

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  $Ag-Fe_2O_3/SiO_2$  КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ  
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА**

С.С. Доценко, А.С. Савельева

Научный руководитель: к.х.н. А.С. Савельева

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [dotsenko\\_s@vtomske.ru](mailto:dotsenko_s@vtomske.ru)

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF SILICA-SUPPORTED AG-FE  
CATALYSTS IN ETHANOL OXIDATIVE DEHYDROGENATION**

S.S. Dotsenko, A.S. Savel'eva

Scientific Supervisor: Ph.D. A.S. Savel'eva

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: [dotsenko\\_s@vtomske.ru](mailto:dotsenko_s@vtomske.ru)

**Abstract.** *Samples of  $Ag-Fe/SiO_2$  were synthesized by incipient wetness impregnation using freshly prepared solutions of metal salts (5 wt. % silver and 1/5/10 wt. % iron). KSK-2 amorphous silica was used as a support. It was shown that catalysts with different iron concentration exhibit different levels of catalytic activity in ethanol oxidative dehydrogenation.*

**Введение.** В настоящее время активно ведутся исследования в области переработки возобновляемых источников органического сырья. Биэтанол является более дешевым сырьем для производства таких ценных органических соединений, как этилен, ацетальдегид, уксусная кислота, бутанол, бутadiен, ацетон и др. Известно, что высокую активность в реакции окисления этанола проявляют катализаторы на основе благородных металлов, но их использование в промышленных масштабах нерационально с экономической точки зрения [1]. Серебро значительно выигрывает по своей стоимости, а значит является наиболее приоритетным для изучения. Нанесенные серебряные катализаторы позволяют проводить процесс в области довольно низких температур (180–280 °С), сохраняя конверсию этанола на уровне 98% [2], отличаются высокой стабильностью и селективностью по ацетальдегиду. Перспективным направлением является поиск модифицирующих компонентов для Ag-содержащих катализаторов, с целью снижения температуры процесса и увеличения селективности по целевым продуктам.

Целью данной работы является синтез высокоактивного и селективного катализатора окисления этанола в ацетальдегид на основе  $Ag/SiO_2$  с введением  $Fe_2O_3$  в качестве модификатора.

**Экспериментальная часть.** Двухкомпонентные образцы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости. В качестве предшественника серебра использовался раствор  $AgNO_3$ , в качестве предшественника оксида железа(III) – раствор  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Носителем был выбран силикагель марки КСК-2 ( $S_{уд} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$ ), который предварительно прокалили при температуре 600 °С. Пропитка проводилась последовательно, фракцию силикагеля 0,25–0,5 мм пропитывали раствором  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , высушивали, проводили термическую обработку в токе воздуха в течение 8 часов. Затем аналогичная

процедура осуществлялась с использованием раствора  $\text{AgNO}_3$ . По аналогичной методике, в качестве образца сравнения, был приготовлен однокомпонентный  $\text{Ag/SiO}_2$  катализатор.

Таблица 1

Обозначения и состав полученных катализаторов

Образец	$\omega(\text{Ag})$ , масс. %	$\omega(\text{Fe})$ , масс. %
$5\text{Ag/SiO}_2$	5	-
$1\text{Fe}+5\text{Ag/SiO}_2$	5	1
$5\text{Fe}+5\text{Ag/SiO}_2$	5	5
$10\text{Fe}+5\text{Ag/SiO}_2$	5	10

Фазовый анализ полученных образцов был проведен методом РФА с использованием дифрактометра Miniflex 600 («Rigaku», Япония) в диапазоне  $5-80 (2\theta)$ , идентификацию состава проводили по базам данных PDF-2 и PDF-4.

Реакционную способность исследовали методом ТПВ- $\text{H}_2$  с использованием хемосорбционного анализатора ChemiSorb 2750 («Micromeritics», США). Предварительно окисленные образцы исследовали в диапазоне температур  $25-800\text{ }^\circ\text{C}$  в потоке водорода при скорости потока 20 мл/мин и скорости нагрева  $10\text{ }^\circ\text{/мин}$ .

Каталитические свойства синтезированных образцов исследовались на каталитической установке проточного типа с хроматографическим анализом в режиме «on-line». В реактор со скоростью 60 мл/мин подавалась смесь следующего состава: 2%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 18%  $\text{O}_2$ , 80%  $\text{He}$ . Реакцию проводили в диапазоне температур  $80-400\text{ }^\circ\text{C}$ , пробы продуктов анализировались с интервалом в  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , после выхода на стационарный режим в каждой точке.

**Результаты.** На рисунке 1а представлены дифрактограммы полученных образцов. Анализ образцов  $5\text{Fe}+5\text{Ag/SiO}_2$  и  $10\text{Fe}+5\text{Ag/SiO}_2$  выявил присутствие в их составе кристаллических фаз серебра и железа. На дифрактограмме образца с содержанием железа 1 % рефлексов кристаллической фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  обнаружено не было, что может свидетельствовать о его сильном взаимодействии с поверхностью  $\text{SiO}_2$ .

