catalysis: a motor of economy” (2018, Sofia, Bulgaria), V Международной конференции "Современные проблемы химической физики" (2018, Ереван, Армения), 14th European Congress on Catalysis “EuropaCat 2019” (2019, Aachen, Germany).

Личный вклад автора. Автором самостоятельно проведен синтез нанесенных катализаторов, исследование реакционной способности образцов методом температурно-программированного восстановления H_2, измерение общей кислотности поверхности приготовленных систем методом импульсной адсорбции аммиака, тестирование каталитических свойств в реакции парофазного окисления ПГ. Автор принимал участие в обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных физико-химических методов и каталитических исследований, написании тезисов и статей.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения с выводами, списка условных обозначений и сокращений, списка использованной литературы из 150 наименований и приложения. Диссертация изложена на 134 страницах, содержит 12 таблиц и 50 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность рассматриваемой работы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** приведен литературный обзор, в котором освещены основные способы переработки ПГ. Рассмотрены основные направления превращений ПГ в зависимости от условий проведения процесса и природы используемых катализаторов. Особое внимание уделено массивным и нанесенным железосодержащим системам как перспективным катализаторам окисления многоатомных спиртов.

Во **второй главе** приведены методики синтеза нанесенных катализаторов, описаны физико-химические методы исследования свойств и структуры каталитических систем (методы РФА, РФлА, ТПВ-H_2, низкотемпературная адсорбция N_2 (-196 °С), спектральные методы исследования ЭСДО и КР спектроскопия, методы исследования кислотных свойств ТПД NH_3 и импульсная адсорбция NH_3), условия проведения каталитических экспериментов по парофазному окислению ПГ. Объектами исследования были две серии нанесенных железосодержащих катализаторов: Fe-P-O ($FePO_4/SiO_2$) и Fe-Mo-O катализаторы (Mo-Fe-O/SiO_2). В качестве носителя использовали силикагель марки КСКГ (ООО «Салаватский катализаторный завод», г. Салават, $S_{БЭТ}$=300-350 м^2/г).

Нанесенные $FePO_4/SiO_2$ катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоёмкости силикагеля раствором $Fe(NO_3)_3$ с последующим осаждением раствором ортофосфата аммония. Расчет содержания активного компонента проводили на $FePO_4$ – 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 % мас. Модифицирование поверхности катализатора $5FePO_4/SiO_2$ осуществляли методом пропитки по влагоемкости водными растворами $NaNO_3$ или $CsNO_3$ с последующим разложением солей при 400 и 600 °С в течение 8 ч соответственно. Содержание модификатора рассчитывалось из отношения n(Me)/n(Fe) = 0.05 моль. Образец сравнения Fe_2O_3/SiO_2 с содержанием 2,6 % мас Fe_2O_3, также был приготовлен пропиткой по влагоемкости силикагеля водным раствором $Fe(NO_3)_3$ с последующей высокотемпературной обработкой при 500 °С.

Fe-Mo-O катализаторы были приготовлены методами совместной и последовательной пропитки по влагоемкости. Содержание MoO_3 во всех приготовленных образцах составляло 10 % мас, что соответствует монослойному покрытию (1,2-1,5 атома Mo) поверхности носителя. Серия катализаторов Mo-Fe-O/SiO_2 была синтезирована методом совместной пропитки лимоннокислым раствором, содержащим оба компонента - гептамолибдат аммония и нитрат железа (III) в соответствующих концентрациях. Для серии катализаторов $MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$ и $Fe_2O_3/MoO_3/SiO_2$, приготовленной методом последовательной пропитки, варьировали порядок введения компонентов, при этом мольное отношение Mo/Fe составляло 1.5 и 3. Для образцов $Fe_2O_3/1.5MoO_3/SiO_2$ и $Fe_2O_3/3MoO_3/SiO_2$ первая стадия включала пропитку носителя лимоннокислым раствором гептамолибдата аммония. Далее катализаторы пропитывали раствором нитрата железа (III) соответствующей концентрации (*прямой порядок введения*). Образцы $1.5MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$ и $3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$ были приготовлены при *обратном порядке* введения компонентов. Индивидуальные оксидные катализаторы MoO_3/SiO_2 и Fe_2O_3/SiO_2 были приготовлены методом пропитки по влагоемкости как образцы сравнения. Количество нанесенного компонента в модельных образцах составляло 10 % мас. Полученные образцы были высушены при 110 °С и прокалены при 500 °С. В качестве образца сравнения также использовали образец Ag/SiO_2, синтезированный методом пропитки по влагоемкости раствором $AgNO_3$. Приготовленный образец был высушен при 70 °С и прокален в потоке воздуха при 500 °С с последующим восстановлением при 200 °С в потоке H_2/Ar.

Каталитические свойства синтезированных катализаторов были исследованы в реакции парофазного окисления ПГ в МГО при температуре 350°С (состав входящей смеси: 3 % об. $C_3H_6(OH)_2$, 3.7 % об. O_2, 62 % об. N_2, 30 % об. H_2O).

В **третьей главе** настоящей работы изложены результаты исследования фазового состава, физико-химических и каталитических свойств нанесенных $FePO_4/SiO_2$ катализаторов в реакции парофазного окисления ПГ в МГО. В табл. 1 приведены обозначения приготовленных образцов катализаторов, расчетное содержание нанесенного компонента и элементный состав по данным РФлА, а также величины удельной площади поверхности.

Таблица 1 – Химический состав и текстурные характеристики нанесенных Fe-P-O катализаторов

Образец	Расчетные данные			Химический состав по данным РФлА			$S_{БЭТ}$, $м^2/г$
	P/Fe, моль	Fe_2O_3, % мас.	P_2O_5, % мас.	P/Fe, моль	Fe_2O_3, % мас.	P_2O_5, % мас.	
$2.5FePO_4/SiO_2$	2	1.3	2.3	2.4	1.5	3.2	336
$5FePO_4/SiO_2$	2	2.6	4.6	2.4	2.4	5.1	289
$7.5FePO_4/SiO_2$	2	3.9	6.9	3.1	2.9	7.9	269
$10FePO_4/SiO_2$	2	5.3	9.4	2.4	4.4	9.4	265
Fe_2O_3/SiO_2*	-	2.6	-	-	2.8	-	307
$Na\text{-}5FePO_4/SiO_2$	2	2.6	4.6	2.6	2.1	4.8	262
$Cs\text{-}5FePO_4/SiO_2$	2	2.6	4.6	2.3	2.4	4.8	255

* Образец сравнения

На рис. 1 представлены результаты КР спектроскопии и РФА. Показано, что на поверхности нанесенных $FePO_4/SiO_2$ катализаторов сформирована высокодисперсная кристаллическая фаза фосфата железа (III) с тетраэдрической координацией иона железа, о чем свидетельствуют характерные полосы в КР спектрах образцов при 1015 и 1090 $см^{-1}$ (рис. 1а). Причем интенсивность полос увеличивается с ростом количества нанесенного фосфата железа. Также в КР спектре образца с низким содержанием $FePO_4$ (2,5 %) присутствует слабоинтенсивная полоса при 605 $см^{-1}$, соответствующая симметричным колебаниям атома кислорода относительно Fe в тетраэдрах FeO_4. На рентгенограммах $FePO_4/SiO_2$ катализаторов также присутствуют основные рефлексы, соответствующие кристаллическому $FePO_4$ (согласно PDF Card 01-077-0094) (рис. 1б).

Исследование окислительно-восстановительных свойств $FePO_4/SiO_2$ катализаторов проведено методом ТПВ-H_2 (рис. 2). ТПВ-профили катализаторов $FePO_4/SiO_2$ имеют две температурные области поглощения водорода: от 25 до 600 °С и > 600 °С. Для образцов $2.5FePO_4/SiO_2$ и $5FePO_4/SiO_2$ наблюдается интенсивное поглощение H_2 в области 300-600 °С с максимумом восстановления при 540-550 °С.

Восстановление образца $5FePO_4/SiO_2$ в области температур выше 600 °С протекает более интенсивно по сравнению с $2.5FePO_4/SiO_2$. При этом введение щелочных модификаторов (Na, Cs) на поверхность катализатора $5FePO_4/SiO_2$ не оказывает существенного влияния на характер восстановления нанесенного компонента, что можно наблюдать на вкладке рис. 2.

