

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

ГЕРМАН ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЗОЛОТО- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ
КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОЦЕССАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЛИЦЕРИНА,
ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА И ФУРФУРАЛЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

1.4.4 – Физическая химия

Томск – 2023

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

Научный руководитель:

Пестряков Алексей Николаевич

Доктор химических наук, профессор, Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий

Официальные оппоненты:

Ведягин Алексей Анатольевич

Доктор химических наук, доцент, Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук г. Новосибирск, заместитель директора по научной работе

Курзина Ирина Александровна

Доктор физико-математических наук, доцент, Химический факультет Национального исследовательского Томского государственного университета, г. Томск, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии

Защита состоится 21 июня в 16:30 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина 43а, 2-ой корпус ТПУ.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.30
к.т.н., доцент

A handwritten signature in blue ink, located to the right of the text identifying the academic secretary.

М.В. Киргина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Стабильный рост населения планеты и соответствующее повышение качества жизни привели к всевозрастающему спросу на топливо и нефтехимическое сырье. В связи с этим возник ряд экологических проблем, зависимость общества от газа, нефти и прочих ископаемых ресурсов и т.д. Данные факторы спровоцировали большой интерес к биомассе, как к источнику разнообразных химических веществ и энергии. При переработке биомассы получают различные побочные продукты (в основном терпены и спирты), которые можно превратить в товарные продукты с высокой добавочной стоимостью, что является одной из наиболее важных и перспективных задач «зеленой химии». К числу таких соединений относятся глицерин, гидроксиметилфурфурол и фурфураль.

Глицерин является побочным продуктом производства биодизеля. Он используется в ряде областей экономики, его применение варьируется в весьма широком диапазоне. Однако, из-за увеличения объёмов производства биодизеля и, соответственно, переизбытка глицерина, спрос на этот субстрат в классических областях применения постепенно падает, что способствуют увеличению затрат на хранение и в то же время снижает его стоимость. Тем не менее, глицерин является высокофункционализированным соединением, которое может вступать в химические реакции, характерные для спиртов. Благодаря трём гидроксильным группам из глицерина можно получать целый ряд востребованных соединений (глицериновая, тартроновая и молочная кислоты, дигидроксиацетон и т.д.).

Гидроксиметилфурфурол – это натуральное вещество, которое в небольших количествах содержится в таких пищевых продуктах, как мед, овощи, кофе и является продуктом дегидратации фруктозы и глюкозы. Его называют «соединением-платформой» для производства множества, с практической точки зрения, важных продуктов, включая полимеры, фармацевтические препараты, растворители и топливо. 2,5-Фурандикарбоновая кислота – одно из важнейших химических веществ, получаемых из гидроксиметилфурфурола. Его потенциально можно использовать в качестве прекурсора для производства полиэтиленфураноата, биополистирола, предназначенного для замены полиэтилентерефталата, полученного из нефти. Кроме того, 2,5-фурандикарбоновая кислота внесена Министерством энергетики США в список из 12 приоритетных биохимических веществ для экологически чистой химической промышленности. Однако, до сих пор не разработан коммерчески выгодный способ его получения из гидроксиметилфурфурола.

Фурфураль является продуктом дегидратации сахаров, содержащихся в различных побочных продуктах сельскохозяйственной деятельности (кукурузные початки, овсяная крупа, пшеничные отруби и опилки). Благодаря альдегидной и олефиновым группам, фурфураль можно использовать для получения различных востребованных соединений, таких как фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран и т.д. Самым практически значимым из перечисленных веществ является фурфуриловый спирт, так как применяется в производстве лаков и красок, синтетических смол, также используется в качестве растворителя и пленкообразователя. В данный момент широко применяется способ получения фурфурилового спирта из фурфурала на медно-хромовых катализаторах при температуре 130-160 °С. Однако, такой метод не является экологичным в силу токсичности хромсодержащих катализаторов и высокой температуры процесса.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что разработка гетерогенных катализаторов, которые позволят получать востребованные соединения из биомассы, является актуальной и перспективной задачей. В связи с этим встают вопросы о правильном подборе носителя, модификаторов, активной фазы, условий предобработки и метода синтеза, которые обеспечат нанесение максимального количества металла в его активном состоянии, стабилизацию активных центров при проведении каталитических испытаний и хранении. Учет совокупности этих факторов является мощным рычагом на пути повышения эффективности каталитических систем, в том числе в изучаемых процессах.

Степень разработанности темы. Разработка гетерогенных каталитических систем для переработки продуктов из биомассы началась примерно три десятилетия назад. Особый интерес вызвали катализаторы на основе благородных металлов (золото, платина, палладий, серебро) благодаря работам Х. Кимуры, Л. Прати, М. Росси, К. Хатчингса, Х. ван Бекама, А. Виллы, Д. Кая, Ю. Ванга, Р. Дэвиса и др. В исследованиях вышеперечисленных авторов рассмотрены различные моно- и биметаллические катализаторы процессов окисления и гидрирования, проявляющие высокую активность и селективность в изучаемых процессах, однако работающие при высоких температурах и/или давлениях, либо имеют сложный состав, что, соответственно, влияет на трудоёмкость всего процесса в целом. Как правило, в трудах этих ученых не рассмотрены пути улучшения каталитических характеристик катализаторов посредством модифицирования катализатора.

Целью работы является разработка гетерогенных наносистем на основе благородных металлов и изучение их каталитических и физико-химических свойств в

жидкофазных процессах конверсии глицерина, гидросиметилфурфурола и фурфуроля в ценные химические вещества.

В рамках достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтезировать катализаторы на основе наночастиц золота, серебра и палладия, используя различные носители и методы нанесения;
2. Изучить активность и селективность полученных катализаторов в процессах превращения глицерина, гидросиметилфурфурола и фурфуроля в ценные продукты;
3. Исследовать структурные и электронные свойства полученных каталитических систем методами БЭТ, РФА, РФЭС и ПЭМ;
4. Определить зависимости между физико-химическими свойствами катализаторов и их активностью в жидкофазных процессах окисления и гидрирования с целью определения природы каталитически активных центров.

Научная новизна работы:

1. Впервые проведено сравнительное комплексное исследование гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов, включающее изучения их каталитических, текстурных, электронных и кислотно-основных свойств в жидкофазных процессах окисления глицерина и гидросиметилфурфурола и гидрирования фурфуроля. Изучено совместное влияние размера частиц металла, электронного состояния поверхности катализаторов и модифицирующего действия добавок на активность и селективность в процессах превращения данных соединений. Определены оптимальные способы модификации носителя для достижения высоких показателей активности и селективности в данных процессах;
2. Обнаружена корреляция между активностью и селективностью каталитических систем и содержанием положительно-заряженных ионов золота Au^+ и Pd^{2+} , в сочетании с высокой концентрацией основных групп, в процессах жидкофазного окисления глицерина и гидросиметилфурфурола;
3. Установлено, что дезактивация катализаторов в окислении глицерина происходит из-за агломерации частиц активной металлической фазы в ходе процесса;
4. Показано, что биметаллические Au-Pd системы более селективны по основному продукту в процессах окисления гидросиметилфурфурола и гидрирования фурфуроля, чем монометаллические.