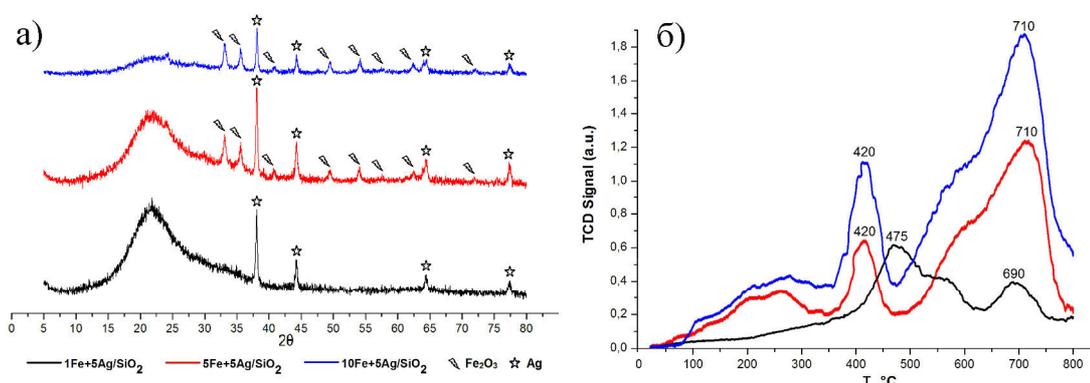


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ТПВ-профили (б) синтезированных катализаторов

По профилям ТПВ (рис. 1, б) видно, что кривая восстановления образца  $1\text{Fe}+5\text{Ag/SiO}_2$  отличается от других. Максимум, характеризующий первую стадию восстановления гематита ( $420\text{ }^\circ\text{C}$ ) [3], смещен в сторону более высоких температур ( $475\text{ }^\circ\text{C}$ ), что связано с присутствием связанных с поверхностью форм

железа, способных к образованию силиката железа [4]. Общее понижение интенсивности образца 5Fe+5Ag/SiO<sub>2</sub> по сравнению с 10Fe+5Ag/SiO<sub>2</sub> связано с более низким содержанием оксида железа.

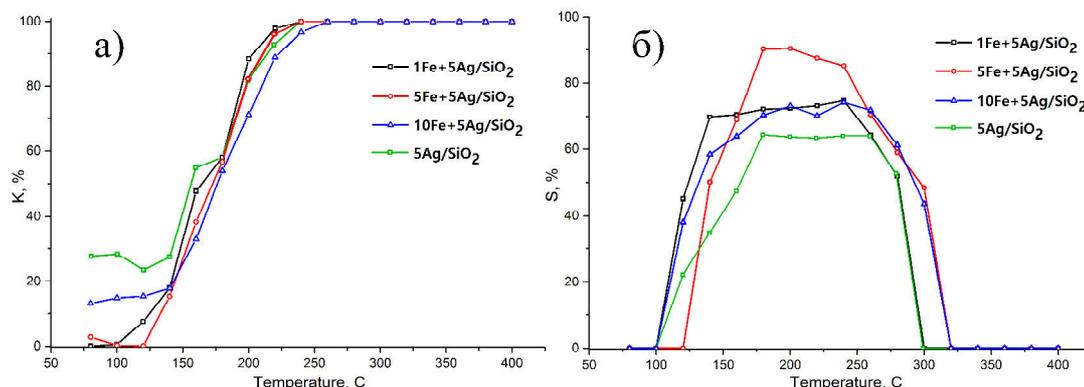


Рис. 2. Зависимость конверсии этанола (а) и селективности по ацетальдегиду (б) от температуры для полученных образцов

На рисунке 2 приведены зависимости каталитических свойств полученных образцов от температуры. Низкотемпературная активность катализатора с 10 % содержанием железа (рис. 2, а) связана с неполной десорбцией этанола или ацетальдегида с поверхности. Начиная со 140 °С профили всех трех образцов близки и достигают значения полной конверсии этанола при 240–260 °С. По приведенным зависимостям (рис. 2, б) видно, что при 50 % конверсии этанола наивысшую селективность по ацетальдегиду (90 %) проявляет катализатор с содержанием железа 5 %, образцы с содержанием железа 1 и 10 % достигли значений в 72 и 70 %, соответственно. Также видно, что модифицированные образцы проявляют более высокую селективность по ацетальдегиду (70–90 %), в сравнении с однокомпонентным образцом (65 %).

**Выводы.** Были синтезированы образцы Ag/SiO<sub>2</sub>, модифицированные Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1, 5, 10 масс. %). Методом РФА установлено присутствие в составе образцов кристаллических фаз гематита и металлического серебра, которые не взаимодействуют между собой. Наиболее селективным в реакции окисления этанола в ацетальдегид является катализатор с содержанием железа 5 %. Модифицированные оксидом железа серебряные катализаторы демонстрируют более высокие значения селективности по ацетальдегиду в сравнении с индивидуальным нанесенным Ag/SiO<sub>2</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De S., Dutta S., Saha B. Critical design of heterogeneous catalysts for biomass valorization: current thrust and emerging prospects // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – V. 1 – P. 1–45.
2. Vodyankina O.V., Blokhina A.S., Kurzina I.A. Selective oxidation of alcohols over Ag-containing Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts // *Catalysis Today*. – 2013. – V. 203 – P. 127–132.
3. Jozwiak W.K., Kaczmarek E., Maniecki T.P., Ignaczak W., Maniukiewicz W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V. 326. – P. 17–27.
4. Savel'eva A.S., Vodyankina O.V. Formation of the active surface of Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts in the presence of FeO<sub>x</sub> additives // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – V. 88. – №.12. – P. 2203–2208.