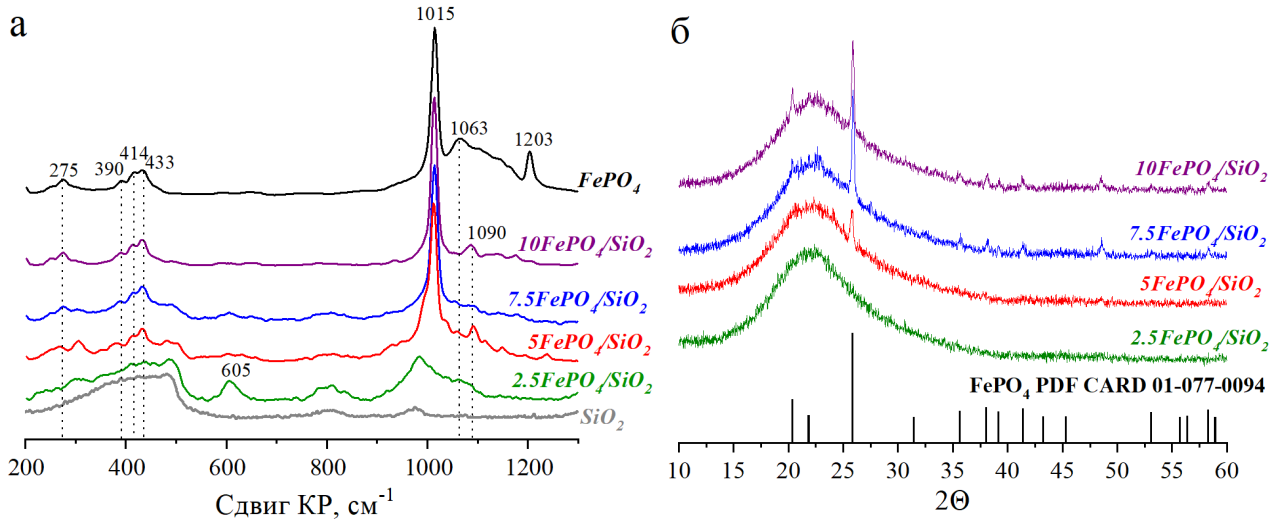

Рисунок 1 – Результаты КР спектроскопии (а) и РФА (б) для железо-фосфатных катализаторов

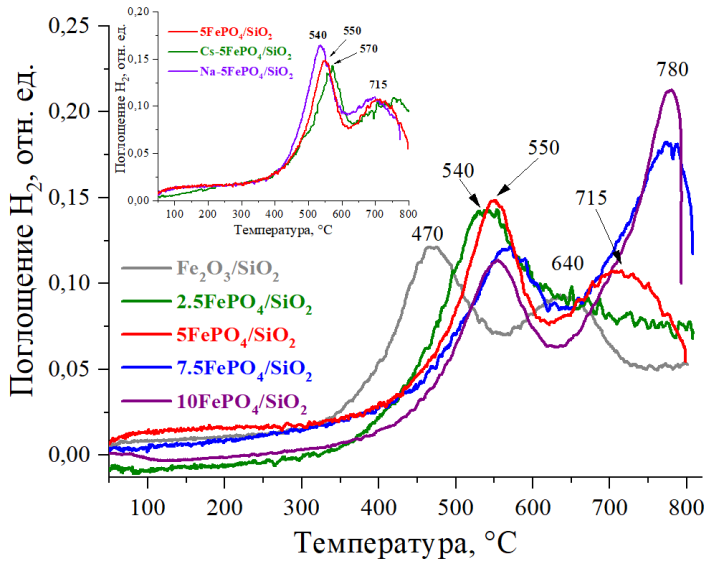

Рисунок 2 – ТПВ профили $FePO_4/SiO_2$ катализаторов

С увеличением содержания нанесенного компонента H_2-ТПВ профили для катализаторов $7.5FePO_4/SiO_2$ и $10FePO_4/SiO_2$ изменяются – наблюдается интенсивное поглощение водорода в высокотемпературной области (> 600 °C). В то же время с ростом количества нанесенного $FePO_4$ в нанесенных образцах площадь высокотемпературного пика в области 600 – 800 °C в H_2-ТПВ профилях для всех образцов увеличивается. Подобный эффект может быть связан со изменением дисперсности нанесенного компонента (рис. 1б) и формированием б*о*льшего количества активных центров принимающих участие в восстановлении в режиме H_2-ТПВ на поверхности катализаторов с содержанием $FePO_4$ > 5 % мас.

В области температур 400-600 °C происходит частичное восстановление нанесенного $FePO_4$ с образованием фазы $Fe_2Fe(P_2O_7)_2$, включающей 2-х и 3-х валентные катионы железа. В более высокотемпературной области образуется пирофосфат железа $Fe_2P_2O_7$, что хорошо согласуется с литературными данными. В тоже время нельзя исключать присутствия частиц оксида железа на поверхности образцов $2.5FePO_4/SiO_2$ и $5FePO_4/SiO_2$, которые восстанавливаются до 700 °C.

На рис. 3 представлены результаты каталитических экспериментов при времени контакта 0,008 с и температуре 400 °C для серии $FePO_4/SiO_2$ катализаторов и образцов, модифицированных соединениями щелочных металлов (Na, Cs). Также в работе было проведено исследование каталитических свойств образца сравнения – массивного $FePO_4$.

Показано, что массивный образец $FePO_4$ проявляет достаточно высокую активность в реакции окисления ПГ с преобладанием вклада неселективных реакций с разрывом С–С связи в молекуле диола, при этом селективность по целевому продукту – метилглиоксалю – не превышает 5 %. Важно отметить, что распределение активного компонента $FePO_4$ по поверхности SiO_2 носителя способствует повышению селективности по метилглиоксалю до ~ 15 % для немодифицированной серии $FePO_4/SiO_2$ катализаторов.

Так, увеличение количества нанесенного $FePO_4$ сопровождается снижением величины конверсии ПГ и селективностей по основным продуктам его превращения – метилглиоксалю и формальдегиду (рис. 3а). Причем для образцов с содержанием $FePO_4$ 7,5 и 10 % мас. характерна близкая степень превращения ПГ, при этом селективности по метилглиоксалю и формальдегиду возрастают.

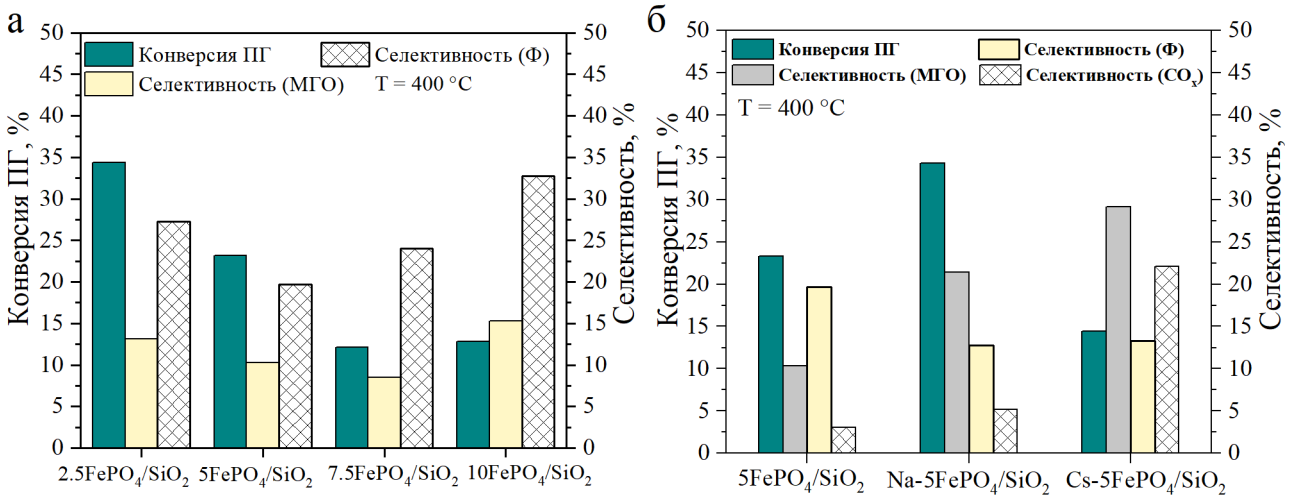

Рисунок 3 – Каталитические свойства $FePO_4/SiO_2$ катализаторов (а) и образцов, модифицированных соединениями щелочных металлов (Na, Cs) (б) (ПГ – пропиленгликоль, МГО – метилглиоксаль, Ф – формальдегид)

Подобный эффект связан с изменением соотношения между кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами поверхности синтезированных катализаторов, что сопровождается изменением основных направлений превращений пропиленгликоля, таких как окисление, дегидрирование, дегидратация. Повышенная конверсия ПГ для катализаторов, содержащих $FePO_4$ в количестве 2.5 и 5 мас. %, связана с низкотемпературным восстановлением (до 600 °C) основного количества центров Fe^{3+} в отличии от образцов с содержанием $FePO_4$ 7,5 и 10 % мас., что объясняется дисперсностью частиц активного компонента согласно результатам РФА и КР спектроскопии (рис. 1). Повышение содержания нанесенного фосфата железа сопровождается увеличением количества свободных H_2PO_x- групп, адсорбированных на поверхности силикагеля и формирующих кислотные центры Бренстеда, которые способствуют протеканию последовательных превращений продуктов селективного окисления с пропиленгликолем с образованием 1,3-диоксоланов.

Для установления влияния кислотно-основных свойств на каталитические свойства нанесенных Fe-P-O катализаторов в реакции окисления ПГ было проведено модифицирование поверхности образца $5FePO_4/SiO_2$ соединениями щелочных металлов – Na и Cs. В табл. 2

представлены результаты исследования кислотных свойств методом ТПД-NH_3 катализатора $5FePO_4/SiO_2$ и модифицированных образцов.

Таблица 2 – Кислотные свойства образцов по данным ТПД-NH_3

Образец	$T_{макс.}$, °C		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_Σ
$5FePO_4/SiO_2$	105	500	440	136	576
Na + $5FePO_4/SiO_2$	125	–	254	–	254
Cs + $5FePO_4/SiO_2$	100	–	244	–	244

* T_I, T_{II} – температуры максимумов пиков для форм I и II; C_I, C_{II} и C_Σ – концентрации кислотных центров в формах I, II и суммарная, соответственно

Методом ТПД-NH_3 установлено, что поверхность немодифицированного $5FePO_4/SiO_2$ образца представлена двумя типами центров, соответствующих слабым (I тип) и сильным (II тип) кислотным центрам (табл. 2). Введение соединений Na или Cs на поверхность $5FePO_4/SiO_2$ катализатора способствует снижению концентрации слабых кислотных центров I типа до 254 и 244 мкмоль/г для Na- и Cs-модифицированного образцов, соответственно. При этом высокотемпературный пик десорбции аммиака полностью исчезает, что свидетельствует о том, что выбранное количество модификатора взаимодействует не только с сильными кислотными центрами, но и частично со слабыми. Суммарная концентрация кислотных центров на поверхности модифицированных образцов уменьшается в 2 раза по сравнению с $5FePO_4/SiO_2$.

