

УДК 544.478.42

СЕЛЕКТИВНАЯ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ ГЛИЦЕРИНА ДО 1,2-ПРОПАНДИОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/CeO₂–ZrO₂[§]

© 2022 г. Е. А. Редина^{1,*}, К. В. ВIKANова¹, О. П. Ткаченко¹, Г. И. Капустин¹, Л. М. Кустов¹

Поступило 19.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принято к публикации 24.08.2022 г.

Синтезирован активный селективный катализатор 1%Pt/CeO₂–ZrO₂ реакции гидродеоксигенации глицерина с образованием 1,2-пропандиола. Реакция проводилась в относительно мягких условиях при 170°C и давлении водорода 10 атм. в воде в течение 6 ч, при этом конверсия глицерина достигала 82% при селективности по 1,2-пропандиолу 74%. Высокая активность и селективность катализатора обусловлены высокой дисперсностью нанесенных наночастиц платины размером менее 2 нм, а также оптимальным соотношением Ce : Zr в смешанном оксидном носителе, его высокой удельной поверхностью и наличием слабых кислотных центров Бренстеда. Наличие циркония в составе смешанного оксидного носителя позволило не только создать дополнительные дефекты в структуре оксида церия, но и стабилизировать нанесенные наночастицы платины.

Ключевые слова: глицерин, 1,2-пропандиол, гидродеоксигенация, платина, церий-циркониевый оксид

DOI: 10.31857/S2686953522700157

ВВЕДЕНИЕ

1,2-Пропандиол (1,2-PD), или пропиленгликоль, является крупнотоннажным продуктом нефтехимического синтеза, который широко применяется для синтеза ненасыщенных полиэфирных смол, в качестве пластификаторов при получении целлофановых и ПВХ-пленок, используется в качестве антифризов, теплоносителей и как средство против обледенения корпусов самолетов. Кроме того, 1,2-пропандиол активно применяется в пищевой промышленности в качестве пищевой добавки E1520 как влагоудерживающий и диспергирующий агент. Мировой рынок 1,2-пропандиола оценивался в 4221.7 млн долларов США в 2020 г., и ожидается, что к концу 2026 г. он достигнет 5459.8 млн долларов США, увеличившись в среднем на 3.7% в течение 2021–2026 гг. [1].

В промышленности 1,2-пропандиол получают путем гидратации пропиленоксида в довольно жестких условиях при температуре 180–220°C в

присутствии ионообменных смол или небольшого количества серной кислоты. Конечный продукт содержит всего 20% пропиленгликоля; после дополнительной стадии очистки получают 1,2-пропандиол с чистотой 99.5% и выше для применения в пищевой промышленности. Следует отметить, что исходный реагент для синтеза пропиленгликоля – пропиленоксид – довольно дорогостоящий продукт, что делает существующий нефтехимический способ получения 1,2-пропандиола затратным.

С начала 2000-х гг. активное развитие получило направление, связанное с переходом от ископаемых к биодоступным возобновляемым ресурсам. Национальная лаборатория по возобновляемой энергетике США (NREL – *National Renewable Energy Lab.*), а также европейская ассоциация RoadToBio, в 2016–2017 гг. представили список промышленно важных продуктов, которые могут быть получены из биомассы [2]. Среди наиболее доступных соединений, получаемых из биосырья, были выделены следующие: янтарная кислота, *n*-пара-ксиллол, 1,2-пропандиол и глицерин. Глицерин (Gly) представляет собой побочный продукт производства биодизеля. Производство биодизеля основано на реакции переэтерификации растительных жиров (триглицеридов жирных кислот) в соответствующие эфиры жирных кислот (метиловые или этиловые), а в качестве побочного продукта этой реакции образуется глицерин [3]. Глицерин представляет собой простей-

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

*E-mail: redinaea@ioc.ac.ru

ший трехосновный спирт, который легко вступает в химические реакции, характерные для спиртов. Так, селективная гидродеоксигенация глицерина позволяет получать 1,2-пропандиол в одну стадию в присутствии гетерогенных катализаторов [4].

В настоящее время активно ведутся исследования по поиску эффективных каталитических систем для процесса переработки биодоступного глицерина в промышленно важный пропиленгликоль [5–10]. Наиболее активными и селективными для гидродеоксигенации глицерина являются катализаторы на основе наночастиц платины, на которых протекает активация водорода – ключевая стадия реакции гидрирования [11–15]. Для достижения высокой селективности процесса гидродеоксигенации глицерина до 1,2-пропандиола необходимо, чтобы селективно произошел разрыв связи C–O без гидрогенолиза связи C–C. Было показано, что введение Re в состав платинового катализатора с получением биметаллической системы Pt–ReO_x, нанесенной на SiO₂ и C, позволяет увеличить скорость реакции гидродеоксигенации глицерина и повысить селективность по 1,2- и 1,3-пропандиолу [16]. Наличие пары Pt–ReO_x обуславливает появление двух типов активных центров: центров активации водорода и гидрирования, а также Бренстедовских кислотных центров ReO_x–H, на которых происходит стадия дегидратации глицерина. Следует отметить, что уменьшение размера частиц платины повышает активность и селективность катализатора в гидродеоксигенации глицерина. Так, для Pt–Re/C-систем с увеличением размера частиц с 2 до 5 нм наблюдалось падение активности (TOF) с 64 до 8 ч⁻¹ [12].

В работе Xi Zhang [13] продемонстрированы уникально высокая активность и селективность катализатора Pt–Cu типа “моноатомный сплавной катализатор” (SAA – *single atom alloy*) в гидродеоксигенации глицерина до 1,2-PD. Нанесение одиночных атомов Pt на кластеры Cu приводит к образованию наносплава размером 2.7 нм с содержанием Pt 0.21 мас. %. С помощью DFT-расчетов показано, что на атомах Pt происходит разрыв центральной связи C–H, а связь C–O диссоциирует на соседнем атоме Cu. Полученный катализатор позволяет с количественным выходом получать 1,2-пропандиол при $t = 200^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 20$ атм. и соотношении Gly : Pt = 5980 за 8 ч [13].