Теоретическая и практическая значимость:

Гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов, нанесенные на различные модифицированные и немодифицированные носители, являются очень перспективными для жидкофазных процессов окисления глицерина и

гидроксиметилфурфурола и гидрирования фурфурала в химические вещества с высокой добавленной стоимостью. Результаты данного исследования могут быть использованы в процессах переработки биомассы в различные ценные органические оксо-соединения. Большинство из них используются в косметологии, медицине, производстве биоразлагаемых полимеров и т.д.;

Полученные данные о влиянии модифицирования носителя и электронного состояния поверхности гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов закладывают фундамент для оптимизации синтеза катализаторов окисления и гидрирования различных субстратов.

Методология и методы исследования:

1. Синтез моно- и биметаллических катализаторов проводили методами иммобилизации золя и контролируемого осаждения;
2. Электронные свойства синтезированных катализаторов изучали при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС);
3. Размер и распределение наночастиц металлов по поверхности катализатора анализировали при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ);
4. Фазовый состав исследуемых катализаторов определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА);
5. Удельную площадь поверхности катализаторов и соответствующих носителей исследовали при помощи низкотемпературной адсорбции-десорбции азота;
6. Кислотные и основные свойства полученных катализаторов и носителей были оценены при помощи методов Гаммета и термопрограммируемой десорбции (ТПД);
7. Данные о количественном содержании металлов в катализаторах были получены при помощи атомно-эмиссионной спектрометрии;
8. Активность и селективность синтезированных катализаторов были оценены в жидкофазных процессах окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола, а также в гидрировании фурфурала при помощи методов газовой хроматографии (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Сочетание высокого содержания основных групп (~150 мкмоль/г) и малого размера частиц металла (2,8 нм) играют главную роль в эффективности гетерогенных катализаторов окисления глицерина;
2. Селективность в процессе окисления гидроксиметилфурфурола коррелирует с содержанием азота, Pd^{2+} и Au^+ на поверхности углеродного носителя;

3. Бутильные группы на поверхности углеродного катализатора глобально влияют на селективность по фурфуроловому спирту в процессе гидрирования фурфурала;

4. Активность гетерогенных катализаторов в жидкофазных процессах превращения зависит от природы модифицирующего агента, что напрямую влияет на селективность в описанных процессах;

Степень достоверности исследования. В данной работе использовались современные физико-химические методы исследования носителей, синтезированных катализаторов и продуктов жидкофазных реакций превращения различных субстратов. Результаты исследований были интерпретированы, учитывая имеющуюся информацию в современной научной литературе.

Апробация работы. Результаты работы опубликованы в сборниках конференций: «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П. Кулёва, Томск (2019-2022), «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований ТЕХНОГЕН-2019», Екатеринбург (2019), «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершённых фундаментальных исследований и НИОКР», Екатеринбург (2020), 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level», Новосибирск (2021).

Публикации. Материалы выпускной квалификационной работы опубликованы в трех статьях в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК и библиографических баз Web of Science и Scopus, и семи тезисах докладов на международных научных конференциях.

Личный вклад автора заключался в поиске, анализе и обобщении литературных данных, синтезе и исследовании каталитических систем в процессах окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола, а также гидрировании фурфурала, в проведении физико-химических и каталитических измерений, обсуждении результатов и формулировке выводов.

Объем и структура работы. Работа изложена на 155 страницах, содержит 27 рисунков и 18 таблиц. Состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка литературы из 236 наименований.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. **Пестрякову А.Н.** (ИШХБМТ ТПУ) и соруководителю к.х.н. **Колобовой Е.Н.** (ИШХБМТ ТПУ) за помощь в планировании научных экспериментов и написании диссертационной работы. Также автор выражает огромную благодарность своей семье и коллегами за поддержку при выполнении данной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность данной работы, описана степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, изложены методология и методы исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, а также представлена информация о степени достоверности исследования, апробации результатов, публикациях, личном вкладе автора и структуре работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор, включающий в себя сведения об исследованиях золотых, палладиевых и биметаллических систем, катализирующих различные процессы превращения, а также о современных разработках гетерогенных катализаторов, работающих в процессах окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола и гидрирования фурфурола.

Во второй главе перечислены физико-химические методы, а также реактивы и оборудование, использованные при проведении исследования.

Третья глава посвящена изучению активности золото- и палладийсодержащих катализаторов в жидкофазных окислительных процессах. В разделе 3.1 представлены результаты окисления глицерина на катализаторах $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y$, где M_xO_y – оксид титана, церия, лантана, магния либо их смесь. В предыдущих работах нашей группы было обнаружено, что для окисления спиртов на нанесенных золотых катализаторах оптимальное содержание золота составляло 4 мас. %, а восстановительная атмосфера являлась оптимальной предварительной обработкой. По этой причине окисление глицерина было исследовано на образцах с 4 мас.% Au после предварительной обработки в токе H_2 (Рис. 1).

Из представленных результатов можно сделать вывод, что наночастицы Au на модифицированных оксидах титана и чистом оксиде церия оказались чрезвычайно активными. Полная конверсия глицерина наблюдалась уже через 1 час на $\text{Au}/\text{MgO}/\text{TiO}_2$ и $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ катализаторах и через 2 часа на $\text{Au}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ и Au/CeO_2 . Схожий характер в каталитических результатах прослеживался на $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3$ и Au/TiO_2 : на которых было получено 51–56% конверсии через 3 часа реакции. Наименее активным образцом оказался Au/MgO с конверсией 27% через 3 часа.

Порядок начальной активности катализаторов с точки зрения TOF через 15 мин (Таблица 1) в окислении глицерина был следующим: $\text{Au}/\text{MgO}/\text{TiO}_2 \geq \text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 > \text{Au}/\text{CeO}_2 > \text{Au}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 > \text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Au}/\text{TiO}_2 > \text{Au}/\text{MgO}$.

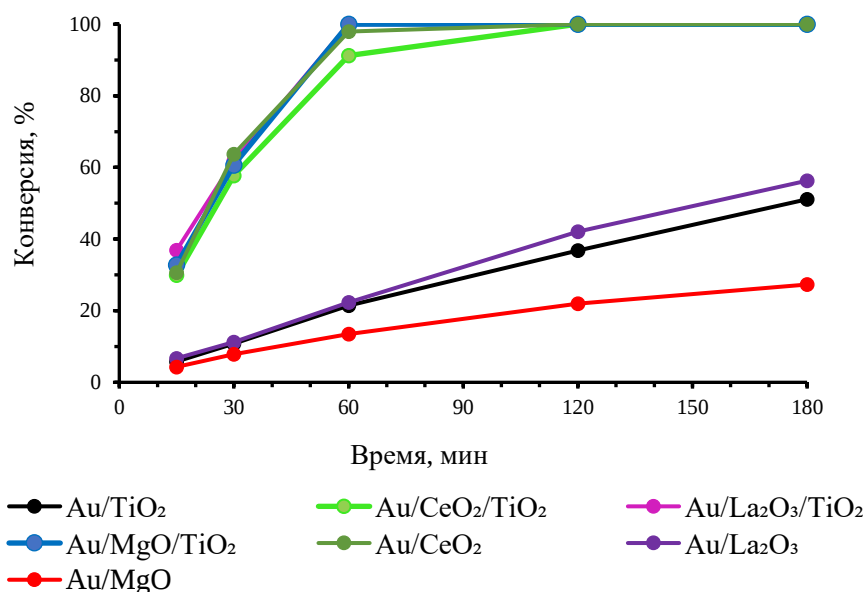


Рисунок 1. Влияние природы носителя на окисление глицерина на $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y$ катализаторах: эволюция конверсии с течением времени. Условия реакции: $T = 50^\circ\text{C}$, 0.3 М глицерин (H_2O), $\text{NaOH}/\text{глицерин} = 4$ экв., $R = 1000$, скорость перемешивания = 1100 об/мин, $\tau = 2$ часа.