Исследования каталитических свойств модифицированных Na-$5FePO_4/SiO_2$ и Cs-$5FePO_4/SiO_2$ катализаторов (рис. 3б) показали, что наиболее активным является Na-модифицированный образец. Изменение кислотных свойств поверхности катализаторов оказывает существенное влияние на селективность реакции по метилглиоксалю. Установлено, что снижение кислотности поверхности путем введения щелочных модификаторов приводит к существенному увеличению селективности по МГО с 10 % для $5FePO_4/SiO_2$ до 30 % для модифицированного образца Cs-$FePO_4/SiO_2$. Подобный эффект может быть связан с частичным подавлением последовательных превращений продуктов селективного окисления с образованием 1,3-диоксоланов.

Таким образом, нанесенные катализаторы $FePO_4/SiO_2$ проявляют активность в реакции окисления пропиленгликоля. Установлено, что селективность по метилглиоксалю для немодифицированных катализаторов связана с состоянием нанесенного активного компонента и его способностью к восстановлению-окислению под действием реакционной смеси. Введение щелочных модификаторов (Na, Cs) позволяет осуществлять контроль над кислотными свойствами поверхности нанесенных Fe-P-O катализаторов, подавляя образование сильных кислотных центров, и тем самым способствовать повышению селективности по МГО при высокой конверсии ПГ.

Четвертая глава посвящена исследованию физико-химических и каталитических свойств нанесенных Fe-Mo-O катализаторов в парофазном окислении ПГ. **Первая часть четвертой главы** посвящена исследованию зависимости физико-химических и

каталитических свойств от мольного соотношения между активными компонентами – Fe и Mo – в Mo-Fe-O/SiO_2 катализаторах, приготовленных методом совместной пропитки. В табл. 3 представлены обозначения нанесенных Fe-Mo-O катализаторов, приготовленных методом совместной пропитки, а также результаты РФлА, суммарное количество кислотных центров поверхности по результатам импульсной адсорбции аммиака и величины удельной площади поверхности.

Методом РФА установлено, что все приготовленные Mo-Fe-O/SiO_2 катализаторы являются рентгеноаморфными. На рис. 4 представлены результаты КР спектроскопии и ТПВ-H_2. Методом КР спектроскопии (рис. 4а) установлено, что в нанесенных Mo-Fe-O/SiO_2 катализаторах на поверхности носителя образуются частицы фазы $Fe_2(MoO_4)_3$ (п.п. при 785 $см^{-1}$), при этом для образцов с отношением Mo/Fe < 1.5 характерно присутствие полос поглощения, соответствующих оксиду железа (полосы при 285 и 218 $см^{-1}$). С увеличением отношения Mo/Fe до 3 появляются характерные полосы MoO_3 (полоса при 823 $см^{-1}$). Также методами ЭСДО (не приводится в автореферате) и КР спектроскопии обнаружены поверхностные Mo-содержащие центры как тетраэдрически, так и октаэдрически координированные кислородом.

Таблица 3 – Физико-химические характеристики нанесенных Fe-Mo-O/SiO_2 катализаторов

Наименование	Расчетные данные			РФлА		Кол-во моль NH_3/(г·n(Fe+Mo))	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$
	Mo/Fe, моль	MoO_3, % мас.	Fe_2O_3, % мас.	MoO_3, % мас.	Fe_2O_3, % мас.		
0.5Mo-Fe-O/SiO_2	0.5	10	11.1	11.1	11.7	0.23	218
1Mo-Fe-O/SiO_2	1	10	5.6	10.8	5.7	0.26	196
1.5Mo-Fe-O/SiO_2	1.5	10	3.6	9.6	4.1	0.29	196
2.2Mo-Fe-O/SiO_2	2.2	10	2.5	8.7	2.5	0.37	240
3Mo-Fe-O/SiO_2	3	10	1.9	8.6	1.8	0.26	249
Fe_2O_3/SiO_2*	-	0	10	-	10.3	0.06	268
MoO_3/SiO_2*	-	10	0	9.4	-	0.58	137

* – образцы сравнения

ТПВ-H_2 профили нанесенных катализаторов Mo-Fe-O/SiO_2 с различным отношением Mo/Fe (рис. 4б) содержат общий пик поглощения водорода с максимумом при 560-640 °С и плечом при 400-550 °С. Следует отметить, что температура максимального поглощения водорода зависит от соотношения между вводимыми компонентами и увеличивается с ростом отношения Mo/Fe, что подтверждает взаимодействие нанесенных компонентов между собой.

Согласно результатам импульсной адсорбции NH_3 (табл. 2) суммарное количество кислотных центров на поверхности образца сравнения MoO_3/SiO_2 больше в 3 раза, по сравнению с образцом Fe_2O_3/SiO_2. В то же время совместное присутствие Mo и Fe в образце 0.5Mo-Fe-O/SiO_2 (наибольшее содержание Fe в составе катализатора, табл. 2) способствует увеличению количества поглощенного NH_3 относительно образца сравнения MoO_3/SiO_2.

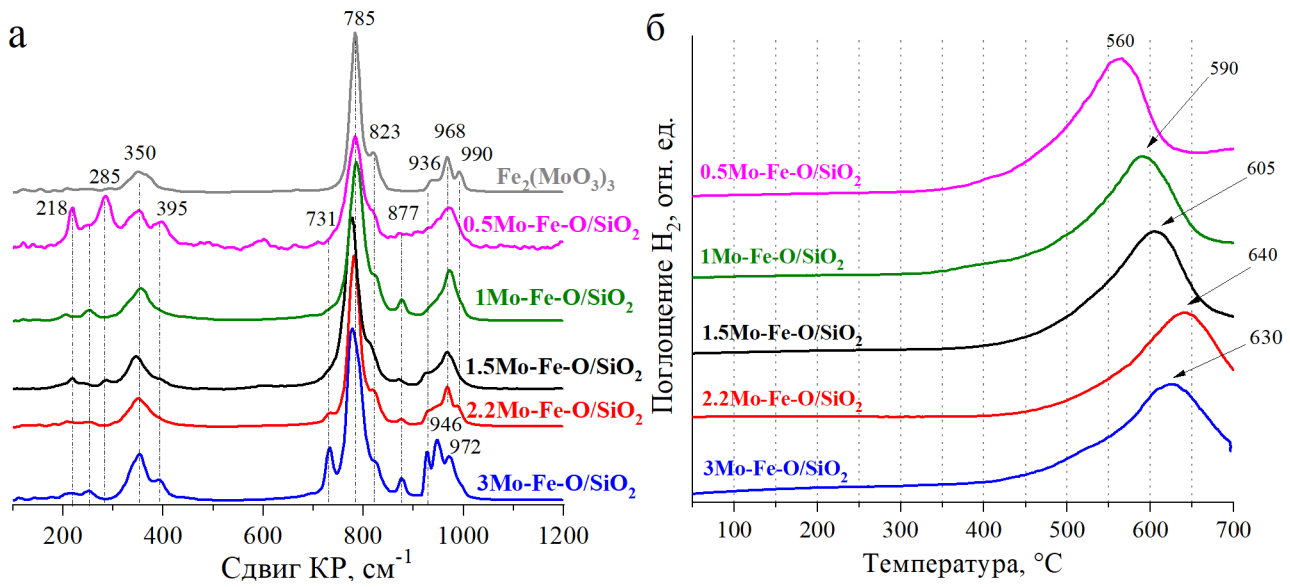

Рисунок 4 – КР спектры (а) и ТПВ-H_2 профили (б) Mo-Fe-O/SiO_2 катализаторов

Для Mo-Fe-O/SiO_2 катализаторов, приготовленных методом совместной пропитки, наблюдается снижение суммарного количества кислотных центров поверхности с ростом отношения Mo/Fe. Следует отметить, что формирование фазы $Fe_2(MoO_4)_3$ на поверхности катализаторов также способствует изменению суммарного количества кислотных центров на поверхности образцов. Для катализатора 3Mo-Fe-O/SiO_2 и образца сравнения MoO_3/SiO_2 характерно присутствие одинакового количества Mo в составе (табл. 3), однако суммарное количество кислотных центров катализатора 3Mo-Fe-O/SiO_2 ниже почти в 2 раза. Таким образом, формирование $Fe_2(MoO_4)_3$ на поверхности носителя приводит к перераспределению количества кислотных центров.