Для нанесенных катализаторов также важное значение имеет выбор оксидной подложки. Катализатор 2%Pt, нанесенный на гидротальцит (HLT), позволяет получать 1,2-пропандиол с выходом 86% за 20 ч при температуре 220°C, давлении водорода 30 атм и соотношении Gly : Pt = 847 моль/моль [17]. Для сравнения, на образце 2%Pt/ZrO₂ конверсия глицерина не превышает

14% при селективности по 1,2-PD 72% за 18 ч при соотношении Gly : Pt 424 моль/моль в схожих условиях проведения реакции ($P(\text{H}_2) = 80$ атм., $t = 180^\circ\text{C}$) [18]. Высокая активность катализатора Pt/HLT, по мнению авторов, может быть обусловлена высокой основностью носителя: на основных центрах реализуется стадия дегидрирования глицерина до глицеральдегида, его последующая дегидратация до 2-гидроксиакролеина, который затем гидрируется до пропиленгликоля [17].

Как было отмечено выше, активация водорода является ключевой стадией гидрирования. Высокая активность платиновых катализаторов в реакции гидродеоксигенации глицерина обусловлена, в частности, способностью платины активировать водород путем его диссоциативной хемосорбции на своей поверхности для протекания стадии гидрирования промежуточного продукта дегидратации глицерина. Ранее нами было показано, что на катализаторе Pt/CeO₂–ZrO₂ наблюдается эффект “гигантского” спilloвера водорода уже при отрицательных температурах, т.е. диссоциация водорода происходит без активационного барьера, что позволяет проводить гидрирование карбонильных и нитросоединений при комнатной температуре и атмосферном давлении [19–22].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния кислотно-основных, текстурных свойств, состава носителя на активность и селективность катализатора 1%Pt/CeO₂–ZrO₂ в реакции гидродеоксигенации глицерина до 1,2-пропандиола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов. Синтез смешанного оксидного носителя осуществляли путем соосаждения из водно-спиртовых растворов прекурсоров оксида церия ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆, Alfa Aesar, 98+%) и циркония (ZrO(NO₃)₂, Alfa Aesar, 98+%), согласно методике [19]. Таким образом были получены образцы CeO₂–ZrO₂ с соотношением Ce : Zr = 0.8 : 0.2, 0.5 : 0.5, а также с различной площадью удельной поверхности, которую варьировали путем изменения условий прокаливания образца [23]. Аналогично проводили осаждение индивидуальных оксидов, исключая стадию соосаждения.

Для синтеза катализаторов 1%Pt, нанесенной на CeO₂–ZrO₂, CeO₂, ZrO₂, 0.51 мМ водный раствор H₂PtCl₆ с рН 3.0–3.4 титровали водным раствором Na₂CO₃ (0.1 М) до достижения рН 6.9–7.1. После этого добавляли необходимое количество носителя, чтобы получить его концентрацию в суспензии, равную 1 г л⁻¹. Затем суспензию нагревали до 80°C, перемешивали в течение 2–3 ч, в зависимости от используемого оксидного носи-

теля, и изменяли рН суспензии для достижения полного осаждения Pt. Количество осажденной Pt контролировали титрованием аликвоты исходного раствора (0.2 мл) водным раствором KMnO_4 (0.02 М). Затем катализаторы отделяли центрифугированием и сушили под вакуумом при 40°C . Катализаторы восстанавливали в токе H_2 (15 мл мин^{-1}) при 250°C в течение 2 ч.

Исследование катализаторов физико-химическими методами. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 при 77 К и хемосорбции CO при 35°C определяли с помощью системы ASAP 2020 Plus “Micromeritics”. Метод БЭТ использовали для расчета удельной поверхности ($A_{\text{БЭТ}}$) образца.

Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [24]. Перед съемкой образец помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего скотча и напыляли на него проводящий слой металла (Au/Pd, 60/40 ат.) толщиной 10 нм при помощи метода магнетронного распыления, описанного ранее [25]. Микроструктуру образца изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (ПЭ-СЭМ) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ. Морфология образца исследовалась с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [25]. Для изучения образца методом рентгеновского микроанализа (СЭМ-ЭДС) его помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего скотча и напыляли на него проводящий слой углерода толщиной 15 нм. Исследование проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Oxford Instruments X-max 80 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Изучение катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе Hitachi HT7700. Съемку изображений вели в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ. Перед съемкой порошкообразный образец наносили из суспензии в изопропанол на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые углеродной пленкой.

Дисперсность металла определяли по необратимой хемосорбции CO. Ранее нами было показано, что на микрофотографиях ПЭМ образцов катализаторов Pt/CeO₂–ZrO₂ частицы платины идентифицировать невозможно вследствие малого размера частиц Pt и плохого Z-контраста с церий-содержащим носителем, поэтому метод адсорбции CO был выбран как более информативный. Образцы восстановленных катализаторов перед измерением хемосорбции обрабатывали в

токе H_2 при 250°C в течение 30 мин (300 мл мин^{-1}). Определение необратимой хемосорбции CO на металле измеряли по разности двух изотерм адсорбции – суммарной изотермы адсорбции и изотермы адсорбции CO на носителе.

Исследование кислотных центров катализаторов проводили методом ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО) адсорбированного дейтерированного ацетонитрила на спектрометре NICOLET “Protege” 460 в интервале $6000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Для удвоительного соотношения сигнал/шум копили 500 спектров. Фон в геометрии ИКСДО измеряли относительно дегидратированного в вакууме и запаянного в ампулу порошка CaF_2 . Спектры адсорбированного CD_3CN представляли в виде разницы между записанными до и после адсорбции. Адсорбцию CD_3CN проводили при комнатной температуре при равновесном давлении (20 мм рт.ст.) и давлении насыщенных паров (96 мм рт.ст.) соответственно. Катализаторы предварительно восстанавливали *ex-situ* при 250°C в токе H_2 . Интенсивность полос в спектрах выражали в единицах функции Кубелки–Мунка. Сбор и обработку данных проводили с использованием программы OMNIC.

