УДК 542.973:546.824-31:544.72.023.2:544.478.1

# РАЗРАБОТКА, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ЦИРКОНИЕМ, ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА В МИКРОКАПИЛЛЯРНОМ РЕАКТОРЕ

© 2019 г. Л. Б. Охлопкова<sup>а, \*</sup>, М. А. Керженцев<sup>а</sup>, З. Р. Исмагилов<sup>а, b</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН", просп. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, просп. Советский, 18, Кемерово, 650000 Россия

\*e-mail: mila65@catalysis.ru Поступила в редакцию 19.11.2018 г. После доработки 05.02.2019 г. Принята к публикации 14.03.2019 г.

Упорядоченная мезопористая титано-циркониевая матрица  $Ti_x Zr_{1-x}O_2$  для введения каталитических наночастиц была синтезирована методом самосборки с использованием изопропоксида титана и оксихлорида циркония в качестве предшественников и амфильного триблок-сополимера F127 в качестве темплата. Процесс самосборки протекает без добавления кислоты, что необходимо для сохранения морфологии и структуры каталитических наночастиц. При регулировании начальных молярных соотношений сополимера к прекурсорам металлов нанокомпозиты титана-циркония с контролируемой текстурой и составом были получены в широком диапазоне: от 15 до 80 мол. % TiO<sub>2</sub>. Структурные и фазовые свойства композитов исследованы методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии. Композиты обладают упорядоченной мезопористой структурой пор, высокой удельной поверхностью, большим объемом пор и равномерным распределением пор по размерам. Каталитические покрытия 1 вес. % Pd–Zn/Ti<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x = 1.0, 0.8, 0.5) на внутренней поверхности капиллярного реактора были приготовлены методом погружения с использованием коллоидного раствора наночастиц Pd–Zn. Разработанные каталитические покрытия на основе титано-циркониевых композитов проявляют высокую активность и селективность (>96%) в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола.

**Ключевые слова**: мезопористая структура, титано-циркониевые композиты, Pd–Zn-наночастицы, селективное гидрирование, 2-метил-3-бутин-2-ол. **DOI:** 10.1134/S0453881119040142

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Мировой технический прогресс привел к появлению серьезных глобальных проблем в области охраны природы в виде ухудшения экологической обстановки. Для их решения в настоящее время ведутся работы по разработке экологически безопасных и эффективных процессов. В этом контексте ключевой технологией являются процессы с использованием микроструктурированных реакторов. Микрореактор, в котором катализатор находится на его стенках, обеспечивает отношение поверхности к объему на несколько порядков больше, чем периодические реакторы, что способствует лучшей передаче тепла и массы [1, 2]. В микрореакторах реакции протекают в кинетическом режиме, что приводит к росту селективности образования продукта, в то

время как ламинарный поток позволяет точно контролировать время контакта [3, 4]. Кроме того, непрерывная работа микрореакторов позволяет проводить простую и быструю оптимизацию процесса, что способствует снижению затрат [5]. Для создания высокоэффективных капиллярных реакторов разрабатываются воспроизводимые методы осаждения каталитического пористого покрытия [6, 7]. Мультикристаллические оксидные покрытия обладают повышенной механической прочностью и термической устойчивостью по сравнению с покрытиями на основе диоксида титана [8]. Смешанные оксиды TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> широко используются в качестве катализаторов и носителей с металлами, неметаллами и оксидами металлов для различных каталитических реакций, а именно: дегидрирование, окисление, гид-