Данные каталитических исследований Fe-Mo-O образцов в реакции окисления ПГ представлены на рис. 5, зависимость конверсии пропиленгликоля от времени контакта для серии катализаторов Mo-Fe-O/SiO_2, приготовленных методом совместной пропитки, а также для образцов сравнения Fe_2O_3/SiO_2 и MoO_3/SiO_2 при времени контакта ~0.01 с. Конверсия ПГ для всех Mo-Fe-O/SiO_2 образцов растет с увеличением времени контакта. Однокомпонентный MoO_3/SiO_2 образец проявляет незначительную активность среди исследуемых образцов (рис. 5б). В ряду двухкомпонентных катализаторов совместное присутствие Mo и Fe в составе приводит к закономерному увеличению конверсии пропиленгликоля, что свидетельствует о том, что активность Mo-Fe-O/SiO_2 катализаторов обусловлена, главным образом, наличием Fe-содержащих центров. При этом катализаторы с наибольшим содержанием железа 0.5Mo-Fe-O/SiO_2 и 1Mo-Fe-O/SiO_2 (табл. 3) проявляют большую активность по сравнению с однокомпонентным Fe_2O_3/SiO_2 катализатором, что нельзя объяснить только присутствием в них индивидуального оксида железа. Так, для 0.5Mo-Fe-O/SiO_2 и Fe_2O_3/SiO_2 образцов, характеризующихся близким содержанием оксида железа, конверсия ПГ при одинаковом времени контакта отличается в три раза, что, учитывая незначительную активность индивидуального оксида молибдена, было отнесено к совместному присутствию в образце 0.5Mo-Fe-O/SiO_2 оксидов железа и молибдена. Таким образом, в образцах 0.5Mo-Fe-O/SiO_2

наблюдается неаддитивное увеличение активности образцов с увеличением в них количества железа.

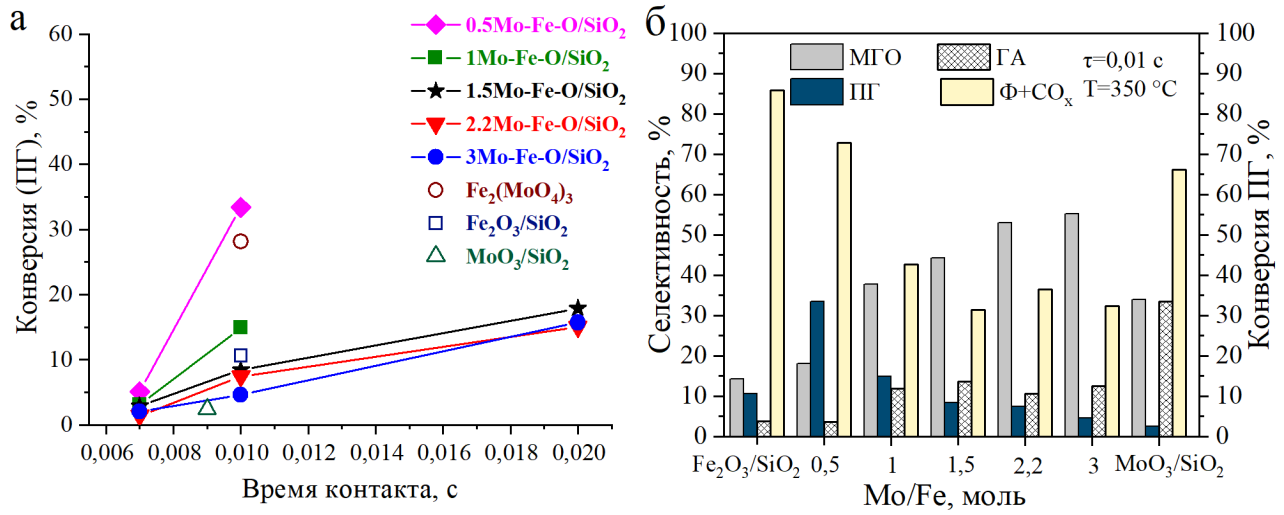

Рисунок 5 – Каталитические свойства Mo-Fe-O/SiO_2, приготовленных методом совместной пропитки: (а) конверсия ПГ от времени контакта, (б) состав продуктов от мольного отношения Mo/Fe

На распределение продуктов значительное влияние также оказывает соотношение Mo/Fe (рис. 5б). При времени контакта 0.01 с образец MoO_3/SiO_2 показал высокую суммарную селективность по МГО и ГА (~67 %) с эквимолярным соотношением между ними, в то время для Fe_2O_3/SiO_2 характерна низкая селективность ~22 %. Для катализаторов с соотношением Mo/Fe≥1 большой вклад (50–68 %) также составляют продукты селективного окисления (МГО, ГА).

Уменьшение соотношения Mo/Fe до 0.5, т.е. при максимальном содержании железа в 0.5Mo-Fe-O/SiO_2 катализаторе, приводит к преобладанию продуктов глубокого окисления, как и для Fe_2O_3/SiO_2 образца, что свидетельствует о преобладании маршрутов превращений ПГ с разрывом C–C связи на Fe-содержащих центрах.

В целом варьирование мольного отношения Mo/Fe приводит к изменению соотношения продуктов парциального окисления в сторону преимущественного образования МГО по сравнению с MoO_3/SiO_2 образцом (рис. 5б). С увеличением количества железа в Mo-Fe-O/SiO_2 катализаторах селективность по целевому продукту МГО проходит через максимум. При этом селективность по промежуточному продукту ГА практически не зависит от соотношения Mo/Fe и уменьшается с ростом конверсии ПГ. Наблюдаемый эффект связан с присутствием центров Mo–O–Fe в образцах с мольным соотношением Mo/Fe≥1, в то время как в образцах Mo-Fe-O/SiO_2 с соотношением Mo/Fe ~ 0.5 и Fe_2O_3/SiO_2 присутствуют избыточные Fe–O–Fe центры глубокого окисления.

Таким образом, избыточное содержание центров Fe–O–Fe на поверхности катализаторов с низким соотношением Mo/Fe приводит к нецелевой конверсии ПГ, в то время как, центры на поверхности MoO_3/SiO_2 недостаточно активны (рис. 5б). Сохраняя содержание Mo на поверхности SiO_2 при варьировании количества Fe в составе нанесенных оксидных Fe-Mo-O катализаторов, определено оптимальное соотношение Mo/Fe, позволяющее

увеличить не только конверсию ПГ, но и селективность по целевому продукту – метилглиоксалю.

Вторая часть четвертой главы посвящена исследованию влияния способа приготовления нанесенных Fe-Mo-O катализаторов на их фазовый состав, свойства активной поверхности и каталитические свойства. Для установления влияния способа приготовления синтезирована серия образцов методом последовательной пропитки при варьировании порядка введения компонентов на поверхность SiO_2 и мольного соотношения Mo/Fe, равного 1.5 и 3. В табл. 4 представлены обозначения нанесенных Fe-Mo-O катализаторов, приготовленных методом последовательной пропитки, а также результаты элементного анализа РФлА, суммарное количество кислотных центров поверхности по результатам импульсной адсорбции аммиака и величины площади удельной поверхности.

Таблица 4 – Физико-химические характеристики Fe-Mo-O катализаторов

Наименование	Расчетные данные			РФлА		Кол-во моль NH_3/(г·n(Fe+Mo))	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$
	Mo/Fe, моль	MoO_3, % мас.	Fe_2O_3, % мас.	MoO_3, % мас.	Fe_2O_3, % мас.		
$Fe_2O_3/1.5MoO_3/SiO_2$	1.5	10	3.7	9.4	3.3	0.25	134
$1.5MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$	1.5	10	3.7	9.97	3.8	0.31	197
$1.5Mo\text{-}Fe\text{-}O/SiO_2$	1.5	10	3.6	9.6	4.1	0.29	196
$Fe_2O_3/3MoO_3/SiO_2$	3.0	10	1.9	9.7	1.6	0.21	190
$3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$	3.0	10	1.9	8.6	1.8	0.38	249
$3Mo\text{-}Fe\text{-}O/SiO_2$	3	10	1.9	8.6	1.8	0.26	249
Fe_2O_3/SiO_2*	-	0	10	-	10.3	0.06	268
MoO_3/SiO_2*	-	10	0	9.4	-	0.58	137

* – образцы сравнения

Для подробного рассмотрения распределения нанесенных компонентов MoO_3 и Fe_2O_3 на отдельных стадиях приготовления катализаторов, было проведено исследование текстурных характеристик образцов сравнения MoO_3/SiO_2 и Fe_2O_3/SiO_2 (рис. 6). Согласно анализу изотерм адсорбции-десорбции и характера распределения пор по размерам по сравнению с исходным носителем и образцом Fe_2O_3/SiO_2 можно сделать вывод о равномерном распределении оксида железа на поверхности носителя.

Для образца MoO_3/SiO_2 наблюдается противоположный эффект. Снижение величины удельной площади поверхности по сравнению с исходным носителем связано с частичным заполнением мезопор носителя частицами MoO_x полимолибдатной структуры. Наблюдаемый эффект связан с условиями приготовления при введении Mo-содержащего компонента в первой стадии пропитки. Введение Mo-содержащего компонента на поверхность носителя проводилось из лимоннокислого раствора при pH=2. В лимоннокислом растворе гептамолибдата аммония формируются комплексы состава $[(MoO_2)_2O(H_2cit)_2]^{2-}$ [4], адсорбция таких комплексов на поверхности носителя с последующей термообработкой приводит к образованию полимолибдатных структур $Mo_7O_{24}^{6-}$. Лимонная кислота не только способствует достижению нужной концентрации прекурсора в пропиточном растворе, но и предотвращает образование возможных поверхностных соединений с носителем.