Проведение каталитических испытаний. Процесс гидродеоксигенации глицерина проводили в лабораторном стальном автоклаве, объемом 15 мл, со стеклянным вкладышем. Для приготовления реакционной смеси навеску технического глицерина вносили в стеклянный вкладыш, затем вносили необходимую навеску катализатора (64 мг), соблюдая мольное соотношение $\text{Gly} : \text{Pt} = 198 \text{ моль/моль}$, и приливали 2 мл декарбонизированной воды. Затем стеклянный вкладыш помещали в стальной автоклав. Закрытый реактор продували водородом для удаления следов воздуха, а затем напускали водород до достижения требуемого давления. Гидродеоксигенацию глицерина проводили при давлении водорода 10 атм. и температуре $100\text{--}170^\circ\text{C}$ в течение 3–16 ч при интенсивном перемешивании (1100 об мин^{-1}). Для нагрева до требуемой температуры автоклав помещали на масляную баню, предварительно нагрев до требуемой температуры. По окончании реакции прекращали перемешивание и охлаждали реактор на ледяной бане, медленно спускали давление и вскрывали автоклав для отбора реакционной смеси. Для отделения катализатора от реакционной смеси, пробу центрифугировали. Анализ жидких продуктов проводили методом газовой хроматографии с помощью хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 на колонке CR-5 ($30 \text{ м} \times 2.5 \text{ мм}$) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), откалиброванным по стандартным растворам, содержащим метанол, этанол, 1-про-

Таблица 1. Текстульные характеристики катализаторов и носителей

Катализатор	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	Фазовый состав носителя (РФА)	d первичных кристаллитов носителя (РФА), нм	$d_{\text{CO Pt}}$, нм
1%Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ Ce : Zr = 0.8 : 0.2	103	CeO ₂ , кубический; ZrO ₂ , аморфный	5	1.98
1%Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ Ce : Zr = 0.8 : 0.2	86	CeO ₂ , кубический; ZrO ₂ , аморфный	8	2.24
1%Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ Ce : Zr = 0.5 : 0.5	104	CeO ₂ , кубический; ZrO ₂ , аморфный	6	1.97
1%Pt/CeO ₂	108	CeO ₂ , кубический;	6	1.94
1%Pt/ZrO ₂	92	ZrO ₂ , аморфный	6	2.10

панол, 2-пропанол, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, глицерин в известном соотношении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурных характеристик катализаторов 1%Pt/CeO₂-ZrO₂, а также образцов, нанесенных на индивидуальные оксиды церия и циркония, показало, что во всех образцах платина находится в высокодисперсном состоянии со средним диаметром частиц $d = 1.9\text{--}2.3$ нм (табл. 1). Согласно литературным данным, уменьшение размера частиц платины в катализаторе позволяет заметно повышать его активность и селективность в реакции гидродеоксигенации глицерина; наиболее активные системы характеризуются размером частиц нанесенной платины менее 2 нм [13].

Исследования катализатора 1%Pt/CeO₂-ZrO₂ методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом (СЭМ-ЭДС) (рис. 1) показали равномерное распределение элементов по поверхности катализатора, при этом на микрофотографиях ПЭМ не удалось идентифицировать наночастицы платины вследствие их малого размера, а также плохого Z-контраста с носителем из-за близости атомных весов элементов Pt и Ce. Частицы носителя характеризуются наличием дефектов в кристаллической решетке, а их размер не превышает 10 нм, что согласуется с ранее полученными данными РФА (табл. 1) [19].

Как отмечалось выше, гидродеоксигенация глицерина протекает через стадию дегидратации, которая происходит на кислотных центрах носителя с последующим гидрированием промежуточного продукта [12], поэтому активность и селективность катализатора также зависят от кислотно-основных свойств самого носителя. Результаты исследования кислотных центров катализаторов, полученных в настоящей работе, методом ИКСДО адсорбированного CD₃CN

представлены на рис. 2–4. На рис. 2а видно, что при адсорбции дейтерированного ацетонитрила в спектре образца 1%Pt/ZrO₂ появляются три полосы при 2298, 2257 и 2108 см⁻¹. Полосы при 2298 и 2257 см⁻¹ характеризуют валентные колебания связи C≡N в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на кислотных центрах Льюиса (ЛКЦ) (катионах Zr⁴⁺) и кислотных центрах Бренстеда (БКЦ) (ОН-группах) соответственно. Полоса при 2108 см⁻¹ принадлежит деформационным колебаниям C–D-связи в CD₃-группе [26]. Вывод о силе кислотности БКЦ можно сделать по изменениям в области колебаний ОН-групп в процессе адсорбции-десорбции CD₃CN на этом катализаторе. В спектре, зарегистрированном после вакуумной обработки, присутствуют две полосы. Полоса при 3765 см⁻¹ характеризует изолированные ОН-группы на катионах Zr⁴⁺ (Zr⁴⁺–ОН), а полоса при 3673 см⁻¹ соответствует мостиковым ОН-группам на катионах Zr⁴⁺ ((Zr⁴⁺)₂–ОН) [27, 28]. Известно, что большей кислотностью обладают мостиковые гидроксильные группы [29]. На рис. 2б сопоставлены спектры в области колебаний ОН-групп до адсорбции CD₃CN и после длительной выдержки, видно, что обе полосы, характерные для ОН-групп при 3765 и 3673 см⁻¹, исчезают из спектра после выдержки, и в нем (видно на вставке) появляются две полосы при 3335 и 2950 см⁻¹, т.е. сдвиги полос колебаний для линейных и мостиковых ОН-групп составили 430 и 723 см⁻¹ соответственно.