Таблица 1. Каталитические характеристики катализаторов на основе золота.

№	Катализатор	Конверсия, %	TOF	Селективность при максимальном уровне конверсии, %					
				S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
1	Au/TiO ₂	51	223	66	14	4	9	2	5
2	Au/CeO ₂ /TiO ₂	100	1186	44	14	24	8	4	6
3	Au/CeO ₂ /TiO ₂ *	100	1186	38	13	32	7	4	5
4	Au/CeO	100	1225	67	9	12	5	1	6
5	Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	100	1277	68	11	8	4	1	8
6	Au/La ₂ O ₃	56	264	71	11	3	8	1	6
7	Au/MgO/TiO ₂	100	1295	56	12	15	7	2	8
8	Au/MgO	27	176	60	17	3	12	1	7

Условия реакции: $T = 50^\circ\text{C}$, 0.3 М глицерина в 100 мл H_2O , $\text{NaOH}/\text{глицерин} = 4$ экв., глицерин/Au = 1000, перемешивание 1100 об/мин;

S₁ – селективность по глицериновой кислоте; S₂ – селективность по гликолевой кислоте;

S₃ – селективность по тартроновой кислоте; S₄ – селективность по муравьиной кислоте;

S₅ – селективность по щавелевой кислоте; S₆ – селективность по молочной кислоте;

* - результаты через 3 часа.

Во всех случаях главным продуктом была глицериновая кислота (селективность 38–77%) с некоторым образованием гликолевой, тартроновой, муравьиной, молочной и щавелевой кислоты. Исключением в характере селективности был образец Au/CeO₂/TiO₂, на котором было обнаружено большее количество тартроновой кислоты (до 32%) (Таблица 1, Строка 2 и 3). Также стоит отметить, что с увеличением времени для всех активных

образцов селективность изменяется в сторону образования тартроновой кислоты как продукта окисления глицериновой кислоты.

Следует также отметить, что в отсутствии оснований на всех катализаторах конверсия глицерина была на уровне 2–5% ($R = 500$, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 ч).

Приведенные выше результаты демонстрируют эффективность наших катализаторов в присутствии щелочи, однако с промышленной точки зрения избежание использования щелочи имеет большое техническое преимущество, так как в данном случае образуются свободные карбоновые кислоты, а не их соли, как в случае с NaOH. Поэтому, было решено заменить NaOH щелочноземельными основаниями, такими как MgO, CaO и SrO, с помощью которых также возможно получение свободных карбоновых кислот (Таблица 2). Для данных экспериментов мы использовали Au/La₂O₃/TiO₂ (один из наиболее активных катализаторов в этом исследовании).

Таблица 2. Влияние добавления щелочноземельного основания и температуры реакции на окисление глицерина на Au/La₂O₃/TiO₂.

№	Щелочноземельное основание	T, °C	Глицерин/основание, моль/моль	Конверсия, %	Селективность при максимальном уровне конверсии, %				
					S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
1	SrO	50	12	7	48	22	4	26	0
2	MgO	50	12	10	48	27	8	11	6
3	CaO	50	12	8	48	23	4	25	0
4	SrO	80	12	9	53	23	4	20	1
5	MgO	80	12	14	53	27	5	9	6
6	CaO	80	12	13	40	29	3	28	0
7	MgO	80	4	16	56	27	10	0	7
8	MgO	95	4	20	52	29	12	0	7
9	MgO*	95	4	0.4	100	0	0	0	0
10	Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	95	0	2	54	0	0	46	0

Условия реакции: 0.3 М глицерин (H₂O), 3 атм O₂, $R = 1000$, 1100 об/мин перемешивание; 6 ч. * - В отсутствие катализатора;

S₁ – селективность по глицериновой кислоте; S₂ – селективность по гликолевой кислоте; S₃ – селективность по тартроновой кислоте; S₄ – селективность по муравьиной кислоте; S₅ – селективность по щавелевой кислоте.

Как видно из представленной Таблицы 2, активность основных добавок в отношении конверсии была следующей: MgO > CaO > SrO. Во всех случаях проведение реакции при более высоких температурах приводило к увеличению конверсии глицерина (Таблица 2, столбец 3).

Хотя полное превращение глицерина не было достигнуто, использование щелочноземельных оснований определенно выгодно по сравнению с NaOH, поскольку оно способствует образованию свободных карбоновых кислот вместо соответствующих солей,

что значительно упрощает дальнейший процесс получения целевых продуктов. Кроме того, твердые оксидные добавки легко отфильтровываются из жидкой фазы продуктов реакции после процесса.

Для объяснения активности каталитических систем был проведен ряд физико-химических исследований. Результаты характеристики образцов, используемых в данной работе, обобщены в Таблице 3.

Таблица 3. Данные физико-химических исследований носителей и золотых катализаторов.

№	Образец	S _{ВЕТ} , м ² /г		Содержание Au, % *	Средний размер частиц Au, нм	Содержание Au, %			
		Кат-р	Носитель			Au ⁰	Au ¹⁺	Au ³⁺	Au ^{δ-}
1	Au/TiO ₂	50	55	4.0	3.0	75	14	11	0
2	Au/CeO ₂ /TiO ₂	46	48	4.1	2.8	68	20	12	0
3	Au/CeO ₂	38	37	4.3	2.6	57	21	0	22
4	Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	43	48	3.3	2.6	83	17	0	0
5	Au/La ₂ O ₃	10	9	4.5	3.6	50	12	0	38
6	Au/MgO/TiO ₂	43	48	4.0	5.1	51	29	20	0
7	Au/MgO	312	141	3.9	6.1	100	0	0	0

* - согласно ЭДС.

РФА анализ золотых катализаторов и соответствующих носителей не показал изменений в фазовом составе или структуре носителя после нанесения золота, за исключением pAu/La₂O₃, в котором были обнаружены рефлексы, относящиеся к La(OH)₃ (гексагональный) и La₂(CO₃)₂(OH)₂ (орторомбический) и Au/MgO, где произошло преобразование оксида в гидроксид Mg(OH)₂. Кроме того, не было обнаружено рефлексов относящихся к золоту, что указывает либо на малый размер частиц Au и оксидов металлов, либо на их аморфную структуру. Фаза металлического золота со средним размером кристаллов 3.1 нм была обнаружена только в случае Au/MgO.