рирование, гидропереработка, удаление NO<sub>x</sub> и фотокаталитическое окисление летучих органических соединений [9]. Такие усовершенствованные смешанные оксиды титана и циркония не только сочетают в себе преимущества TiO<sub>2</sub> (активный катализатор и носитель) и кислотно-осно́вные свойства ZrO<sub>2</sub>, но также расширяют их применение посредством создания новых каталитических центров благодаря сильному взаимодействию металл-носитель. Наиболее часто используемые методы получения смешанных оксидов TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> - соосаждение и золь-гель-метод. Одним из существенных достоинств золь-гельметода является тот факт, что многокомпонентные однофазные оксиды металлов могут образовываться при относительно низких температурах по сравнению с твердофазной реакцией [10]. Композиты TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> обладают большой удельной поверхностью, сильно выраженными кислотно-основными свойствами поверхности, высокими термостойкостью и механической прочностью [11-13]. В последние годы был получен ряд структурированных материалов путем сочетания золь-гель-метода с поверхностно-активными веществами (ПАВ). Молекулы амфифильного поверхностно-активного вещества самоорганизуются в различные структуры. Процесс самосборки (EISA) включает в себя естественную и самопроизвольную способность поверхностноактивных веществ организовывать себя в различные формы за счет водородных связей и π-π-взаимодействий, а также электростатических и Вандер-Ваальсовых сил. Кооперативное зародышеобразование и агрегация приводят к формированию органическо-неорганической гибридной структуры. Удаление молекул ПАВ ведет к образованию мезопористого материала. Процесс EISA был разработан для получения тонких пленок структурированного диоксида кремния и впервые предложен в работах Brinker [14, 15] и Stucky [16]. За последнее десятилетие основные усилия были сосредоточены на синтезе упорядоченных мезопористых композитов TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> для применения в фотокатализе [17-21]. В настоящее время актуальной остается задача получения каталитических мезопористых покрытий на основе смешанных TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-оксидов со встроенным активным компонентом для селективного гидрирования ацетиленового спирта. Такая мезопористая структура с большой удельной поверхностью и связанными порами улучшает свойства катализатора, так как обеспечивает доступ реагентов и продуктов реакции к активному компоненту. Введение оксида циркония в матрицу диоксида титана способствует сохранению упорядоченной

мезопористой структуры диоксида титана [22]. В этом случае частицы активного компонента заключены в мезопористом пространстве наноструктурированного носителя, что ограничивает их рост в ходе каталитической реакции и, следовательно, повышает стабильность работы катализатора. Чтобы предотвратить растворение наночастиц металла, синтез таких покрытий должен быть осуществлен при низкой кислотности золя.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению физико-химических свойств мезопористых титано-циркониевых композитов, а также каталитических покрытий на их основе. Титано-циркониевые композиты с различными соотношениями Ті: Zr были получены методом EISA без добавления кислоты с использованием амфифильного триблок-сополимера Плуроник F127 в качестве структурообразующей добавки. Каталитические свойства покрытий на основе  $Ti_x Zr_{1-x}O_2$  (x = 1.0, 0.8, 0.5) с внедренными Pd–Zn-наночастицами были исследованы в селективном гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола (**МБИ**).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Синтез $Ti_x Zr_{1-x}O_2$ -композитов

Для синтеза были использованы Pluronic F127  $(M_{cp} = 12600, EO_{106}PO_{70}EO_{106})$  ("Sigma-Aldrich Chemical Inc."), оксихлорид циркония (ZrOCl<sub>2</sub>  $\cdot$  8H<sub>2</sub>O) ("Вектон"), тетраизопропоксид титана (Ti[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O]<sub>4</sub>) ("Acros"), метанол (99.8%) и этанол (99.9%) ("Baker"). Мезопористые композиты TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> были синтезированы зольгель-методом в присутствии темплата. Молярное отношение реагентов составило Pluronic F127 :  $[(CH_3)_2O]_4$ Ti : ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O : спирт = = 0.0112 : 0-1 : 1-0 : 34. Pluronic F127 массой 0.85 г растворяли в 12 мл смеси этанола и метанола (объемное отношение 1 : 1) при комнатной температуре. Ti[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O]<sub>4</sub> и ZrOCl<sub>2</sub> ·  $8H_2O$  добавляли в раствор (общее количество Ti + Zr составляло 6 ммоль) при интенсивном перемешивании. После перемешивания в течение 2 ч при комнатной температуре однородный золь переносили в печь для испарения растворителя. После двух дней старения при 303 К и относительной влажности (RH) 50% гель сушили при 373 К в течение 1 дня. Затем медленно повышали температуру от комнатной до 673 К (скорость нагрева 1 К/мин) и прокаливали при 673 К в течение 2 ч на воздухе. Высокотемпературную обработку (873, 1073 К) проводили на воздухе в течение 1 ч при скорости нагрева 5 К/мин.