При адсорбции дейтерированного ацетонитрила в спектре образца 1%Pt/CeO₂ появляются две полосы при 2271 и 2108 см⁻¹ (рис. 3а). Полоса при 2271 см⁻¹ характеризует валентные колебания связи C≡N в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на БКЦ. Полоса при 2108 см⁻¹ принадлежит деформационным колебаниям C–D-связи в CD₃-группе. Сдвиг полосы, соответствующей колебаниям связи C≡N в молекулах ацетонитрила,

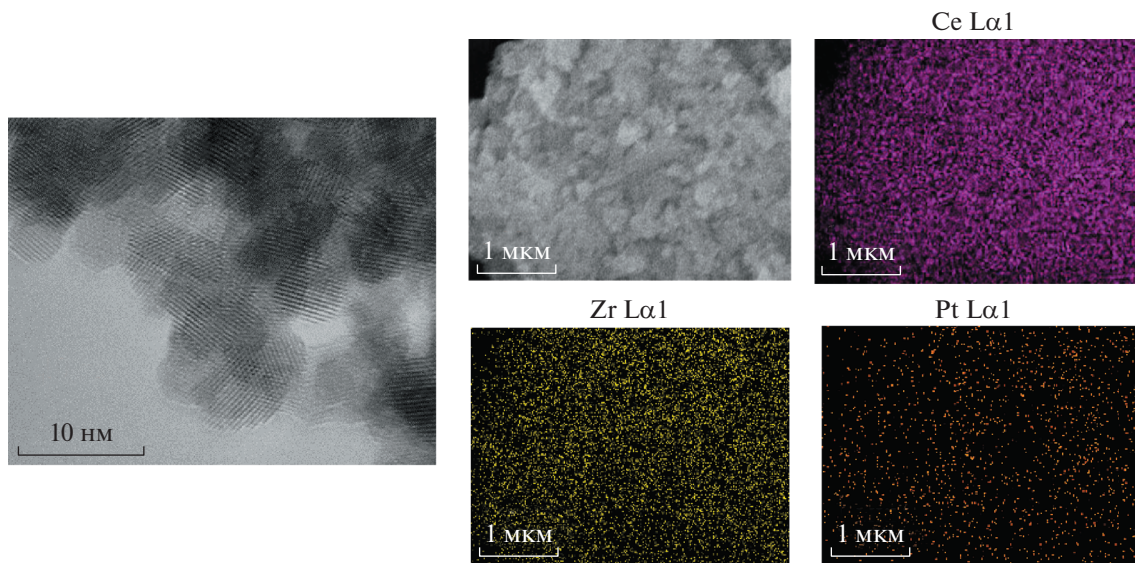


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ и карты распределения элементов СЭМ-ЭДС катализатора 1%Pt/CeO₂-ZrO₂.

адсорбированных на БКЦ, составляет 18 см⁻¹ по сравнению с частотой в газовой фазе (2253 см⁻¹). Ацетонитрил-d₃ полностью десорбируется при 100°C. В спектре в области колебаний ОН-групп, зарегистрированном после вакуумной обработки, присутствуют две полосы. Полоса при 3678 см⁻¹ соответствует мостиковым ОН-группам на катионах Ce³⁺ ((Ce³⁺)₂-ОН), а полоса при 3635 см⁻¹ соответствует двойным и тройным мостиковым ОН-группам на катионах Ce⁴⁺ ((Ce⁴⁺)₂-ОН и (Ce⁴⁺)₃-ОН соответственно) [27, 30].

На рис. 3б сопоставлены спектры в области колебаний ОН-групп до адсорбции CD₃CN и после длительной выдержки. Обе полосы мостиковых ОН-групп при 3678 и 3635 см⁻¹ исчезают из спектра после выдержки и появляются (видно на вставке) две полосы при 3100 и 2962 см⁻¹. Таким образом, сдвиги полос колебаний двух мостиковых ОН-групп составили 578 и 673 см⁻¹.

При адсорбции CD₃CN в спектре образца 1%Pt/CeO₂-ZrO₂ появляются две полосы при 2278 и 2108 см⁻¹ (рис. 4а). Полоса при 2278 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи С≡N в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на БКЦ. Полоса при 2108 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям С-Д-связи в CD₃-группе. В спектре в области колебаний ОН-групп, зарегистрированном после вакуумной обработки, присутствуют две полосы (рис. 4б). Полоса с максимумом 3664 см⁻¹ и протяженным "хвостом" соответствует колебаниям мостиковых ОН-групп на катионах Ce³⁺ ((Ce³⁺)₂-ОН) и Ce⁴⁺ ((Ce⁴⁺)₂-ОН и (Ce⁴⁺)₃-ОН) [27, 30], а полоса при 3520 см⁻¹ соот-

ветствует колебаниям возмущенных водородной связью ОН-групп. В результате длительной выдержки после адсорбции CD₃CN полоса при 3664 см⁻¹ исчезает из спектра, и появляется (видно на вставке) полоса при 2955 см⁻¹, следовательно, сдвиг полосы составляет 709 см⁻¹.

При сопоставлении данных ИКСДО-CD₃CN, полученных на катализаторах 1%Pt/MO_x (MO_x = ZrO₂, CeO₂, CeO₂-ZrO₂), можно заключить, что ЛКЦ обнаружены лишь в катализаторе, нанесенном на ZrO₂. По силе кислотности БКЦ можно составить ряд: ZrO₂ > CeO₂-ZrO₂ > CeO₂.

Исследование серии полученных катализаторов в реакции жидкофазной гидродеоксигенации глицерина показало (схема 1), что активность образцов зависит от природы носителя, его состава и текстурных характеристик (рис. 5). Следует отметить, что во всех экспериментах помимо целевого продукта 1,2-пропандиола наблюдалось и образование простых одноатомных спиртов MeOH, EtOH, 1-PrOH, 2-PrOH (mono), при этом углеродный баланс составлял 93–96%, что свидетельствует в пользу образования в незначительных количествах и газообразных продуктов.