Во всех случаях содержание Au, определенное методом ЭДС, было близко к номинальному (Таблица 3). Методом адсорбции-десорбции N₂ не было выявлено значительных изменений в удельной поверхности после нанесения золота на носители, за исключением Au/MgO, где после добавления золота было обнаружено увеличение S_{ВЕТ} в 2.2 раза, что согласуется с выявленными РФА методом изменениями в составе и структуре носителя.

Средний размер частиц золота, определенный с помощью ПЭМВР, варьировался от 2.4 до 5.1 нм для всех образцов на модифицированном оксиде титана, в то время как золото на чистых оксидах находилось в диапазоне 2.6–6.1 нм. В отличие от многочисленных исследований по окислению глицерина, демонстрирующих обратную зависимость

каталитической активности от среднего размера наночастиц Au (чем меньше размер наночастиц, тем выше активность), в настоящей работе данная тенденция не наблюдалась.

Например, два наиболее активных катализатора, Au/MgO/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂, имеют одинаковые значения TOF (Таблица 1), но у них разный средний размер частиц 5.1 и 2.6 нм соответственно. Другой пример - сравнение результатов TOF и среднего размера частиц для Au/TiO₂ и Au/MgO/TiO₂. Таким образом, можно предположить, что средний размер частиц золота - не единственный определяющий фактор.

Методом РФЭС золото на поверхности носителей было идентифицировано в четырех различных электронных состояниях: металлическом (Au⁰), одновалентном (Au⁺), трехвалентном (Au³⁺) и электроотрицательном (Au^{δ-}) (Таблица 3). В целом наблюдается определенная корреляция между концентрацией Au¹⁺ и активностью, что отмечалось и в предыдущих исследованиях нашей научной группы процессов окисления других спиртов, а также СО. Это подтверждает наши выводы о возможной природе каталитически активных центров золота – однозарядных катионах золота. Однако в связи с тем, что в данной реакции активно участвует еще один фактор – щелочные добавки – данная корреляция выражена не так отчетливо, как в других изученных нами процессах.

Известно, что основные свойства катализаторов играют важную роль в окислении спиртов. Чтобы оценить их влияние, эксперименты по температурно-программируемой десорбции СО₂ были проведены как для катализаторов, так и для их носителей (Таблица 4).

При этом было обнаружено, что носители TiO₂, CeO₂/TiO₂ и La₂O₃ обладают слабыми основными свойствами, в то время как CeO₂ и La₂O₃/TiO₂ имеют среднее количество основных центров, а носители с магнием, MgO/TiO₂ и особенно MgO, как и ожидалось, обладают сильно выраженной основностью (Таблица 4, 3-й столбец).

После нанесения золота наблюдалось увеличение общей концентрации основных центров для всех образцов (Таблица 4, 4-й столбец), кроме Au/TiO₂. Это означает, что из-за взаимодействия предшественника золота, мочевины и/или воды с носителем во время приготовления катализатора произошло перераспределение основных центров. Для Au/MgO, и особенно Au/La₂O₃, повышенная основность была связана с изменением фазового состава, что можно объяснить химическими свойствами этих носителей, а также взаимодействием с водой и продуктами гидролиза мочевины в процессе приготовления катализаторов. Для Au/La₂O₃ присутствие гидроксикарбоната лантана вместе с гидроксидом лантана усложняло оценку основных центров для этого образца из-за вклада остаточных карбонатов в общее высвобождение СО₂, в дополнение к СО₂, который десорбировался из основных центров. Наибольшие значения в концентрации основных центров (230–236 мкмоль/г) наблюдались для Au/CeO₂ и Au/MgO/TiO₂, в которых

произошло увеличение общей основности в 1.9 и 1.2 раза соответственно по сравнению с концентрацией основных центров для CeO_2 и MgO/TiO_2 . После нанесения золота на $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ количество основных центров увеличилось в 2.2 и 1.5 раза соответственно, что в конечном счете привело к одинаковому уровню основности в данных катализаторах (153–161 мкмоль/г). При сравнении полученных результатов по основности со значениями TOF не было выявлено прямой корреляции между концентрацией основных центров и активностью исследуемых катализаторов окисления глицерина.

Таблица 4. Основные свойства катализаторов и соответствующих носителей, значения TOF и средний размер частиц ($D_{\text{ср}}$) катализаторов.

№	Образец	Концентрация основных центров, мкмоль/г	TOF, ч ⁻¹	$D_{\text{ср}}$, нм
1	TiO_2	88	-	-
2	$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	70	-	-
3	CeO_2	122	-	-
4	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	119	-	-
5	La_2O_3	84	-	-
6	MgO/TiO_2	191	-	-
7	MgO	-	-	-
8	Au/TiO_2	73	223	3.0
9	$\text{Au/CeO}_2/\text{TiO}_2$	153	1186	2.8
10	Au/CeO_2	230	1225	2.6
11	$\text{Au/La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	161	1277	2.6
12	$\text{Au/La}_2\text{O}_3$	1523	264	3.6
13	Au/MgO/TiO_2	236	1295	5.1
14	Au/MgO	665	176	6.1

Однако гетерогенно-каталитические процессы, особенно в жидкой фазе, являются весьма сложными, на них влияет целый ряд факторов, выделить каждый из которых отдельно практически невозможно. Так, например, давно установлено, что каталитически активными являются только кластеры золота менее 2-3 нм, тогда как более крупные частицы в реакции не участвуют. Поэтому если провести комплексный сравнительный анализ результатов TOF со средним размером частиц, концентрацией Au^{1+} и общей основностью, становится ясно, что образцы с наночастицами золота меньше 2 нм, большей концентрацией Au^{1+} и большим количеством основных центров имеют самые высокие значения TOF. Хотя Au/MgO/TiO_2 характеризуется небольшим количеством мелких частиц и одним из самых высоких средних размеров (5.1 нм), из-за его высокой основности (236 мкмоль/г) он обладает самым большим значением TOF среди всех катализаторов. Вероятно, что роль основных групп носителя, как и в случае добавляемого NaOH , заключается в обеспечении более быстрого процесса депротонирования глицерина, что облегчает первоначальную стадию окисления. До депротонирования, адсорбция глицерина и

кислорода, и дальнейшее окисление спирта после активации гидроксильной группы основанием происходит на золоте, в зависимости от его распределения, размера частиц и электронного состояния на поверхности носителя. Таким образом, хотя Au/CeO₂ имеет в два раза меньший средний размер частиц золота по сравнению с Au/MgO/TiO₂, на Au/CeO₂ значение TOF было меньше, чем у Au/MgO/TiO₂, поскольку Au/CeO₂ имеет меньшее количество основных центров по сравнению с Au/MgO/TiO₂. Это также объясняет, почему Au/TiO₂ со средним размером частиц 3 нм и средней концентрацией центров Au¹⁺ (14%) проявил низкую активность – так как данный катализатор имеет самую низкую основность. К сожалению, невозможно напрямую оценить основность Au/La₂O₃ из-за присутствия карбонатов и более высокого среднего размера частиц (3.6 нм); поэтому мы не можем сделать однозначных выводов для этого образца. Также следует учитывать, что удельная поверхность этого катализатора была наименьшей (Таблица 3), что также могло повлиять на его каталитические характеристики. Наконец, Au/MgO имеет самое низкое значение TOF, что напрямую объясняется его наибольшим размером наночастиц Au среди всех исследуемых катализаторов и полным отсутствием ионных центров Au¹⁺.