На рис. 7 представлены текстурные характеристики нанесенных Fe-Mo-O катализаторов, приготовленных методами совместной и последовательной пропитки. Согласно анализу изотерм адсорбции-десорбции и изменению характера распределения пор по размерам для исходного носителя и приготовленных катализаторов, наблюдается заметное уменьшение удельной площади поверхности (табл. 4) для образцов $Fe_2O_3/1.5MoO_3/SiO_2$ и $Fe_2O_3/3MoO_3/SiO_2$, приготовленных при введении Mo-содержащего компонента на поверхность носителя в первой стадии пропитки. Подобный эффект связан с частичным заполнением мезопор носителя частицами MoO_x полимолибдатной структуры, локализованными в устьях мезопор, как было показано для образца сравнения MoO_3/SiO_2. Для образцов, приготовленных методом совместной пропитки, наблюдается более равномерное распределение компонентов на поверхности SiO_2.

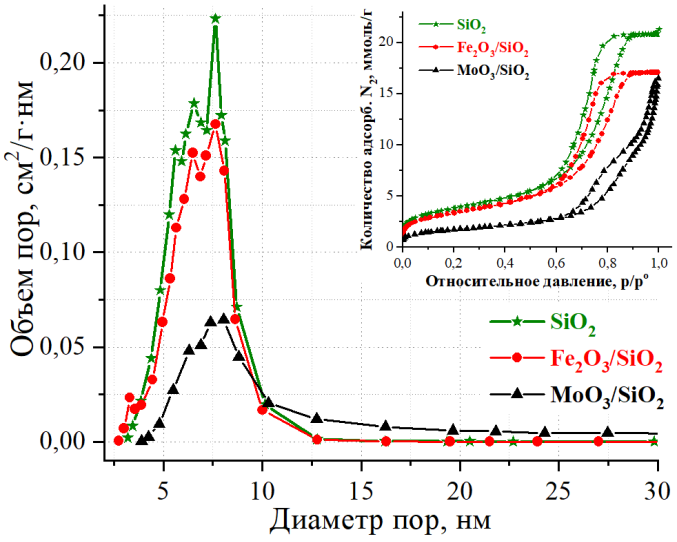

Рисунок 6 – Текстурные характеристики образцов сравнения и исходного носителя SiO_2

На рисунке 8 представлены КР спектры образцов с мольным соотношением Mo/Fe = 1.5 и 3.0, приготовленных методом последовательной пропитки с варьированием порядка введения компонентов. Для каждого образца представлено несколько спектров, снятых с разных участков поверхности. Поверхность исследуемых катализаторов представлена 2 типами участков. Первый тип содержит п.п. (синий спектр на рис. 8), характерные для фазы $Fe_2(MoO_4)_3$. На втором типе участков (черный спектр на рис. 8) для всех образцов, приготовленных методом последовательного нанесения, присутствуют п.п. в области 220-610 см$^{-1}$, несколько отличающиеся по интенсивности в зависимости от соотношения вводимых компонентов. Полосы поглощения при 220, 290, 403-406, 490 и 607 см$^{-1}$ характерны для Fe_2O_3 (черные спектры на рис. 8). Область свыше 780 см$^{-1}$ содержит значительные различия не только в интенсивности, но и положении некоторых полос в зависимости от соотношения компонентов и порядка их введения.

Для катализаторов с мольным отношением Mo/Fe = 1.5 (рис. 8 а и в) наблюдается формирование $Fe_2(MoO_4)_3$ (синие спектры, рис. 8а и в), а также совместное присутствие Fe_2O_3 и $Fe_2(MoO_4)_3$ (черные спектры, рис. 8а и в). Интенсивная полоса при 877 см$^{-1}$ в спектре образца $Fe_2O_3/1.5MoO_3/SiO_2$ (черный спектр, рис. 8а) соответствует частицам $[Mo_7O_{24}]^{6-}$. Причем соотношение интенсивностей полос при 785 см$^{-1}$ и 877 см$^{-1}$ в спектрах обоих образцов зависит от порядка введения компонентов на поверхность носителя. Когда Mo-содержащий компонент введен во второй стадии пропитки (образец $1.5MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$), более интенсивной является полоса при 785 см$^{-1}$ (черный спектр, рис. 8в).

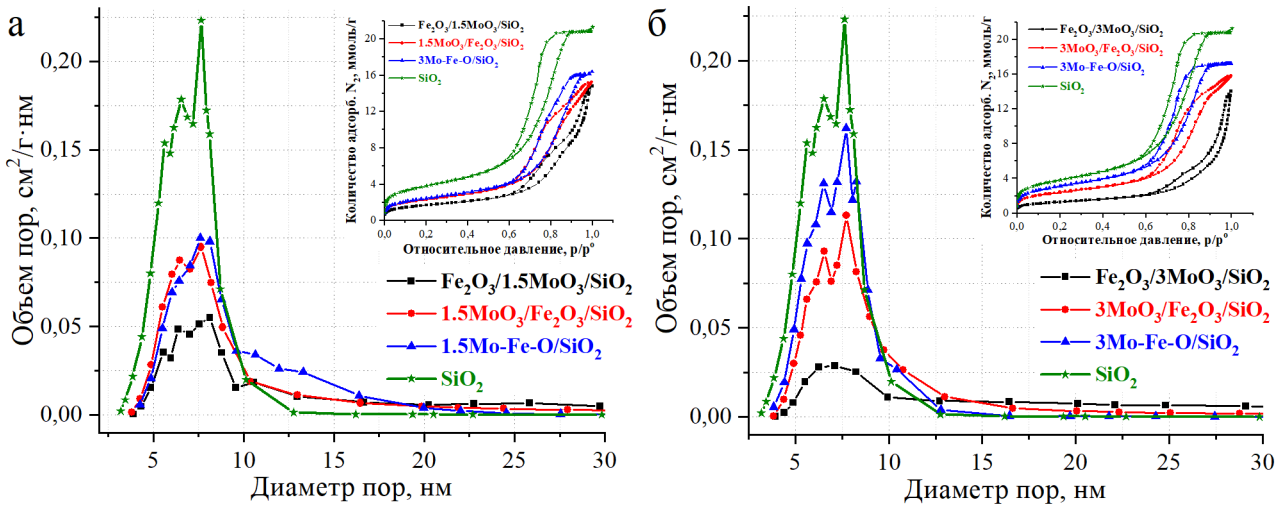

Рисунок 7 – Текстурные характеристики исходного носителя SiO_2 и серии Fe-Mo-O катализаторов, приготовленных при варьировании порядка введения компонентов ((а) Mo/Fe=1.5 моль, (б) Mo/Fe=3 моль)

В спектре образца $Fe_2O_3/1.5MoO_3/SiO_2$ (черный спектр, рис. 8а), приготовленного при прямом порядке введения компонентов, более интенсивна полоса при 877 см$^{-1}$, что может быть связано с формированием полимолибдатных структур $Mo_7O_{24}^{6-}$, локализованных в мезопорах SiO_2, что согласуется с результатами низкотемпературной адсорбции азота (рис. 6 и 7).

При увеличении мольного отношения Mo/Fe до 3 в спектрах катализаторов $Fe_2O_3/3MoO_3/SiO_2$ и $3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$ (рис. 8б и 8г) также обнаружены участки, содержащие разные фазы. Причем, порядок введения компонентов на поверхность носителя существенно влияет на распределение фаз. Для обоих образцов установлено образование фазы $Fe_2(MoO_4)_3$, независимо от порядка введения компонентов, о чем свидетельствует характерный спектр (синие спектры, рис. 8б и 8г). Для образца $3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$ (рис. 8г) обнаружено совместное присутствие $Fe_2(MoO_4)_3$ и MoO_3 при общем снижении интенсивности полос, связанных с Fe-содержащими центрами. Вместе с тем, на поверхности, согласно спектру на рис. 8г (красный спектр), существуют отдельные участки, покрытые только Mo-содержащими частицами. В представленном спектре обнаружена полоса при 823 см$^{-1}$, которая характеризует фазу MoO_3. Обсуждаемый спектр также совпадает с КР спектром образца сравнения MoO_3/SiO_2 (не приводится). В спектре катализатора $Fe_2O_3/3MoO_3/SiO_2$ (черный спектр, рис. 8б), приготовленного при введении Mo-содержащего компонента в первой стадии пропитки, характерные полосы фазы $Fe_2(MoO_4)_3$ более интенсивны по сравнению со спектром образца $3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$ (черный спектр, рис. 8г). Важно отметить, что в спектре образца $Fe_2O_3/3MoO_3/SiO_2$ (черный спектр, рис. 8б) не выявлено полос, соответствующих кристаллическому MoO_3, в отличие от образца $3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$ (черный спектр, рис. 8г).