Катализатор 1%Pt/ZrO₂ оказался наименее активным среди исследованной серии образцов, конверсия глицерина не превышала 20% за 6 ч реакции, при этом наблюдалось преимущественно образование легких спиртов (рис. 5а). Проведение реакции на катализаторе 1%Pt/CeO₂ характеризуется полной конверсией глицерина с селективностью по 1,2-PD 58% и по моно-спиртам – 34% (рис. 5б). Однако во время реакции происходил личинг Pt в реакционную среду с образованием стойкого золя платины, таким образом реак-

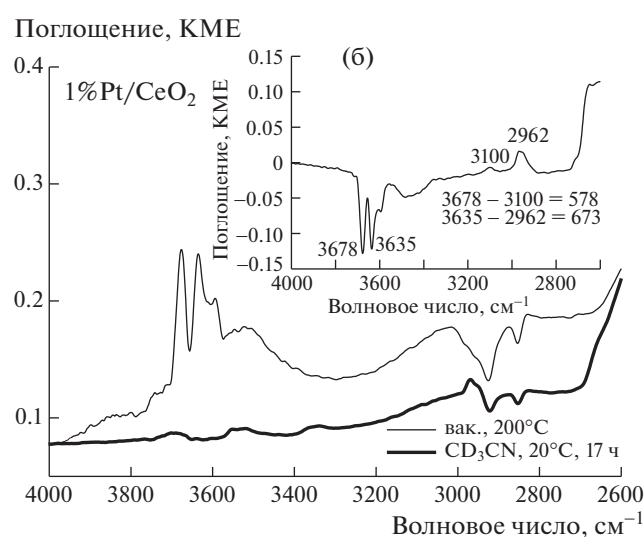
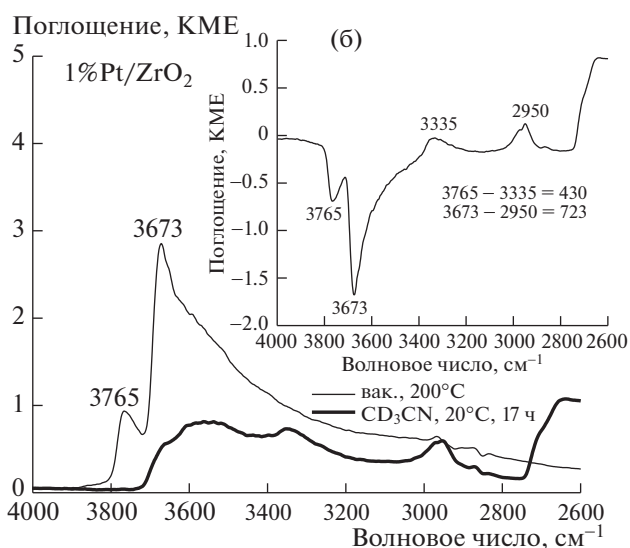
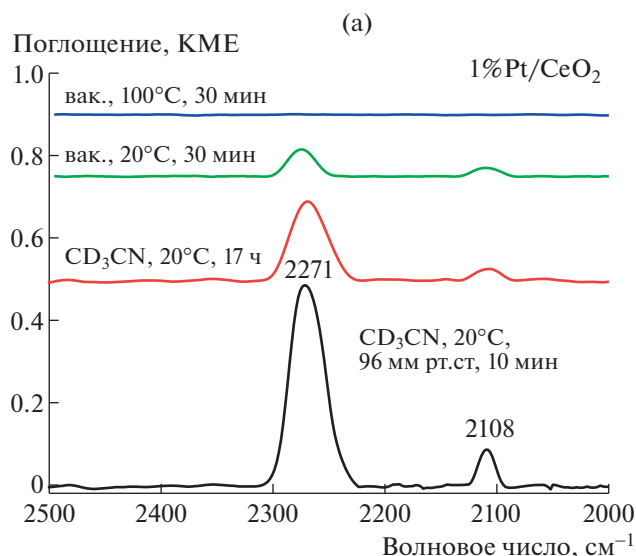
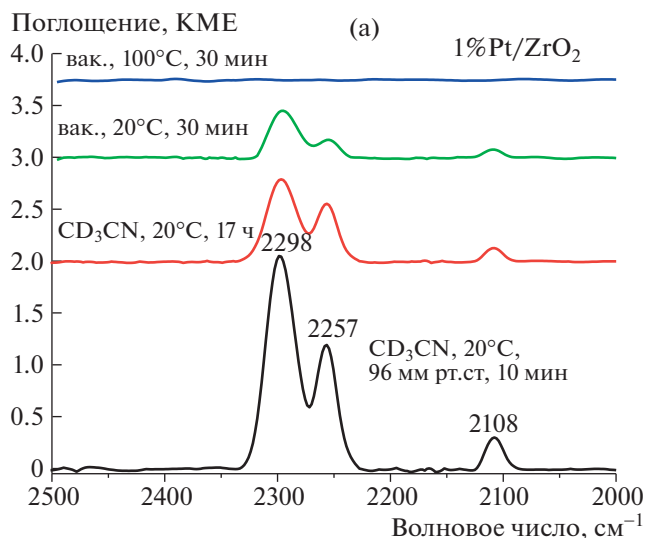


Рис. 2. Спектры ИКСДО-CD₃CN в области колебаний связи C≡N (а) и в области колебаний OH-групп (б) катализатора 1%Pt/ZrO₂.

Рис. 3. Спектры ИКСДО-CD₃CN в области колебаний связи C≡N (а) и в области колебаний OH-групп (б) катализатора 1%Pt/CeO₂.

ция могла происходить и на поверхности катализатора, и в растворе [31], поэтому сравнение активности и селективности образца 1%Pt/CeO₂ с другими из полученной серии не совсем корректно.

Катализатор 1%Pt/CeO₂-ZrO₂ (1%Pt/CZ) проявил высокую активность и селективность по 1,2-РД, достигающую 74% при конверсии глицерина 82% за 6 ч.

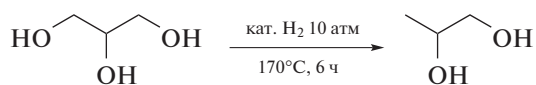


Схема 1. Схема реакции гидродеоксигенации глицерина с получением 1,2-пропандиола.

Различие в селективности катализаторов при протекании процесса может быть обусловлено типом и силой кислотных центров носителя. Так, в образце 1%Pt/ZrO₂ присутствуют как ЛКЦ, так и более сильные БКЦ, по сравнению с образцом 1%Pt/CeO₂-ZrO₂. Наличие более сильных кислотных центров на поверхности 1%Pt/ZrO₂, вероятно, приводит к интенсификации реакции гидрогенолиза глицерина с получением легких спиртов – этанола и метанола.