# Синтез $Pd-Zn/Ti_xZr_{1-x}O_2$ -покрытий

Мезопористые пленки, допированные наночастицами, получали одностадийным синтезом с использованием раствора предшественника согласно методике, описанной в работе [23]. Коллоидный раствор Pd–Zn-наночастиц (мольное отношение Pd : Zn = 1 : 1), стабилизированых поливинилпирролидоном ( $M_{cp}$  = 58000, "Acros"), был приготовлен восстановлением солей Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (46.5% Pd, "Aypar") и ZnCl<sub>2</sub> (98%) в растворе этиленгликоля [24]. Катализаторы Pd–Zn/TiO<sub>2</sub>, Pd–Zn/Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> и Pd–Zn/Ti<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> синтезировали в виде порошка и пленок на внутренней поверхности капилляра. Вес каталитических пленок Pd–Zn/TiO<sub>2</sub>, Pd–Zn/Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> и Pd–Zn/Ti<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> составлял 1.95, 3.85 и 6.50 мг соответственно.

#### Исследование физико-химических свойств Ti<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-композитов и Pd-Zn/Ti<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>катализаторов

Фазовый состав образцов изучали методом рентгеновского фазового анализа (РФА). Порошковые рентгенограммы регистрировали на дифрактометре HZG-4C ("Freiberger Prazisionmechanik", Германия) с применением излучения Со $K\alpha$  в диапазоне 4° < 2 $\theta$  < 50° с скоростью счетчика 1°/мин. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали на приборе JEM-2010 ("JEOL", Япония), работающем при 200 кВ с разрешением 0.14 нм. Изотермы адсорбции и десорбции азота при 78 К измеряли с помощью анализатора ASAP 2400 ("Micromeritics", США). Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Значения объема пор и распределение пор по размерам были получены с использованием модели Барретта-Джойнера-Халенды (ВЈН) из десорбционной ветви изотерм. Содержание Pd, Zn, Ti и Zr в порошковых катализаторах находили методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (**РФС**) на анализаторе VRA-30 ("ThermoFisher Scientific", Швейцария) с Cr-анодом рентгеновской трубки. Содержание катализатора в микрокапиллярном реакторе определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе OPTIMA 4300 DV ("Perkin Elmer", США). Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) осуществляли на дериватографе Q-1500 ("МОМ Budapest", Венгрия). Измерения проводили со скоростью нагрева 10 К/мин от 293 до 873 К в атмосфере воздуха.

#### Каталитические испытания

Катализатор в микрокапиллярном реакторе предварительно восстанавливали *in situ* в токе водорода (2 мл/мин) при температуре 573 К в течение 2 ч. Описание оборудования для проведения реакции в микрокапиллярном реакторе и методика эксперимента приведены в работе [25]. Капилляр помещали в термостатированную печь при температуре 313 К. Водород и раствор МБИ или 2-метил-3-бутен-2-ол (МБЕ) в метаноле подавали в Т-образный смеситель, внутренние диаметры входной и выходной трубок были равны 250 мкм до капилляра. Скорость потока изменяли от 5 до 100 мкл/мин, поток газа составлял 6 мл/мин. Пробы (3-5 шт.) отбирали после достижения системой устойчивого состояния в течение 20 мин, разбавляли метанолом (5:1) и анализировали с использованием газового хроматографа Кристалл 2000М ("Хроматэк", Россия), снабженного капиллярной колонкой с неподвижной фазой СКТФТ – 50X, диаметром 0.22 мм, длиной 30 м (ИК СО РАН, Россия) и пламенно-ионизационным детектором. Углеродный баланс для этих систем составлял  $100 \pm 2\%$ , т.е. основными продуктами были 2-метил-3-бутин-2-ол (МБИ), 2-метил-3-бутен-2-ол (МБЕ) и 2-метил-2-бутанол (MBA). Конверсию (x), селективность по MBE реакции ( $S_{MEE}$ ), выход продукта (Y), производительность реактора (Q), производительность катализатора (А) рассчитывали следующим образом:

