

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Направление подготовки/профиль 04.06.01 Химические науки /02.00.04 Физическая химия
Школа Инженерная школа химических и биомедицинских технологий

Научный доклад об основных результатах подготовленной
научно-квалификационной работы

Тема научного доклада
Формирование активной поверхности золотых катализаторов жидкофазного окисления 1-октанола

УДК 669.21:661.88.065.097.3.094.3%544.41-14

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
A5-18	Пакриева Екатерина Германовна		

Руководителя профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор отделения химической инженерии	Колпакова Н.А.	Д.х.н., профессор		

Руководитель школы

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
И.о. руководителя ИШХБМТ	Юсубов М.С.	Д.х.н., профессор		

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШХБМТ	Пестряков А. Н.	Д.х.н., профессор		

Селективное окисление спиртов, которые в больших количествах содержатся в продуктах переработки биомассы, в ценные карбонильные и карбоксильные соединения, играет важную роль в тонком органическом синтезе и имеет большое промышленное значение [1,2]. Традиционно, реакции окисления проводят с использованием стехиометрических окислителей, таких как KMnO_4 , реагент Джонса, пиридин-дихромат и RuO_4 , которые приводят к образованию большого количества токсичных отходов [3,4]. Следовательно, существует значительная потребность в более устойчивых технологиях, требующих использования биовозобновляемого сырья в качестве замены ископаемых ресурсов [5]. В связи с этим, в методах переработки биомассы все большее внимание уделяется гетерогенным катализаторам на основе благородных металлов с возможностью их повторного использования, а также применению экологически чистых и дешевых окислителей, таких как молекулярный кислород или воздух, в мягких условиях, соответствующих требованиям «зеленой химии» [6].

В настоящее время показано, в том числе и в работах группы профессора А.Н. Пестрякова, что нанесенные золотые катализаторы в жидкофазном окислении спиртов отличаются высокой активностью, высокой селективностью и лучшей устойчивостью к дезактивации по сравнению с катализаторами на основе Pt и Pd [7-14,]. Однако следует подчеркнуть, что параметрами организации активной поверхности золотосодержащих катализаторов является совокупность многих факторов, таких как дисперсность золота, метод приготовления, природа носителя, взаимодействие золота и носителя, и т.д. [15-19]. Влияние данных факторов неоднократно обсуждалось в литературе, но единого мнения по поводу того, как именно влияют эти факторы на формирование активной поверхности, на данный момент не существует. Поэтому эта проблема настоятельно требует дальнейшего изучения.

В настоящей работе было проведено комплексное сравнительное исследование золотосодержащих систем, включающее в себя изучение структурных, электронных, а также каталитических свойств этих систем в процессе жидкофазного окисления н-октанола. В работе подробно рассмотрено совместное влияние содержания золота, природы модификатора и атмосферы предварительной обработки на формирование активной поверхности золотосодержащих катализаторов и, как следствие, на их каталитические характеристики (активность и селективность) в процессе окисления н-октанола. Определены параметры, позволяющие целенаправленно влиять на активность и селективность золотосодержащих катализаторов в процессе окисления н-октанола. Была установлена прямая корреляция между каталитической активностью и содержанием

$\text{Au}^+(\text{Au}^{\delta+})$ ионов. На основе полученных данных была экспериментально доказана катионная природа активного центра. При этом концентрация, сила и стабильность этих центров определяется содержанием золота, природой носителя и модификатора и атмосферой предварительной обработки. Было показано, что наиболее сильные и стабильные Au^+ центры формируются на поверхности La-модифицированного TiO_2 за счет наличия на его поверхности сильных основных центров. Немаловажную роль в организации активной поверхности играют также атмосфера предварительной обработки и концентрация золота; в случае 4 мас.% $\text{Au/La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ образцов наиболее стабильные Au^+ центры образовались после предварительной обработки в атмосфере H_2 и, как следствие, были достигнуты лучшие каталитические показатели по сравнению с образцом, предобработанным в O_2 . Для образцов с содержанием золота 0.5 мас.% ($0.5\text{Au/La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) наблюдалась противоположная ситуация. Показано, что функциональные группы поверхности носителя (Бренстедовские и Льюисовские кислотные центры) выступают не только как инструмент формирования и стабилизации Au^+ центров, но также участвуют в процессе конверсии спирта, в частности, определяют селективность процесса (образование кислоты или сложного эфира). Заключительным этапом работы было установление причин дезактивации исследуемых систем в процессе окисления *n*-октанола. Полученные данные подтвердили катионную природу активного центра.