Влияние морфологических характеристик и состава носителя на активность и селективность катализатора 1%Pt/CeO₂-ZrO₂ показано на рис. 5б. Уменьшение удельной площади поверхности носителя приводит к небольшому снижению конверсии глицерина, а также к падению селектив-

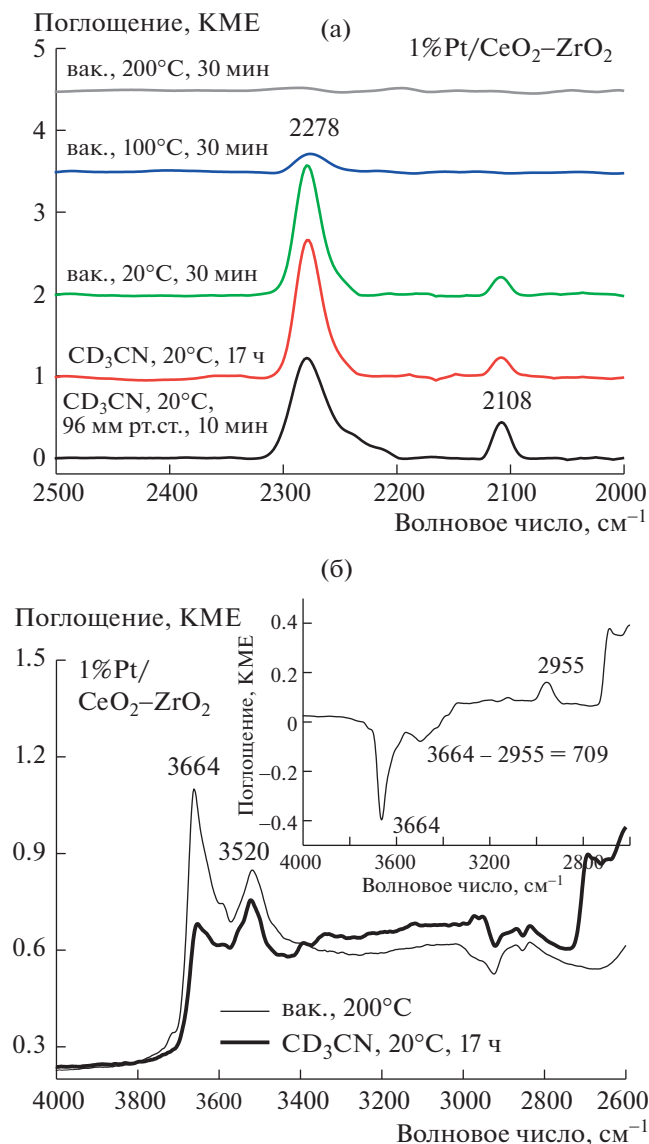


Рис. 4. Спектры ИКСДО- CD_3CN в области колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$ (а) и в области колебаний OH -групп (б) катализатора $1\%\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

ности по 1,2-PD с 74 до 58% и увеличению выхода легких спиртов. Такое влияние площади поверхности носителя на селективность катализатора говорит о том, что носитель действительно принимает участие в реакции и на нем имеются активные центры для адсорбции и активации субстрата. Вследствие уменьшения площади поверхности носителя снижается число активных центров на нем. В результате образующиеся в реакции промежуточные продукты дольше находятся на поверхности катализатора и успевают вступать в реакцию гидронолиза и более глубокого гидрирования с образованием моно-спиртов. Увеличение содержания циркония в составе

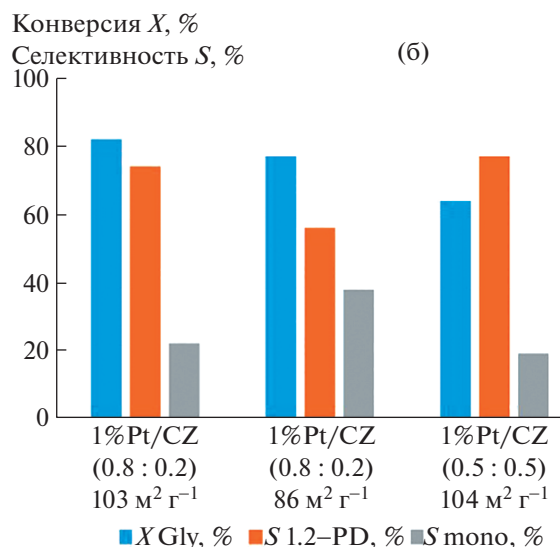
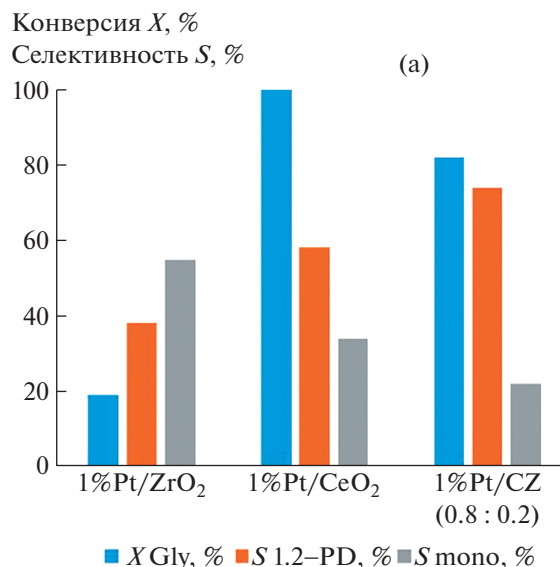


Рис. 5. Зависимость конверсии глицерина и селективности катализаторов от природы носителя (а), а также от состава носителя и его текстурных свойств (б). Условия реакции: $m(\text{Gly}) = 60$ мг, $m(\text{кат.}) = 64$ мг, 2 мл H_2O , 170°C , $P(\text{H}_2) = 10$ атм., 6 ч.

носителя приводит к снижению конверсии глицерина на катализаторе $1\%\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ($\text{Ce} : \text{Zr} = 0.5 : 0.5$) с удельной поверхностью $A_{\text{ВЕТ}} = 104 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, однако селективность по 1,2-PD и моно-спиртам не изменяется по сравнению с образцом $1\%\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ($\text{Ce} : \text{Zr} = 0.8 : 0.2$), характеризующимся меньшим содержанием Zr в составе носителя.