$$x = \frac{(C_{M \in H,0} - C_{M \in H})}{C_{M \in H,0}} \times 100,$$

$$S_{M \in E} = \frac{C_{M \in E}}{(C_{M \in H,0} - C_{M \in H})} \times 100,$$

$$Y = \frac{C_{M \in E}}{C_{M \in H,0}} \times 100,$$

$$Q = \frac{(C_{M \in H,0} - C_{M \in H})v_{*}YM}{\rho} \times 100,$$

$$A = \frac{(C_{M \in H,0} - C_{M \in H})v_{*}YM}{\rho m_{Pd}} \times 100,$$

где  $C_{\rm M {\rm Б} {\rm H},0}$  — начальная концентрация МБИ;  $C_{\rm M {\rm 5} {\rm H}}$ и  $C_{\rm M {\rm 5} {\rm E}}$  — текущие концентрации МБИ и МБЕ соответственно;  $v_{\rm *}$  — расход жидкости; M — молекулярный вес МБИ;  $\rho$  — плотность жидкости;  $m_{\rm Pd}$  вес Pd.

Для расчета кинетических параметров применяли программное обеспечение Матлаб. Систему дифференциальных уравнений решали с помощью функции ode45, минимизацию суммы квадратов между экспериментальными и расчетными



**Рис. 1.** Дифрактограммы в области малых углов композитов  $TiO_2-ZrO_2$  с различными отношениями Ti: Zr, прокаленных при 673 (а) и 873 K (б):  $1 - Ti_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ ;  $2 - Ti_{0.30}Zr_{0.70}O_2$ ;  $3 - Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$ .

концентрациями на выходе из реактора выполняли при использовании функции fminsearch.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

# $Ti_x Zr_{1-x}O_2$ -композиты

При варьировании мольного отношения  $Ti_x Zr_{1-x}O_2$  (x = 0, 0.15, 0.30, 0.50, 0.70, 0.8, 1) был приготовлен ряд образцов. Согласно данным РФА для образцов  $Ti_x Zr_{1-x}O_2$  (x = 0, 0.15, 0.30, 0.70) в области малых углов наблюдается пик в районе 1.63°, что указывает на упорядоченную структуру пор с небольшой протяженностью (рис. 1). В области больших углов в спектрах чистого TiO<sub>2</sub> и  $Ti_{0.80}Zr_{0.20}O_2$  присутствуют пики фазы анатаза (JCPDS 21–1272) (рис. 2). В работе [26] было предположено, что  $ZrO_2$  может диффундировать в

матрицу TiO<sub>2</sub>, и в таком случае дифракция диоксида циркония не наблюдается. Увеличение содержания Zr ингибирует кристаллизацию, так как образцы  $Ti_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ ,  $Ti_{0.30}Zr_{0.70}O_2$ ,  $Ti_{0.50}Zr_{0.50}O_2$ ,  $Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$ находятся в аморфном состоянии. Это явление, вероятно. связано с наличием Ti-O-Zr-связей в межблочных границах, которые препятствуют росту кристаллов оксида [27]. Орторомбическая фаза ZrO<sub>2</sub> (JCPDS 34–1084) и моноклинная фаза ZrO<sub>2</sub> в следовых количествах (JCPDS 37-1484) образуются после прокаливания образца Ti<sub>015</sub>Zr<sub>0.85</sub>O<sub>2</sub> при 873 К. Кристаллизация бинарных оксидов протекает при более высоких температурах. На рентгенограммах в области больших углов образцы  $Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$  и  $Ti_{0.50}Zr_{0.50}O_2$  после обработки при 873 К имеются рефлексы, относящиеся к фазе анатаза (JCPDS 21-1272) и Ті<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (JCPDS 46-1265). После прокаливания образца Ті<sub>0 30</sub>Zr<sub>0 70</sub>O<sub>2</sub> при 1073 К стенки пор кристаллизуются до ZrTiO<sub>4</sub> (JCPDS 34-0415), что согласуется с литературными данными [28].