Таким образом, золотые катализаторы, нанесенные на модифицированный оксидом лантана оксид титана, являются перспективными для селективного жидкофазного окисления 1-октанола в ценные химические вещества. Полученные результаты могут быть эффективно использованы в процессах утилизации и валоризации (получении более ценных веществ) побочных продуктов конверсии биомассы. Практически все оксопроизводные жирных спиртов, получаемые в данных процессах, широко применяются в фармацевтической, косметологической, агрохимической и других отраслях промышленности. Полученные результаты изучения природы активных центров и условий формирования активной поверхности нанесенных золотых катализаторов важны для теоретического понимания общих закономерностей катализа на золоте.

Список литературы

1. B. Barati, M. Moghadam, A. Rahmati, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *29*, 114–117.
2. V. C. Corberán, M. E. González-Pérez, S. Martínez-González, A. Gómez-Avilés, *Appl. Catal. A* **2014**, *474*, 211–223.
3. G. Tojo, M. Fernández, *Oxidation of primary alcohols to carboxylic acids: a guide to Current Common Practice*, (Ed.: G. Tojo), Springer, New York, **2006**.
4. M. Zhao, J. Li, Z. Song, R. Desmond, D. M. Tschaen, E. J. J. Grabovsky, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5323–5326.
5. T. Werpy, G. Petersen, *Top value added chemicals from biomass volume I—results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*. U.S. Department of Energy: Golden, CO, **2004**.
6. N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, G. J. Hutchings, *Chem. Sci.* **2012**, *3(1)*, 20–44.
7. H. Wang, W. Fan, Y. He, J. Wang, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *J. Catal.* **2013**, *299*, 10–19.
8. A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, M. Ackermann, R. Doepp, S. Anantharaman, B. Marchetti, H. Bertagnolli, F. Rominger, *Chem. – A Eur. J.* **2010**, *16*, 8012-8019.
9. D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, *Catal. Sci.* **2006**, *311*, 362-365.
10. L. M. D. R. S. Martins, S. A. C. Carabineiro, J. Wang, B. G. M. Rocha, F. J. Maldonado-Hódar, A. J. Latourrette de Oliveira Pombeiro, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1211-1221.
11. Y. Kotolevich, E. Kolobova, E. Khramov, M. H. Farias, Ya. Zubavichus, H. Tiznado, S. Martínez-González, V. CortésCorberán, J. D. Mota-Morales, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, *Mol. Catal.* **2017**, *427*, 1–10.
12. Y. Kotolevich, E. Kolobova, G. Mamontov, E. Khramov, J. E. Cabrera Ortega, H. Tiznado, M. H. Fariás, N. Bogdanchikova, Ya. Zubavichus, J. D. Mota-Morales, V. Cortés Corberán, R. Zanella, A. Pestryakov, *Catal. Today* **2016**, *278*, 104–112.
13. E. Kolobova, E. Pakrieva, L. Pascual, V. Cortés Corberán, N. Bogdanchikova, M. H. Farias, A. Pestryakov, *Catal. Today*. **2018**, In Press.
14. E. Pakrieva, E. Kolobova, G. Mamontov, N. Bogdanchikova, M. H. Farias, L. Pascual, V. Cortés Corberán, S. Martinez Gonzalez, S.A.C. Carabineiro, A. Pestryakov, *ChemCatChem* **2019**, *11*, p. 1615-1624.
15. S. Overbury, V. Schwartz, D. Mullins, W. Yan, S. Dai, *J. Catal.* **2006**, *241(1)*, 56–65.
16. M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, *J. Catal.* **2001**, *197*, 113–122.
17. L. M. Molina, M. D. Rasmussen, B. Hammer, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7673–7680.
18. A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896-7936.
19. S. Carrettin, M. C. Blanco, A. Corma, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1283-1288.