Исследование зависимости конверсии глицерина и селективности по 1,2-PD и легким спиртам от времени реакции на катализаторе $1\%\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ($\text{Ce} : \text{Zr} = 0.8 : 0.2$) показало, что

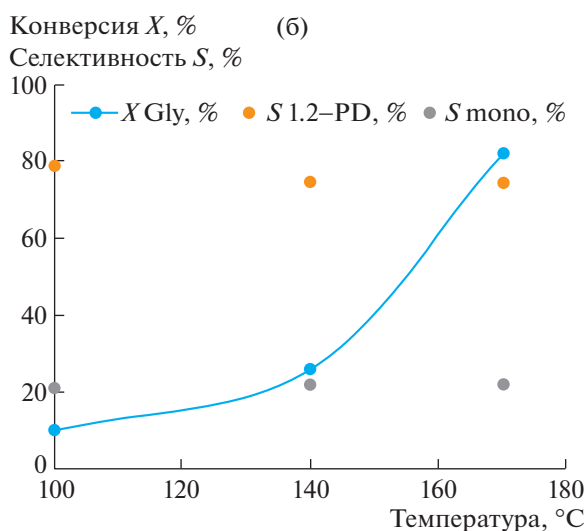
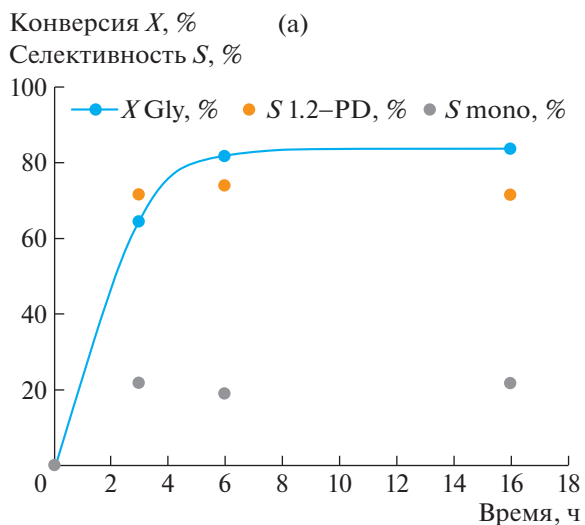


Рис. 6. Зависимость конверсии глицерина и селективности катализаторов от времени реакции (а) и температуры реакции (б). Условия реакции: $m(\text{Gly}) = 60$ мг, $m(\text{кат.}) = 64$ мг, H_2O 2 мл.

селективность по 1,2-PD практически не изменяется со временем и составляет 72–77%. После 6 ч реакции конверсия глицерина выходит на плато 82–84% (рис. 6а). Влияние температуры реакции на процесс гидродеоксигенации глицерина представлено на рис. 6б. Резкий рост конверсии глицерина с 20 до 82% наблюдается при повышении температуры реакции со 140 до 170°C, при этом снижение селективности по 1,2-PD не происходит.

Важно отметить, что катализатор 1%Pt/CeO₂–ZrO₂ после отмывки в этаноле и в воде с последующими стадиями сушки при 110°C в сушильном шкафу и повторного восстановления в токе водорода при 250°C в течение 2 ч может быть использован повторно как минимум в двух последующих циклах без потери активности (рис. 7).

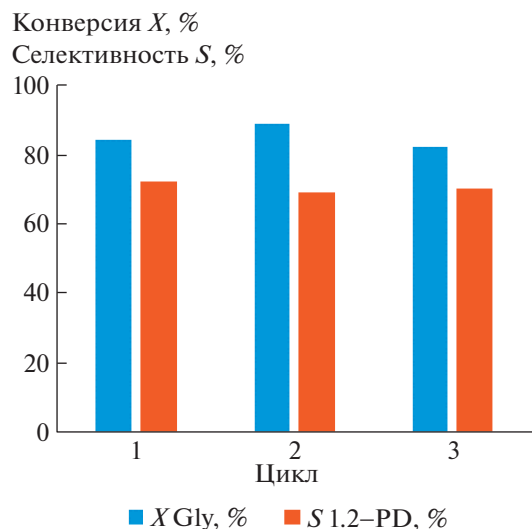


Рис. 7. Зависимость конверсии глицерина и селективности катализатора от количества повторных циклов работы. Условия реакции: $m(\text{Gly}) = 60$ мг, $m(\text{кат.}) = 64$ мг, 2 мл H_2O , 170°C, $P(\text{H}_2) = 10$ атм, 6 ч.