После обработки при 873 К мезопористая структура образца Ті<sub>0 70</sub>Zr<sub>0 30</sub>O<sub>2</sub> разрушается, в то время как мезопористые структуры образцов с содержанием Zr сохраняются повышенным (Ti<sub>0.30</sub>Zr<sub>0.70</sub>O<sub>2</sub> и Ti<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.85</sub>O<sub>2</sub>) (рис. 1б). С ростом температуры до 873 К пики в спектрах в области больших углов становятся уже и интенсивнее (рис. 2б). Размер кристаллитов образца Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> незначительно увеличивается от 9 до 15 нм. Для Ti<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.85</sub>O<sub>2</sub>,  $Ti_{0.50}Zr_{0.50}O_2$  и  $Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$  диаметр кристаллитов возрастает от 1.4 до 17 нм, от 1.2 до 15 нм и от 1.2 до 17 нм соответственно. В случае Ti<sub>0.30</sub>Zr<sub>0.70</sub>O<sub>2</sub> это изменение проявляется в меньшей степени размер частиц, рассчитанный по уравнению Шеррера, повышается от 1.3 до 1.5 нм. После прокаливания при 1073 К стенки пор Ti<sub>0.30</sub>Zr<sub>0.70</sub>O<sub>2</sub> кристаллизуются до ZrTiO<sub>4</sub>, диаметр кристаллитов увеличивается до 25 нм. Очевидно, что рост кристаллитов приводит к разрушению мезопористой структуры (рис. 3).

На электронномикрографических снимках образца  $Ti_{0.30}Zr_{0.70}O_2$  в виде пленки, прокаленного при 673 К, наблюдаются участки с упорядоченной структурой пор (рис. 4). Открытая и регулярная структура пор обеспечивает доступ реагентов к активному компоненту. Параметр ячейки равен 9 нм. Стенки ячейки находятся в аморфном состоянии и их толщина составляет около 5 нм.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота смешанного композита  $TiO_2-ZrO_2$  с различными соотношениями Ti: Zr имеют форму IV типа по классификции Брунауэра с резким подъемом в области  $P/P_0 = 0.4-0.8$ , что свидетельству-



Интенсивность



Рис. 2. Дифрактограммы композитов  $TiO_2-ZrO_2$  с различными отношениями Ti : Zr, прокаленных при 673 (a) и 873 K (6):  $1 - ZrO_2$ ;  $2 - Ti_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ ;  $3 - Ti_{0.30}Zr_{0.70}O_2$ ;  $4 - Ti_{0.50}Zr_{0.50}O_2$ ;  $5 - Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$ ;  $6 - Ti_{0.80}Zr_{0.20}O_2$ ;  $7 - TiO_2$ .

ет об узком распределении пор по размерам (рис. 5а). Наблюдаются гистерезисные петли типа H1, что предполагает однородную цилиндрическую геометрию пор. Смешанные композиты обладают высокой удельной поверхностью —

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 60 № 4 2019

#### Интенсивность



**Рис. 3.** Дифрактограммы в области малых углов композита  $Ti_{0.30}Zr_{0.70}O_2$ , прокаленного при 673 (*1*), 873 (*2*) и 1073 К (*3*).

116—185 м<sup>2</sup>/г (табл. 1). Размеры пор, рассчитанные по данным десорбции азота с использованием ВЈН-модели, находятся в диапазоне 3.6—3.8 нм (табл. 1) и не зависят от отношения Ті : Zr. Однако при увеличении Ті : Zr распределение пор по размерам становится шире (рис. 5б), что указывает на снижение степени их упорядоченности. Рассчитанная толщина стенки пор составляет ~5.3 нм, что согласуется с данными ПЭМ.