Таким образом, можно сделать вывод, что сочетание малого размера частиц (менее 2 нм), высокой концентрации центров Au¹⁺ и высокой концентрации основных групп носителя необходимо для наиболее эффективного окисления глицерина на нанесенных золотых катализаторах.

Однако до сих пор остается без ответа вопрос, почему на Au/CeO₂/TiO₂, который имеет наименьшее значение TOF среди активных катализаторов, был получен самый высокий выход тартроновой кислоты. Возможно, присутствие мелких частиц золота (менее 2 нм) способствует более глубокому окислению глицерина, что приводит к образованию тартроновой кислоты и продуктов, связанных с расщеплением С-С-связи глицерина (муравьиная, гликолевая и щавелевая кислоты). Чтобы лучше изучить влияние размера наночастиц Au и оценить, изменилось ли распределение золота после реакции, мы выполнили ПЭМВР для образцов, на которых были достигнуты высокие значения TOF (Au/CeO₂/TiO₂, Au/CeO₂, Au/La₂O₃/TiO₂ и Au/MgO/TiO₂). Также параллельно был проведен ЭДС анализ, с помощью которого было установлено, отсутствие процесса выщелачивания золота после реакции. Однако для всех катализаторов, кроме Au/CeO₂/TiO₂, наблюдалось заметное увеличение среднего размера частиц после реакции по сравнению с соответствующими значениями до реакции (Таблица 5). Такой рост частиц может указывать на некоторую дезактивацию катализаторов, которая предотвращает дальнейшее окисление глицериновой кислоты до тартроновой кислоты. Действительно, наблюдалась

следующая тенденция: чем меньше рост частиц, тем больше образование тартроновой кислоты.

Таблица 5. Сравнение среднего размера наночастиц золота до и после испытания в реакции окисления глицерина.

№	Образец	Средний размер частиц Au, нм		Селективность по тартроновой кислоте после 3 часов, %
		До реакции	После реакции	
1	Au/CeO ₂ /TiO ₂	2.8	2.9	32
2	Au/MgO/TiO ₂	5.1	5.5	25
3	Au/CeO ₂	2.6	3.6	19
4	Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	2.6	4.8	15

В разделе 3.2 представлены результаты каталитических испытаний окисления гидроксиметилфурфуrolа. В этой реакции синтез 2-фурандикарбоновой кислоты (ФДКК), полученного в результате окисления карбонильной и гидроксильной групп, протекает через образование промежуточного соединения 5-гидроксиметилфуран-2-карбоновой кислоты (ГМФКК), полученного окислением альдегидной группы.

Скрининг было решено начать с исследованных в окислении глицерина золотых катализаторов, нанесенных на не модифицированный и модифицированный диоксид титана.

Данные системы на основе оксида титана, также как и нанесенные алюминиевые катализаторы показали одинаковый уровень эффективности при получении ФДКК. Это наглядно демонстрируется на Au/La₂O₃/TiO₂ и Au/AlOOH-C: 11 и 10% селективности ФДКК через 2 часа. Таким образом, несмотря на различные свойства (структурные, текстурные, электронные и др.) изученных золотых катализаторов, эти системы оказались малоэффективными в образовании ФДКК. Тем не менее, самая высокая селективность в отношении ФДКК (20%) была достигнута для Au / AlOOH-S. Углеродный баланс во всех случаях составлял 95–100%.

Образец Ag/CeO₂/TiO₂, продемонстрировавший высокую активность в исследованиях нашей группы в окислении бетулина и н-октанола, также исследовали в окислении гидроксиметилфурфуrolа. Этот катализатор был менее активен как в отношении конверсии, так и в отношении образования ФДКК. Только 36% гидроксиметилфурфуrolа было преобразовано в ГМФКК, некоторые неидентифицированные побочные продукты были обнаружены через 2 часа реакции. Это объясняет низкий углеродный баланс, сравнимый с результатами экспериментов без катализатора.

Многие исследования и обзоры показали, что катализаторы на основе Pd более селективны в отношении образования ФДКК при низких температурах, в то время как

катализаторы Au, как правило, применяются при высоких температурах. По этой причине было решено синтезировать Pd/AlOOH-S, поскольку золото на этом носителе показало самую высокую активность в образовании ФДКК среди испытанных Au-катализаторов. В результате на палладиевом катализаторе была получена селективность по ФДКК в 2.5 раза выше в сравнении с золотым.

Таблица 6. Каталитическое поведение нанесенных Ag, Au, Pd и Pd-Au катализаторов в окислении гидроксиметилфурфурола в щелочной среде.

№	Катализатор	Конверсия через 2 часа, %	Селективность, %		Углеродный баланс, %
			ГМФКК	ФДКК	
1	No catalyst	0	0	0	100
2	No catalyst + NaOH	30 ^a	100	0	31
3	Au/TiO ₂	97	94	6	95
4	Au/Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	98	93	7	95
5	Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	99	89	11	95
6	Au/MgO/TiO ₂	99	87	13	95
7	Au/CeO ₂ /TiO ₂	99	84	16	96
8	Au/AlOOH-C	99	90	10	95
9	Au/Al ₂ O ₃ -V	100	88	12	95
10	Au/AlOOH-S	100	80	20	95
11	Ag/CeO ₂ /TiO ₂	36	100	0	30
12	Pd/AlOOH-S	97	50	50	100
13	Ag/Cp	98	98	2	69
14	Au/Cp	100	79	21	95
15	Pd/Cp	99	45	55	97
16	Pd-Au/Cp	99	40 (28) ^б	60 (72)	100 (98)
17	Pd-Au/Cp-HNO ₃	99	35 (25)	65 (75)	96 (96)
18	Pd-Au/Cp-NH ₄ OH	99	30 (18)	70 (82)	98 (95)

Условия реакции: T = 60 °C, 0.15 М гидроксиметилфурфурола в 150 мл H₂O, NaOH/субстрат = 2 моль/моль, гидроксиметилфурфурол/Me = 200 моль/моль, перемешивание 1100 об/мин, pO₂ = 3 атмосферы; ^a – данные через 5 часов; ^б – данные через 6 часов.

Поскольку достигнутые выходы целевого продукта были неудовлетворительными, следующим шагом был поиск более эффективных носителей для благородных металлов.

Существует большое количество примеров, указывающих на более высокую активность катализаторов на углеродных носителях по сравнению с оксидами.

В связи с этим были синтезированы ряд катализаторов, нанесенных на углерод с мезопористой структурой, названный Сибунит. Материал Сибунит, сочетающий в себе свойства графита (прочностные характеристики, коррозионную стойкость) и активных углей (развитая поверхность и др.) является подходящим носителем для катализаторов процессов жидкофазного окисления.

Монометаллические (Ag, Au и Pd) и биметаллические (Pd-Au) катализаторы были синтезированы методом иммобилизации золота и исследованы в окислении гидроксиметилфурфурола в тех же условиях, описанных выше. Au/Cp показал почти такие

же каталитические свойства по сравнению с наиболее активным из всех золотых катализаторов, то есть Au/AlOOH-S. На катализаторе Pd/Ср была получена немного более высокая селективность по ФДКК ($S_{\text{ФДКК}} = 55\%$) по сравнению с Pd/AlOOH-S ($S_{\text{ФДКК}} = 50\%$). Тем не менее, следует отметить, что наибольшая селективность по ФДКК была достигнута при нанесении металлов на сибунит.