ВЫВОДЫ

Каталитическая система 1%Pt/CeO₂–ZrO₂ позволяет с высоким выходом получать 1,2-пропандиол в реакции жидкофазной гидродеоксигенации глицерина. Малый размер нанесенных наночастиц платины (<2 нм), а также оптимальный состав носителя с высокой удельной поверхностью и характеризующийся наличием Бренстедовских кислотных центров, обуславливают высокую активность и селективность катализатора. Катализатор, нанесенный на смешанный церий-циркониевый оксид, обладает более высокой активностью, селективностью и стабильностью, по сравнению с образцами, нанесенными на индивидуальные оксиды – 1%Pt/CeO₂, 1%Pt/ZrO₂. Наличие циркония в составе смешанного оксидного носителя позволяет не только создавать дополнительные дефекты в структуре оксида церия, но и стабилизирует нанесенные наночастицы платины. Таким образом, полученный катализатор не теряет исходной активности в двух последующих циклах работы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 20-63-46013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sullivan C.J., Kuenz A., Vorlop K.-D.* Propanediols. In: Elvers B. (Ed.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2018. pp. 1–15.
https://doi.org/10.1002/14356007.a22_163.pub2
2. *Werpy T.A., Holladay J.E., White J.F.* Top Value Added Chemicals from Biomass. V. I. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. National Renewable Energy Lab.: Golden, CO, USA, 2004 PNNL-14808, 926125; 2004; p. PNNL-14808, 926125. p. 79.
<https://doi.org/10.2172/926125>
3. *Meher L., Vidyasagar D., Naik S.* // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2006. V. 10. № 3. P. 248–268.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>
4. *Kumar P., Shah A.K., Lee J.-H., Park Y.H., Štangar U.L.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 14. P. 6506–6516.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06978>
5. *Ardila A.N., Sánchez-Castillo M.A., Zepeda T.A., Villa A.L., Fuentes G.A.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2017. V. 219. P. 658–671.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.006>
6. *Zhou J., Zhang J., Guo X., Mao J., Zhang S.* // *Green Chem.* 2012. V. 14. № 1. P. 156–163.
<https://doi.org/10.1039/C1GC15918F>
7. *Cai F., Jin F., Hao J., Xiao G.* // *Catal. Comm.* 2019. V. 131. P. 105801.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105801>
8. *Zhu S., Gao X., Zhu Y., Fan W., Wang J., Li Y.* // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. № 2. P. 1169–1180.
<https://doi.org/10.1039/C4CY01148A>
9. *Sherbi M., Wesner A., Wisniewski V.K., Bukowski A., Velichkova H., Fiedler B., Albert J.* // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. № 20. P. 6649–6653.
<https://doi.org/10.1039/D1CY01518D>
10. *Cai G., Zhou S., Hao F., Xiong W., Liu P.* // *Catal. Lett.* 2021. V. 151. № 7. P. 2075–2087.
<https://doi.org/10.1007/s10562-020-03448-w>
11. *Maris E., Ketchie W., Murayama M., Davis R.* // *J. Catal.* 2007. V. 251. № 2. P. 281–294.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.08.007>
12. *Deng C., Duan X., Zhou J., Chen D., Zhou X., Yuan W.* // *Catal. Today*. 2014. V. 234. P. 208–214.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.023>
13. *Zhang X., Cui G., Feng H., Chen L., Wang H., Wang B., Zhang X., Zheng L., Hong S., Wei M.* // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 5812.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-13685-2>
14. *Liu S., Tamura M., Shen Z., Zhang Y., Nakagawa Y., Tomishige K.* // *Catal. Today*. 2018. V. 303. P. 106–116.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.025>
15. *Kirichenko O., Nissenbaum V., Kapustin G., Redina E., Vikanova K., Davshan N., Kustov L.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 138. № 3. P. 2205–2218.
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08322-5>
16. *Falcone D.D., Hack J.H., Klyushin A.Yu., Knop-Gericke A., Schlögl R., Davis R.J.* // *ACS Catal.* 2015. V. 5. № 10. P. 5679–5695.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01371>
17. *Yuan Z., Wu P., Gao J., Lu X., Hou Z., Zheng X.* // *Catal. Lett.* 2009. V. 130. № 1–2. P. 261–265.
<https://doi.org/10.1007/s10562-009-9879-0>
18. *Zhou W., Zhao Y., Wang S., Ma X.* // *Catal. Today*. 2017. V. 298. P. 2–8.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.021>
19. *Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I., Mishin I.V., Tkachenko O.P., Kustov L.M.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2019. V. 2019. № 26. P. 4159–4170.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201900215>
20. *Vikanova K., Redina E., Kapustin G., Nissenbaum V., Mishin I., Kostyukhin E., Kustov L.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 9. P. 13980–13988.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.197>
21. *Vikanova K., Redina E., Kapustin G., Chernova M., Tkachenko O., Nissenbaum V., Kustov L.* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 3. P. 1161–1171.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06560>
22. *Redina E.A., Vikanova K.V.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2018. V. 92. № 12. P. 2374–2378.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418120336>
23. *Vikanova K.V., Redina E.A.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2018. V. 92. № 12. P. 2355–2358.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418120464>
24. *Kachala V.V., Khemchyan L.L., Kashin A.S., Orlov N.V., Grachev A.A., Zalesskiy S.S., Ananikov V.P.* // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. № 7. P. 648–685.
<https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004413>
25. *Kashin A.S., Ananikov V.P.* // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. № 12. P. 2602–2607.
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0399-x>
26. *Medin A.S., Borovkov V.Yu., Kazansky V.B., Pelmentschikov A.G., Zhidomirov G.M.* // *Zeolites*. 1990. V. 10. № 7. P. 668–673.
[https://doi.org/10.1016/0144-2449\(90\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0144-2449(90)90077-5)
27. *Tabakova T., Boccuzzi F., Manzoli M., Andreeva D.* // *Appl. Catal., A*. 2003. V. 252. № 2. P. 385–397.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00493-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00493-9)
28. *Jung K.-D., Bell A.T.* // *J. Catal.* 2000. V. 193. № 2. P. 207–223.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2881>
29. *Davydov A.A.* *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. Sheppard N. (Ed.). Wiley: Chichester, West Sussex, England; Hoboken, NJ, 2003. 668 p.
30. *Bazin P., Saur O., Lavallay J.C., Daturi M., Blanchard G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 1. P. 187.
<https://doi.org/10.1039/b414159h>
31. *Ondar E.E., Burykina J.V., Ananikov V.P.* // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. № 4. P. 1173–1186.
<https://doi.org/10.1039/D1CY02006D>

**SELECTIVE GLYCEROL HYDRODEOXYGENATION TO 1,2-PROPANEDIOL
OVER Pt/CeO₂–ZrO₂ CATALYST****E. A. Redina^{a,#}, K. V. Vikanova^a, O. P. Tkachenko^a, G. I. Kapustin^a, and L. M. Kustov^a**^a*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russian Federation*[#]*E-mail: redinaea@ioc.ac.ru*

An active and selective catalyst 1%Pt/CeO₂–ZrO₂ for hydrodeoxygenation of glycerol to 1,2-propanediol has been synthesized. The reaction was carried out under relatively mild conditions at 170°C and a hydrogen pressure of 10 atm in water for 6 h, while the conversion of glycerol reached 82% with a selectivity for 1,2-propanediol of 74%. The high activity and selectivity of the catalyst are due to the high dispersion of supported platinum nanoparticles with a size of less than 2 nm, as well as the optimal Ce : Zr ratio in the mixed oxide support, its high specific surface area, and the presence of weak Brønsted acid sites. The presence of zirconium in the composition of the mixed oxide support allows not only creating additional defects in the structure of cerium oxide, but also stabilizes the deposited platinum nanoparticles.

Keywords: glycerol, 1,2-propanediol, hydrodeoxygenation, platinum, cerium-zirconium oxide