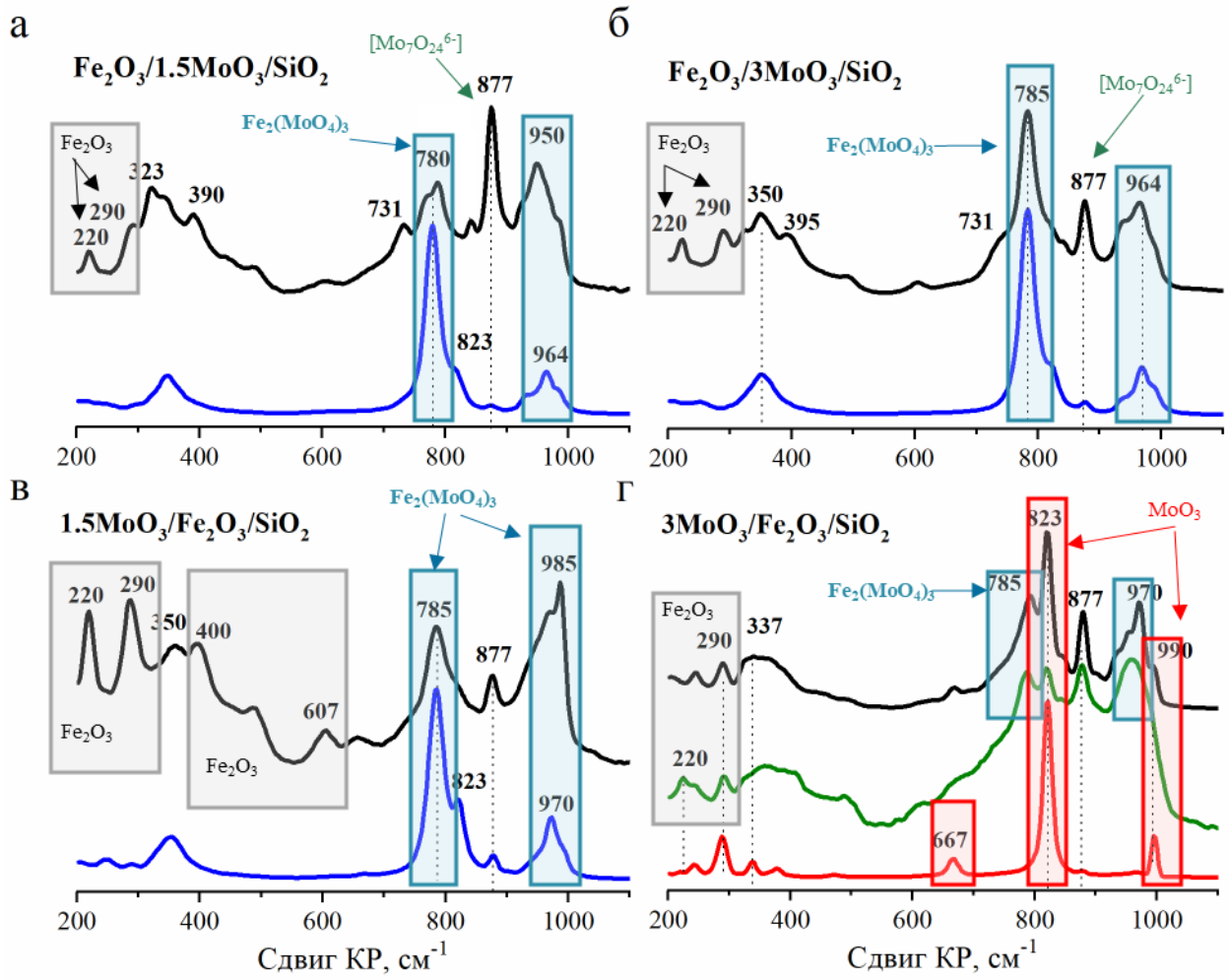

Рисунок 8 – Спектры КР для Fe-Mo-O катализаторов с разным мольным отношением Mo/Fe и порядком введения компонентов на поверхность носителя

На основании анализа данных КР спектроскопии можно заключить, что определяющим фактором в распределении активных компонентов на поверхности катализатора является не только мольное отношение Mo/Fe, но и метод приготовления и порядок введения компонентов. Для катализаторов, приготовленных методом последовательной пропитки с отношением Mo/Fe 1.5, на поверхности образцов в обоих случаях формируются участки, покрытые частицами Fe_2O_3 и $Fe_2(MoO_4)_3$.

При увеличении отношения Mo/Fe до 3, значительную роль в распределении частиц заданного фазового состава играет порядок введения компонентов. При прямом порядке введения, когда первым на поверхность носителя вводится Mo-содержащий компонент, поверхность катализатора $Fe_2O_3/3MoO_3/SiO_2$ представлена как отдельными участками, содержащими Fe_2O_3 или $Fe_2(MoO_4)_3$, так и участками, на поверхности которых совместно присутствуют оба типа центров. В случае обратного порядка введения, когда первым на поверхность носителя вводится Fe-содержащий компонент, поверхность катализатора $3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$ отличается тем, что на ней обнаружены участки, покрытые только Mo-содержащими наночастицами, контактирующими между собой.

При исследовании кислотных свойств поверхности катализаторов, приготовленных методом последовательной пропитки, обнаружена зависимость общего количества кислотных

центров от порядка введения компонентов (табл. 4, рис. 9). Для катализаторов, приготовленных при введении Mo-содержащего компонента во второй стадии (обратный порядок введения), общее количество кислотных центров поверхности увеличивается в 2 раза по сравнению с катализаторами, приготовленными прямым порядком введения, независимо от соотношения Mo/Fe.

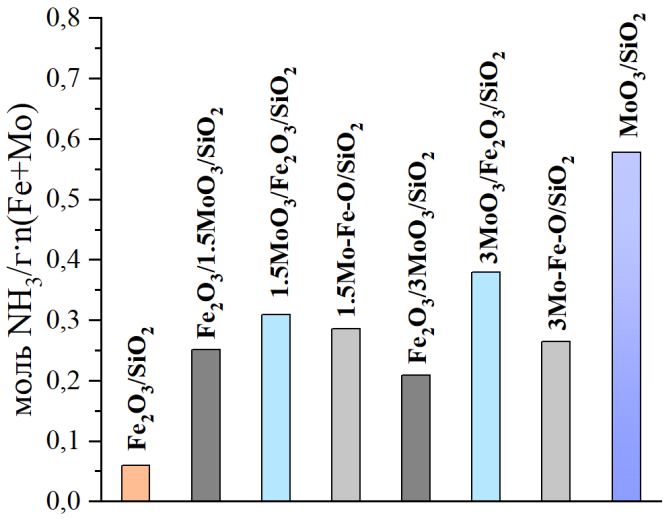

Рисунок 9 – Зависимость кислотных свойств поверхности Fe-Mo-O катализаторов от способа приготовления

Отсутствие явной зависимости общего количества кислотных центров поверхности от соотношения Mo/Fe свидетельствует о синергетическом эффекте между компонентами и определяется порядком введения компонентов. Основной вклад в общую кислотность поверхности вносят Mo-содержащие центры в случае нанесения Mo-содержащего компонента во второй стадии пропитки, соответственно.

На основании совместного анализа полученных результатов КР спектроскопии и импульсной адсорбции NH_3 можно заключить, что в образцах $1.5MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$ и $3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$, приготовленных обратным порядком введения компонентов, образуются контактирующие между собой наночастицы фаз молибдата железа и оксида молибдена, что связано с особенностями распределения частиц FeO_x при введении железосодержащего компонента в первой стадии пропитки и их взаимодействия с MoO_x во второй стадии пропитки.

Исследование реакционной способности Fe-Mo-O катализаторов, приготовленных методом последовательной пропитки, проведено методом ТПВ-H_2. ТПВ-профили всех образцов (не приводятся в автореферате) близки, наблюдается плохо разрешенный пик поглощения водорода в высокотемпературной области с максимумом 595-610 °C, что подтверждает взаимодействие нанесенных компонентов между собой и с носителем с образованием центров Mo и Fe в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении. Присутствие обоих типов Mo- и Fe-содержащих частиц показано методами ЭСДО (не приводится в автореферате) и КР спектроскопии. В то же время нельзя исключить, что в указанном диапазоне температур происходит также разложение и восстановление частиц прекурсора (присутствие которых было также показано методом КР спектроскопии). В ТПВ профиле образца $3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$, приготовленного при обратном порядке введения компонентов, вместе с интенсивным пиком поглощения водорода при 595 °C обнаружено плечо при 530 °C, которое соответствует восстановлению Mo^{6+} в Mo^{4+} в полимерных октаэдрических частицах $Mo_7O_{24}^{6-}$, слабосвязанных с поверхностью носителя, что также согласуется с результатами КР спектроскопии.

Таким образом, методами ЭСДО, КР спектроскопии и ТПВ-H_2 установлена зависимость состава поверхности катализаторов от метода приготовления. При изменении порядка введения компонентов на поверхности катализаторов формируются центры различной природы. Данное заключение также подтверждается исследованием общей кислотности поверхности катализаторов методом импульсной адсорбции NH_3.

На рис. 10 представлены зависимости селективностей по целевому продукту МГО и промежуточному продукту ГА от конверсии ПГ для Fe-Mo-O образцов с отношением Mo/Fe равном 1.5 и 3. Для всех катализаторов наблюдается увеличение селективности по МГО с ростом конверсии ПГ и, соответственно, снижение селективности по промежуточному продукту ГА. При этом катализаторы с отношением Mo/Fe=3 являются более селективными, по сравнению с катализаторами с отношением Mo/Fe=1.5. Максимальное значение селективности по МГО достигало 63 % на образце $3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$, приготовленном методом последовательной пропитки при введении Mo-содержащего компонента во второй стадии пропитки.