Несколько тестов показали, что катализаторы Au более активны для окисления альдегидных групп, а именно на первой стадии реакции окисления (гидроксиметилфурфурол до ГМФКК), тогда как катализаторы на основе Pd более активны для окисления гидроксильных групп. Таким образом, последним шагом в поиске наиболее селективного катализатора для получения ФДКК было использование биметаллических систем - нанесение комбинации палладия и золота на самый эффективный носитель - Сибунит. Как и ожидалось, селективность ФДКК увеличивалась при использовании Pd-Au катализаторов по сравнению с монометаллическими катализаторами.

Каталитические свойства нанодисперсных металлов, нанесенных на углеродные материалы, существенно зависят от предварительной обработки носителя. Стабилизация наночастиц металлов на таких носителях затруднена из-за их химической инертности. Следовательно, требуется предварительная обработка углерода перед его взаимодействием с прекурсорами, чтобы повысить реакционную способность углерода, т.е. усилить взаимодействие между активной фазой и носителем. По этой причине Сибунит был модифицирован растворами азотной кислоты и гидроксида аммония с последующим нанесением биметаллической фазы. Как и ожидалось, активность биметаллического катализатора увеличилась. Более того, этот положительный эффект обеих обработок можно ясно увидеть при начальной каталитической активности.

Таблица 7. Активность PdAu/Сибунит катализаторов с различной обработкой носителя в окислении гидроксиметилфурфура.

№	Катализатор	Конверсия через 15 минут, %	Селективность, %		Выход, %		Углеродный баланс, %
			ГМФКК	ФДКК	ГМФКК	ФДКК	
1	Pd-Au/Ср	83	69	31	57	26	100
2	Pd-Au/Ср-HNO ₃	80	57	43	46	34	100
3	Pd-Au/Ср-NH ₄ OH	93	38	62	31	52	95

Условия реакции: T = 60 °C, 0.15 М гидроксиметилфурфура в 150 мл H₂O, NaOH/субстрат = 2 моль/моль, гидроксиметилфурфурол/Me = 200 моль/моль, перемешивание 1100 об/мин, pO₂ = 3 атмосферы;

На основе этих многообещающих результатов мы исследовали характеристики биметаллических катализаторов с более длительным временем процесса, до 6 часов. Таким

образом, результаты показывают очевидное усиление каталитической активности. Следует отметить, что во всех случаях наблюдались 100% конверсия и 95–98% углеродный баланс.

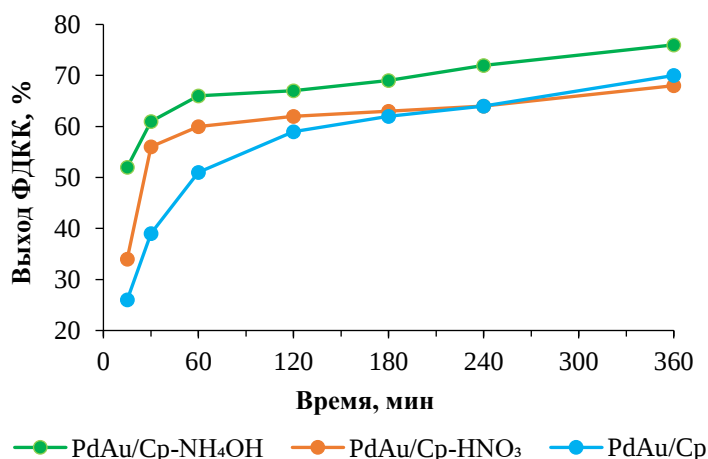


Рисунок 2. Влияние обработки Сибунита на окисление гидроксиметилфурфура.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют положительный эффект обработки Сибунита, особенно при использовании NH_4OH . В данной работе максимальный выход FDCA ($Y_{\text{FDCA}} = 76\%$) был получен на Pd-Au/Ср- NH_4OH через 6 ч. В то же время в случае катализатора Pd-Au/Ср- HNO_3 наблюдалась частичная деактивация с течением времени (рисунок 5).

Чтобы выявить основные факторы, ответственные за замечательные каталитические свойства, проявляемые этими биметаллическими системами, и, в частности, влияние обработки Сибунита, была проведена серия физико-химических исследований для этих образцов.

Таблица 8. Физико-химические свойства биметаллических катализаторов и соответствующих носителей.

№	Образец	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм	Содержание Pd, %	Содержание Au, %
1	Ср	281	0.48	6.1	-	-
2	Ср- HNO_3	329	0.62	6.7	-	-
3	Ср- NH_4OH	318	0.58	6.4	-	-
4	Pd-Au/Ср	327	0.60	6.4	0.73	0.32
5	Pd-Au/Ср- HNO_3	313	0.58	6.5	0.57	0.19
6	Pd-Au/Ср- NH_4OH	331	0.62	6.5	0.56	0.20

В целом, текстурные свойства трех катализаторов существенно не отличаются друг от друга.

Элементный анализ показал, что осаждение Pd и Au на немодифицированном Сибуните было близко к номинальному; однако содержание Pd и Au на обоих

модифицированных носителях оказалось меньше. Вероятно, это может быть связано с изменением точки нулевого заряда из-за модификации Сибунита, которая привела к неполному осаждению биметаллического коллоида. Таким образом, общее содержание Pd-Au в модифицированных образцах Сибунита было на четверть меньше, чем на Pd-Au/Ср.

Полученные результаты морфологии, текстурных, структурных, электронных и кислотно-основных свойств не показали значительных изменений для исследованных биметаллических катализаторов.

Однако, если мы сравним данные по содержанию азота (ароматические амины, пиридины, четырёхвалентный азот) и относительному содержанию двухвалентного палладия и, в частности, одновалентного золота с селективностью к ФДКК, то можно наблюдать следующую корреляцию: чем выше содержание азота, причем в форме основной группы, тем выше содержание Pd^{2+} и Au^+ , которые являются активными центрами для получения дикарбоновой кислоты, как предполагается в некоторых исследованиях. В одном из них обнаружили корреляцию между структурой и активностью и продемонстрировали, что легированные гетероатомами носители увеличивают долю поверхностных частиц Pd^{2+} , которые играют решающую роль в снижении энергий активации как превращения гидроксиметилфурфурола, так и образования ФДКК. В то же время положительно заряженные наночастицы Au притягивают ионы OH^- , что приводит к увеличению активности дегидрирования (последняя стадия образования ФДКК).

Таблица 9. Связь между структурными и электронными свойствами катализаторов и результатами каталитических испытаний.

Строка	Катализатор	Содержание азота, ат. %	Содержание металлов, %		Выход ФДКК через 2 часа, %
			Pd^{2+}	Au^+	
1	Pd-Au/Ср	0.06	9	7	59
2	Pd-Au/Ср- HNO_3	0.14	10	9	62
3	Pd-Au/Ср- NH_4OH	0.26	12	12	67

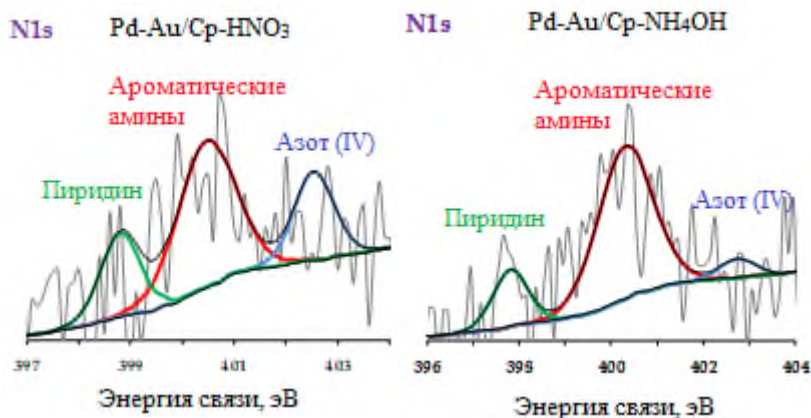


Рисунок 2. РФЭ спектры N1s пиков для Pd-Au/Ср- HNO_3 и Pd-Au/Ср- NH_4OH катализаторов.

Таким образом, наиболее активный катализатор имеет наибольший вклад Pd^{2+} и Au^+ и, что особенно важно, повышенное количество гетероатомов азота, сравнимое с содержанием золота в образцах ($\approx 0,3$ ат.%). Присутствие аминогрупп на поверхности углерода может влиять на электронное состояние активных участков (Pd^{2+} и Au^+). В свою очередь, азотсодержащие группы способствовали проявлению основных свойств, что также могло благоприятствовать образованию дикарбоновой кислоты. Анализ полученных данных и сравнение их с литературными позволяет предположить, что в настоящем исследовании наблюдается зависимость каталитической активности от среднего размера биметаллических наночастиц. Таким образом, окисление гидроксиметилфурфурола до ФДКК является чувствительной к структуре реакцией, требующей оптимального размера биметаллических наночастиц около 4 нм.

В **четвертой главе** представлено исследование влияния модификации носителя (сибунита) на активность Pd и Pd-Au катализаторов гидрирования фурфурала при 5 бар H_2 и 50 °C. С этой целью поверхность сибунита была обработана в растворе азотной кислоты (Cr-HNO_3) и гидроксида аммония ($\text{Cr-NH}_4\text{OH}$), а также модифицирована бутиловыми (Cr-butyl), карбоксильными (Cr-COOH) и аминогруппами (Cr-NH_2) с помощью соответствующих солей диазония.

Каталитическое поведение нанесенных моно- и биметаллических немодифицированных и модифицированных катализаторов было оценено в реакции жидкофазного гидрирования фурфурала и представлено в таблице 10.

Самая высокая конверсия фурфурала (96-97%) была достигнута на Pd/Cr-HNO₃, Pd/Cr-NH₄OH, Pd/Cr-COOH, Pd-Au/Cr-COOH, Pd-Au/Cr и Pd-Au/Cr-NH₄OH. Однако, несмотря на высокую активность, селективность по желаемым продуктам (фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран) на этих катализаторах была низкой. Следует отметить, что для Pd/Cr-COOH и Pd/Cr-NH₄OH более 40% продуктов реакции были неидентифицированы, а для Pd-Au/Cr, Pd-Au/Cr-HNO₃ и Pd-Au/Cr-NH₄OH основным продуктом гидрирования был изопропиловый фурфуриловый эфир, образующийся в результате взаимодействия субстрата (фурфурала) с растворителем (изопропиловым спиртом). Для Pd/Cr конверсия фурфурала составила 80%, а распределение продуктов реакции для этого образца было аналогично Pd-Au/Cr. В случае монометаллического катализатора, модифицированного бутиловыми группами, конверсия фурфурала составила 93% с широким распределением продуктов реакции, среди которых селективности по фурфуриловому и тетрагидрофурфуриловому спиртам составили 55% и 18%, соответственно. При нанесении золота наряду с палладием было отмечено резкое изменение селективности, при этом основным продуктом реакции стал фурфуриловый

спирт. В целом, оценивая распределение продуктов реакции при одинаковом уровне конверсии (70%), данный катализатор оказался наиболее селективным в отношении желаемых продуктов по сравнению с другими исследуемыми образцами. В то же время следует отметить, что этот образец имел самую низкую конверсию фурфурала (75%) среди исследованных катализаторов. Наименее активными и селективными были катализаторы на основе Pd и Pd-Au НЧ, нанесенных на Сибунит, модифицированный аминогруппами. Наибольшая конверсия, достигнутая для этих образцов, составила 66%. Биметаллический катализатор более селективен в отношении основных продуктов, но менее активен, чем соответствующий монометаллический катализатор.

Таблица 10. Каталитические результаты гидрирования фурфурала.

№	Катализатор	Конверсия через 5 ч, %	Селективность при 70 % конверсии, %					
			ФС	ТГФС	2-МФ	2-МТГФ	ИПФЭ	Прочее
1	Pd/Cp	80	33	3	2	0	51	11
2	Pd/Cp-HNO ₃	97	30	10	6	0	44	10
3	Pd/Cp-NH ₄ OH	97	0	42	2	11	2	43
4	Pd/Cp-butyl	93	55	18	3	0	22	2
5	Pd/Cp-COOH	96	27	4	2	0	27	41
6	Pd/Cp-NH ₂	66	1	0	0	0	62	37
7	Pd-Au/Cp	97	26	2	2	0	69	1
8	Pd-Au/Cp-HNO ₃	85	38	2	2	0	55	3
9	Pd-Au/Cp-NH ₄ OH	97	32	6	10	1	46	5
10	Pd-Au/Cp-butyl	75	74	5	3	0	14	4
11	Pd-Au/Cp-COOH	97	54	7	6	0	32	1
12	Pd-Au/Cp-NH ₂	49	31	3	1	0	16	49

ФС – фурфуриловый спирт; ТГФС – тетрагидрофурфуриловый спирт; 2-МФ – 2-метилфуран; 2-МТГФ – 2-метилтетрагидрофуран; ИПФЭ – изопропиловый фурфуриловый эфир; прочее - фуран, тетрагидрофуран, 1,2-пентандиол и т.д.

Условия реакции: 0.3 М раствор фурфурала в 10 мл изопропилового спирта, навеска катализатора 0,0645 г (Pd/фурфураль = 1:500 моль/моль; PdAu/фурфураль = 1:580 моль/моль), температура реакции 50 °С; давление 5 бар Н₂; время реакции 5 ч.; перемешивание 1000 об/мин.

Для выяснения причин такой каталитической активности был проведён ряд физико-химических исследований. Однако, корреляции между структурными, текстурными, кислотно-основными, электронными и каталитическими свойствами исследуемых материалов обнаружено не было. Наименьшее влияние модификация оказала на структурные и электронные свойства катализаторов. Анализ кинетических кривых показал значительное влияние поверхностных функциональных групп на активность и селективность, что не может быть объяснено выявленными незначительными изменениями физико-химических свойств исследуемых катализаторов.