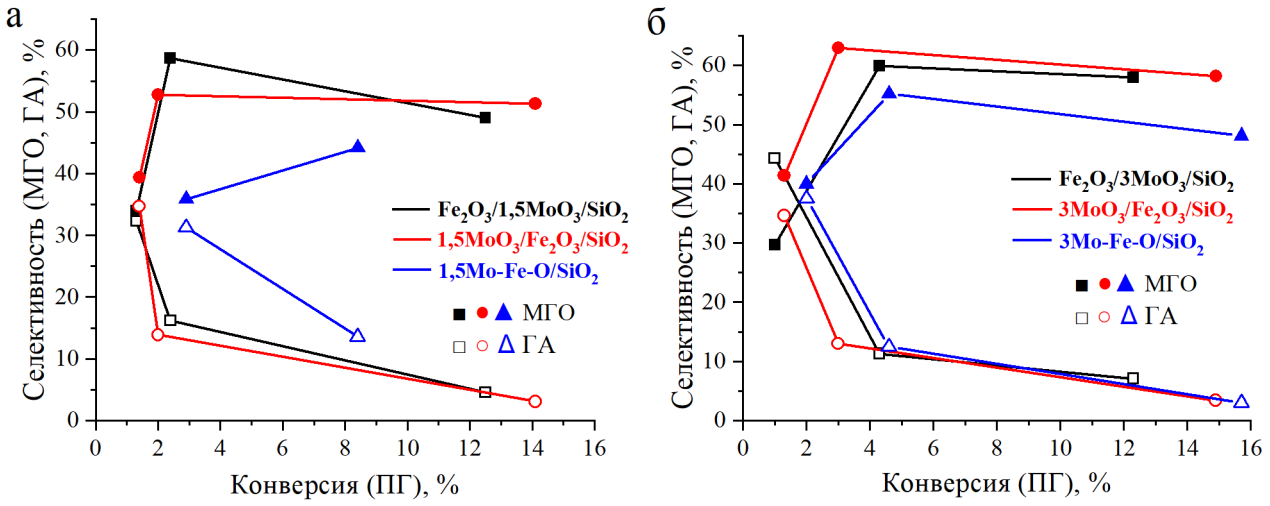

Рисунок 10 – Зависимость селективности по МГО и ГА от конверсии ПГ

Показано, что катализаторы, приготовленные методом последовательной пропитки с отношением Mo/Fe=3, являются более селективными по сравнению с другими образцами. Максимальное значение селективности по метилглиоксалю было достигнуто на катализаторе $3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$, приготовленном при обратном порядке введения компонентов. Полученный результат связан с природой активных центров и их распределением по поверхности носителя.

Согласно исследованию текстурных характеристик (табл. 4) при обратном порядке последовательного введения активных компонентов (в первой стадии прекурсор Fe, затем прекурсор Mo) удельная площадь поверхности практически не снижается. Введение Fe-содержащего компонента в первой стадии пропитки обеспечивает взаимодействие частиц Fe с Si–OH группами носителя, что предотвращает локализацию $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ комплексов в устьях мезопор, и тем самым способствует равномерному распределению частиц MoO_x на внешней

поверхности носителя с образованием высокодисперсных частиц молибдата железа и тетраэдрических MoO_x частиц (схема 1, б).

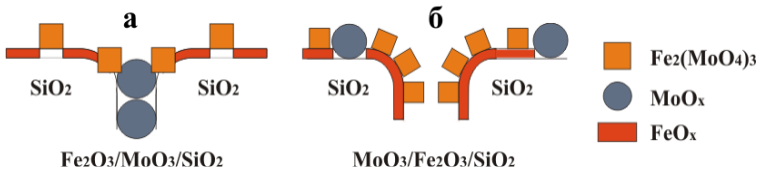

Схема 1 – Распределение активных фаз на поверхности SiO_2 в зависимости от порядка введения компонентов

Сделанное заключение также подтверждается методом КР спектроскопии, так как на поверхности катализатора $3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$ были обнаружены участки поверхности, покрытые только центрами MoO_x (красный спектр, рис. 8г). Более того, участков, покрытых только FeO_x структурами (которые приводят к нецелевой конверсии пропиленгликоля), не обнаружено. Такие участки характерны и для катализатора $1.5MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$, приготовленного тем же методом, но с повышенным содержанием Fe.

Таким образом, комплексом физико-химических методов установлено, что изменение порядка введения компонентов и их соотношения позволяет создавать центры требуемого состава и структуры на поверхности Fe-Mo-O катализаторов. Так, изменение порядка введения компонентов приводит к формированию центров различной природы на поверхности катализаторов, что также подтверждается исследованием общей кислотности поверхности катализаторов методом импульсной адсорбции NH_3. Введение Mo-содержащего компонента во второй стадии пропитки при соотношении Mo/Fe=3 позволяет достичь баланса между количеством доступных активных центров и их кислотными свойствами, что обеспечивает высокую селективность по метилглиоксалю в процессе окисления пропиленгликоля.

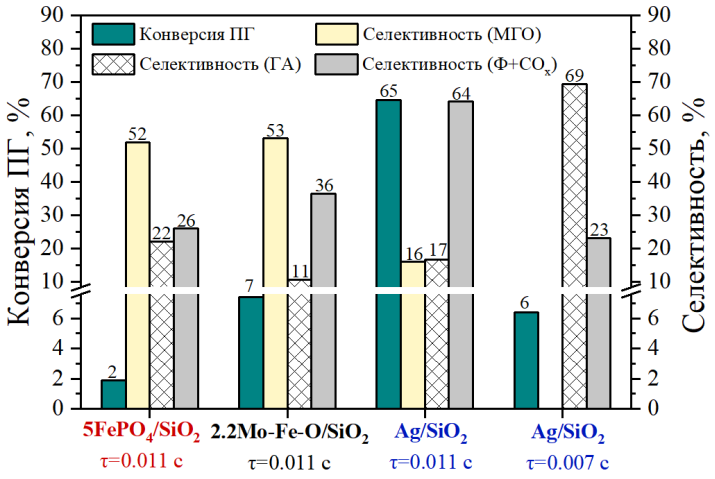

Рисунок 11 – Сравнение каталитических свойств Fe-P-O и Fe-Mo-O катализаторов с Ag-содержащим образцом в реакции окисления ПГ в МГО

В третьей части четвертой главы проведено теоретическое и экспериментальное сравнение каталитических свойств приготовленных в работе нанесенных Fe-P-O и Fe-Mo-O катализаторов между собой, а также с образцом сравнения Ag/SiO_2, результаты представлены на рис. 11. Для корректного сравнения каталитических свойств синтезированных Fe-P-O и Fe-Mo-O катализаторов были выбраны образцы $5FePO_4/SiO_2$ и $2.2Mo\text{-}Fe\text{-}O/SiO_2$ с близким содержанием Fe (2,5 мас. % в пересчете на Fe_2O_3, табл. 1 и 3). Показано, что Fe-содержащие катализаторы являются высокоселективными в реакции окисления ПГ в метилглиоксаль, в то время как серебросодержащий образец сравнения Ag/SiO_2 является высокоактивным, однако в составе продуктов реакции преобладает вклад побочных продуктов, образующихся в результате разрыва C–C связи.

Полученные результаты каталитических экспериментов хорошо согласуются с проведенными теоретическими расчетами для основных реакций окисления пропиленгликоля в метилглиоксаль на центрах $FePO_4$ и $Fe_2(MoO_4)_3$. Квантово-химические расчеты проводились с использованием пакета программ Gaussian'09. Использован функционал B3LYP и базисный набор DGDZVP. В результате квантово-химических расчетов было установлено, что для исследуемых систем характерно относительно близкое положение основных интермедиатов, образующихся при окислении пропиленгликоля. При этом выявлены существенные различия в энергиях взаимодействия ключевого интермедиата 1,2-пропандиокси (PDO) с активным центром $FePO_4$ и $Fe_2(MoO_4)_3$. Энергия взаимодействия 1,2-пропандиокси (PDO) на железо-фосфатном центре существенно ниже и составляет −586 кДж/моль и −715.5 кДж/моль в присутствии атомарного кислорода. При этом сильное взаимодействие интермедиата 1,2-пропандиокси (PDO) с центром $FePO_4$ приводит к пролонгированию времени жизни адсорбированных интермедиатов на активных центрах катализатора и, соответственно, снижению степени превращения пропиленгликоля, что хорошо согласуется с каталитическими экспериментами. На железо-молибденовом центре, согласно теоретическим расчетам, получено промежуточное значение энергии взаимодействия 1,2-пропандиокси (PDO) с каталитическим центром относительно результатов для $FePO_4$. В связи с чем можно заключить, что использование железо-молибденовых катализаторов приводит к увеличению частоты оборотов на Fe-содержащих центрах при взаимодействии с промежуточными соединениями и, в то же время, способствует дальнейшему селективному окислению пропиленгликоля без разрыва C–C связи. В соответствии с полученными результатами можно заключить, что нанесенные железосодержащие катализаторы могут быть альтернативой для классических катализаторов на основе благородных металлов, используемых в селективном окислении спиртов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. На основании систематических исследований нанесенных железосодержащих катализаторов, модифицированных P или Mo, выявлены основные факторы, позволяющие управлять соотношением окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств активной поверхности, что обеспечивает селективное окисление пропиленгликоля в метилглиоксаль. Введение и P, и Mo способствует увеличению кислотных свойств поверхности железосодержащих катализаторов, при этом в ТПВ-H_2 наблюдается смещение максимума пика восстановления Fe (III) центров в сторону более высоких температур, что свидетельствует об увеличении прочности связи кислорода с поверхностью катализатора.

2. Показано, что в нанесенных железофосфатных катализаторах введение щелочных модификаторов (соединений Na, Cs) снижает содержание сильных кислотных центров II типа на поверхности, определенных методом ТПД NH_3, обеспечивая повышение селективности по целевому продукту в 2 раза по сравнению с немодифицированным катализатором.