Таким образом, основная идея настоящего исследования заключается в том, чтобы показать, что на каталитическое поведение (активность и селективность) катализаторов гидрирования фурфурала можно влиять не только путем изменения параметров реакции или содержания нанесенных металлов, но и путем изменения химии поверхности носителя, если все остальные условия остаются одинаковыми. Анализируя результаты физико-химических и каталитических исследований, можно сделать вывод, что наиболее значительное изменение физико-химических свойств катализаторов, после модификации носителя, наблюдается в изменении среднего размера частиц металла и его распределения, что в свою очередь влияет на каталитическое поведение исследуемых материалов. При этом следует учитывать, что природа функциональных групп играет не менее важную роль наряду с размером частиц и их распределением.

Учитывая вышесказанное, мы предполагаем, что селективность может быть достигнута за счет специфических взаимодействий промежуточных продуктов с функциональными группами, связанными электростатическим и/или гидрофобным/гидрофильным эффектом. В то же время глубокая оценка механизма, очевидно, требует всестороннего исследования, что выходит за рамки данной работы. Тем не менее, основным выводом данного исследования является возможность тонкой настройки характеристик катализатора, включая селективность, путем соответствующей модификации углеродного носителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Золотые катализаторы оказались высокоэффективными в окислении глицерина в присутствии NaOH. Сочетание малого размера частиц (менее 2 нм), высокой концентрации центров Au¹⁺ и высокой концентрации основных групп носителя необходимо для наиболее эффективного окисления глицерина на нанесенных золотых катализаторах;
2. Замена NaOH на щелочноземельные оксиды (CaO, SrO и MgO) не способствовала повышению активности, но привела к образованию свободных карбоновых кислот, в отличие от солей, образующихся в случае использования NaOH;
3. Интенсивная агрегация наночастиц Au в процессе реакции приводит к снижению селективности по тартронату, что может указывать на существенную дезактивацию катализаторов, препятствующую дальнейшему окислению глицериновой кислоты в тартроновую. Данный процесс наименее выражен для образцов, модифицированных оксидами Ce и Mg;
4. Выявлен положительный эффект от модифицирования Сибунита HNO₃ или NH₄OH для получения фурандикарбоновой кислоты на биметаллических катализаторах. На

селективность влияет количество азота на углеродном носителе, обнаруженное после обеих обработок;

5. Несмотря на очень серьезные отличия в составе катализатора и структуре реагентов, обнаружены прямые аналогии в проявлении каталитических свойств золота в изучаемых процессах жидкофазного окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола: а) наиболее активным электронным состоянием золота (активным центром) являются однозарядные ионы Au^{1+} ; б) основные центры носителя промотируют катализатор в изучаемых процессах.
6. Биметаллические Pd-Au системы являются более селективными, чем монометаллические Pd катализаторы в жидкофазном гидрировании фурфурала.
7. Бутильные группы на поверхности углеродного носителя обеспечивают наибольшую селективность по фурфуриловому спирту.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в международных базах данных Scopus и Web of Science:

1. Pakrieva, E. Glycerol Oxidation over Supported Gold Catalysts: The Combined Effect of Au Particle Size and Basicity of Support / E. Pakrieva, E. Kolobova, **D. German**, M. Stucchi, A. Villa, L. Prati, S.A.C. Carabineiro, N. Bogdanchikova, V. Cortés Corberán, A. Pestryakov. // Processes. – 2020, vol. 8. – №9. – Article number 1016. – P.1-17.
2. **German, D.** Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural on Supported Ag, Au, Pd and Bimetallic Pd-Au Catalysts: Effect of the Support / **D. German**, E. Pakrieva, E. Kolobova, S.A.C. Carabineiro, M. Stucchi, A. Villa, L. Prati, N. Bogdanchikova, V. Cortés Corberán, A. Pestryakov. // Catalysts. – 2021. – vol. 11. – № 1. – Article number 115. – P. 1-20.
3. **German, D.** The Effect of Sibunit Carbon Surface Modification with Diazonium Tosylate Salts of Pd and Pd-Au Catalysts on Furfural Hydrogenation / **D. German**, E. Kolobova, E. Pakrieva, S.A.C. Carabineiro, E. Sviridova, S. Perevezentsev, S. Alijani, A. Villa, L. Prati, P. Postnikov, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov // Materials. – 2022. – vol. 15. – № 13. – Article number 4695. – P. 1-22.

Тезисы докладов на российских и международных конференциях:

1. **Герман, Д.Ю.** Жидкофазное гидрирование фурфурола на золото- и палладийсодержащих катализаторах / **Д.Ю. Герман**, А. Горбунова, А.Р. Григорьева (Буачидзе), Е.Н. Колобова, Е.Г. Пакриева // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 20-23 Мая 2019. - Томск: ТПУ, 2019 - С. 235.
2. Пестряков, А.Н. Каталитическая конверсия жидких спиртов – отходов процессов переработки биомассы / А.Н. Пестряков, Е.Н. Колобова, Е.Г. Пакриева, **Д.Ю. Герман**, А.Р. Григорьева, А. Горбунова // Труды конгресса с международным участием и конференции молодых учёных «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов

переработки и утилизации техногенных образований»: «ТЕХНОГЕН-2019». – Екатеринбург: УрО РАН, 2019. – С. 636-639.

3. Пестряков, А.Н. Каталитическая жидкофазная конверсия отходов процессов переработки биомассы / А.Н. Пестряков, Е.Н. Колобова, Е.Г. Пакриева, **Д.Ю. Герман**, А.Р. Григорьева, А. Горбунова // Научно-практическая конференция с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 6–9 октября 2020, Екатеринбург.- Екатеринбург: УрО РАН – 2020 – С. 365–368.

4. **Герман, Д.Ю.** Влияние модификации поверхности носителя на активность палладиевых катализаторов жидкофазного гидрирования фурфурол / **Д.Ю. Герман**, Е.Н. Колобова, S.A.C. Carabineiro, S. Alijani, A. Villa, L. Prati // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 сентября 2020. - Томск: ТПУ, 2020 - С. 251-252.

5. **German, D.** Comparison of the Catalytic Behavior of Supported Mono- and Bimetallic Ag, Au and Pd NPs in HMF Oxidation / **D. German**, E. Kolobova, E. Pakrieva, S.A.C. Carabineiro, M. Stucchi, A. Villa, L. Prati, N. Bogdanchikova, V. Cortés Corberán, A. Pestryakov // «6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level», Новосибирск, 16-19 мая 2021. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2021 – С. 302-303.

6. **Герман, Д.Ю.** Окисление 5-гидроксиметилфурфуrolа на Ag, Au, Pd и Pd-Au катализаторах: влияние модификации носителя / **Д.Ю. Герман**, Е.Н. Колобова, Е.Г. Пакриева, S.A.C. Carabineiro, A.Villa, L. Prati // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 17-20 мая 2021. - Томск: ТПУ, 2021 - С. 286-287.

7. **Герман, Д.Ю.** Окисление глицерина на гетерогенных золотосодержащих катализаторах: эффект носителя / **Д.Ю. Герман**, Е.Н. Колобова, Е.Г. Пакриева, S.A.C. Carabineiro, A.Villa, L. Prati // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, Томск, 16-19 мая 2022. - Томск: ТПУ, 2022 - С. 332.