3. Установлено влияние соотношения Mo/Fe на каталитическую активность нанесенных Mo-Fe-O/SiO_2 катализаторов: с ростом соотношения Mo/Fe наблюдается увеличение селективности по метилглиоксалю. Методами ТПВ-H_2, импульсной адсорбции NH_3, а также исследованием каталитической активности установлено наличие синергетического эффекта между компонентами в Mo-Fe-O/SiO_2 катализаторах.

4. Методами РФА и КР спектроскопии показано, что в случае совместной пропитки поверхность катализаторов преимущественно представлена фазой $Fe_2(MoO_4)_3$. Для катализаторов, приготовленных методом последовательной пропитки, обнаружено присутствие фаз молибдата железа, MoO_3 и Fe_2O_3. Предложена схема распределения активных фаз на поверхности SiO_2 в зависимости от порядка введения компонентов.

5. На основании исследований влияния способа приготовления на фазовый состав и каталитические свойства в реакции селективного окисления пропиленгликоля установлено, что катализатор, полученный методом последовательной пропитки при отношении Mo/Fe=3, является наиболее активным и селективным (селективность по отношению к метилглиоксалю составляет 63 %) по сравнению с катализатором, полученным методом совместной пропитки.

6. На основании результатов КР спектроскопии и импульсной адсорбции NH_3 установлено, что в образцах $1.5MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$ и $3MoO_3/Fe_2O_3/SiO_2$, приготовленных обратным порядком введения компонентов, преимущественно образуются контактирующие между собой частицы молибдата железа и MoO_3, что обеспечивает сохранение высокой селективности по целевым продуктам при достаточно высокой конверсии пропиленгликоля.

Список цитируемой литературы:

1. M. R. Monteiro, C. L. Kugelmeier, R. S. Pinheiro, M. O. Batalha, A. da Silva César. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – V. 88. P. 109–122.

2. J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux, W. Ueda. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts // Catalysis Today. – 2010. – V. 157. P. 351–358.

3. V.R. Chumbhale, P.A. Awasarkar. Oxidative dehydrogenation of ethylene glycol into glyoxal over phosphorus-doped ferric molybdate catalyst // Applied Catalysis A: General. – 2001. – V. 205. P. 109–115.

4. Zhang R.-H. Crystalline and solution chemistry of tetrameric and dimeric molybdenum (VI) citrato complexes / R.-H. Zhang, X.-W. Zhou, Y.-C. Guo, M.-L. Chen, Z.-X. Cao, Y.L. Chow, Z.-H. Zhou // Inorganica Chimica Acta. – 2013. – V. 406. – P. 27–36.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук:

1*. **Эберт (Савенко) Д. Ю.** Катализаторы $FePO_4/SiO_2$ для окисления пропиленгликоля / Д. Ю. Эберт (Савенко), А. С. Савельева, Н. В. Дорофеева, О. В. Водянкина // Кинетика и Катализ. – 2017. – Т. 58, № 6. – С. 718–723. – 0,52 / 0,13 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Scopus:

Ebert (Savenko) D. Y. $FePO_4/SiO_2$ Catalysts for propylene glycol oxidation / D. Y. Ebert (Savenko), A. S. Savel'eva, N. V. Dorofeeva, O. V. Vodyankina // Kinetics and Catalysis. – 2017. – Vol. 58, № 6. – P. 720–725. – DOI: 10.1134/S0023158417060040.

2*. **Savenko D. Y.** Modifier Effect in Silica-Supported $FePO_4$ and Fe-Mo-O Catalysts for Propylene Glycol Oxidation / D. Y. Savenko, M. A. Salaev, V. V. Dutov, S. A. Kulinich, O. V. Vodyankina // Materials. – 2022. – Vol. 15. – Article number 1906. – 10 p. – URL: https://www.mdpi.com/1996-1944/15/5/1906 (access date: 07.04.2022). – DOI: 10.3390/ ma15051906. – 0,93 / 0,37 а.л. (*Web of Science*).

3*. **Savenko D. Yu.** The influence of the preparation method on catalytic properties of Mo-Fe-O/SiO_2 catalysts in selective oxidation of 1,2-propanediol / D. Yu. Savenko, N. Yu. Velieva, V. A. Svetlichnyi, O. V. Vodyankina // Catalysis Today. – 2020. – Vol. 357. – P. 399–408. – DOI: 10.1016/j.cattod.2019.08.061. – 1,23 / 0,49 а.л. (*Web of Science*).

4*. **Ebert (Savenko) D. Y.** Silica-supported Fe-Mo-O catalysts for selective oxidation of propylene glycol / D. Y. Ebert (Savenko), N. V. Dorofeeva, A. S. Savel'eva, T. S. Kharlamova, M. A. Salaev, V. A. Svetlichnyi, O. V. Magaev, O. V. Vodyankina // Catalysis Today. – 2019. – Vol. 333. – P. 133–139. – DOI: 10.1016/j.cattod.2018.07.029. – 0,8 / 0,24 а.л. (*Scopus*).

Публикации в прочих научных изданиях:

5*. **Эберт (Савенко) Д. Ю.** Нанесенные Fe-Mo-O/SiO_2 катализаторы окисления пропиленгликоля / Д. Ю. Эберт (Савенко), А. С. Савельева, О. В. Водянкина // РОСКАТАЛИЗ : тезисы докладов III Российского конгресса по катализу. Нижний Новгород, 22–26 мая 2017 г. – Новосибирск, 2017. – URL: https://www.catalysis.ru/ resources/institute/Publishing/Report/2017/abstracts-ruscatalysis-2017.pdf (дата обращения: 07.04.2022). – С. 134–135. – 0,13 / 0,04 а.л.

6*. **Эберт (Савенко) Д. Ю.** Нанесенные $FePO_4/SiO_2$ катализаторы окисления пропиленгликоля / Д. Ю. Эберт, А. С. Савельева, О. В. Водянкина // Химия под знаком сигма: исследования, инновации, технологии : сборник тезисов V Всероссийской научной молодежной школы-конференции. Омск, 15–20 мая 2016 г. – Омск, 2016. – С. 307–308. – 0,12 / 0,04 а.л.

7*. **Савенко Д. Ю.** Влияние способа приготовления Mo-Fe-O нанесённых катализаторов на селективное окисление пропиленгликоля / Д. Ю. Савенко, Н. Ю. Велиева, Н. В. Дорофеева, А. С. Савельева, В. А. Светличный, О. В. Водянкина // Современные проблемы химической физики : тезисы докладов V Международной конференции. Ереван, Армения, 25–29 сентября 2018 г. – Ереван, 2018. – С. 99–100. – 0,12 / 0,02 а.л.

8*. **Ebert (Savenko) D. Yu.** Silica-supported Fe-Mo-O catalysts for propylene glycol oxidation / D. Yu. Ebert (Savenko), A. S. Savel'eva, O. V. Vodyankina // Catalysis: from science to

industry : Proceedings of IV International scientific school-conference for young scientists in memory of Professor L.N. Kurina. Tomsk, October 23–27, 2016. – Tomsk, 2016. – P. 100. – 0,08 / 0,03 а.л.

9*. **Ebert (Savenko) D. Y.** Silica-supported Fe-Mo-O and $FePO_4$ catalysts for selective oxidation of propylene glycol / D. Y. Ebert (Savenko), A. S. Savel'eva, M. A. Salaev, O. V. Vodyankina // XII European Workshop Meeting in Innovation in Selective Oxidation Catalysis (ISO'17) : Book of Abstracts. Krakow, Poland, September 03–08, 2017. – Krakow, 2017. – P. 81. – 0,09 / 0,02 а.л.

10*. **Savenko D. Y.** Selective oxidation of propylene glycol over silica-supported iron-molybdenum oxide catalyst / D. Y. Savenko, N. Y. Velieva, N. V. Dorofeeva, A. S. Savel'eva, M. A. Salaev, V. A. Svetlichnyi, O. V. Vodyankina // Abstracts of the 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology «TOCAT8». Yokohama, Japan, August 05–10, 2018. – Yokohama, 2018. – 2 p. – 1 USB-Flash-накопитель. – 0,17 / 0,03 а.л.

11*. **Savenko D. Y.** Influence of the preparation method on the catalytic properties of Mo-Fe-O/SiO_2 catalysts in selective oxidation of 1,2-propanediol / D. Y. Savenko, N. Y. Velieva, N. V. Dorofeeva, A. S. Savel'eva, M. A. Salaev, V. A. Svetlichnyi, O. V. Vodyankina // Catalysis: a motor of economy : abstracts of 12th International Symposium on Heterogeneous Catalysis. Sofia, Bulgaria, August 26–29, 2018. – Sofia, 2018. – 2 p. – 1 USB-Flash-накопитель. – 0,14 / 0,04 а.л.

12*. **Savenko D. Y.** The influence of the order of active component introduction on catalytic properties of Mo-Fe-O/SiO_2 catalysts in selective oxidation of 1, 2-propanediol / D. Y. Savenko, N. Yu. Velieva, N. V. Dorofeeva, A. S. Savel`eva, O. V. Vodyankina // Catalysis: from science to industry : proceedings of V International scientific school-conference for young scientists. Tomsk, September 25–29, 2018. – Tomsk, 2018. – P. 124. – 0,1 / 0,03 а.л.

Издание подготовлено в авторской редакции.
Отпечатано на участке цифровой печати
Издательства Томского государственного университета
Заказ № 7445 от «22» ноября 2022 г. Тираж 100 экз.
г. Томск, Московский тр.8, тел. (3822) 53-15-28
publish.tsu.ru