Кривые термического анализа (ТГ-ДТА) образца  $Ti_{0.30}Zr_{0.70}O_2$  при разложении в атмосфере воздуха приведены на рис. 6. Максимум на кривой ТГ наблюдается при 567 К, потеря веса составляет около 50 мас. %. В области температур от 473 до 673 К протекает разложение амфифильного триблоксополимера Pluronic F127 и удаляется вода – как адсорбированная, так и из гидроксида Ti–Zr. Экзотермический эффект при 573 К на кривой ДТА относится к разложению F127 и обезвоживанию гидроксида Ti–Zr. Экзотермический эффект при 993 К соответствует кристаллизации фазы ZrTiO<sub>4</sub>, что приводит к разрушению мезопористой структуры образца Ti<sub>0.30</sub>Zr<sub>0.70</sub>O<sub>2</sub>.

# $Pd-Zn/Ti_xZr_{1-x}O_2$ -покрытия

Микрофотографии образца  $Pd-Zn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ в виде порошка, восстановленного при 573, представлены на рис. 7. Образец имеет однородную аморфную "червеобразную" структуру с размером пор 5–6 нм, что согласуется с данными низкотемпературной адсорбции азота (рис. 8). На снимках высокого разрешения (рис. 8а) видны Pd-Zn-наночастицы (**HY**), повторяющие структуру пор носителя (рис. 4), со средним диаметром 3.7 нм. Полученное значение соответствует диа-



**Рис.** 4. Электронно-микрографический снимок Ti<sub>0.30</sub>Zr<sub>0.70</sub>O<sub>2</sub>, прокаленного при 673 К. На вставке – снимок высокого разрешения.

метру пор исходной матрицы. При введении активного компонента в матрицу Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> формируется пористая система с бо́льшим размером пор (5.2 вместо 3.6 нм для носителя). Поэтому можно предположить, что наночастицы активного компонента расположены внутри пор носителя. Для образцов на основе чистого оксида титана размер частиц TiO<sub>2</sub> после восстановления при 573 К составляет 6.5 нм по данным ПЭМ [20]. При добавлении оксида циркония в матрицу носителя удельная поверхность и объем пор увеличиваются с 85 до 143 м<sup>2</sup>/г и от 0.10 до 0.18 см<sup>3</sup>/г соответственно. Стенки пор носителя удерживают внедренные НЧ, уменьшая их миграцию по поверхности носителя. Частичное разрушение мезопористой структуры недопированной матрицы приводит к спеканию и агломерации НЧ. Таким образом, в образцах на основе смешанного оксида наночастицы активного компонента спекаются в меньшей степени.

Было проведено сравнительное исследование каталитических свойств покрытий Pd–Zn/Ti<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x = 1.0, 0.8 и 0.5) в реакции гидрирования МБИ. В опубликованных ранее работах [23, 25] нами было показано, что активность и селективность реакции гидрирования МБИ на покрытиях Pd–Zn/TiO<sub>2</sub> возрастают с увеличением времени реакции в результате удаления углеродистых отложений. Аналогичные закономерности получены и для титан-циркониевых покрытий (рис. 9). При увеличении времени реакции от 1 до 32 ч производительность реактора повышается от 0.8 до 8.6 г/день для катализаторов Pd–Zn/Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> и от 1.6 до 4.5 г/день для Pd–Zn/TiO<sub>2</sub>. Селективность образования МБЕ также растет от 95.4 до



Рис. 5. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (а) и распределение пор по размерам, вычисленное из десорбционной ветви изотермы (б):  $1 - ZrO_2$ ;  $2 - Ti_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ ;  $3 - Ti_{0.30}Zr_{0.70}O_2$ ;  $4 - Ti_{0.50}Zr_{0.50}O_2$ ;  $5 - Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$ ;  $6 - Ti_{0.80}Zr_{0.20}O_2$ ;  $7 - TiO_2$ .



**Рис. 6.** Данные термического анализа композита  $Ti_{0.30}Zr_{0.70}O_2$ .

Образец	Температура прокаливания, К	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размер пор, нм	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
TiO <sub>2</sub>	673	81.6	7.3	0.098
$Ti_{0.80}Zr_{0.20}O_2$	673	185.5	3.6	0.084
$Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$	673	156.9	3.7	0.132
$Ti_{0.50}Zr_{0.5}O_2$	673	116.2	3.8	0.136
$Ti_{0.30}Zr_{0.70}O_{2}$	673	150.4	3.8	0.208
$Ti_{0.30}Zr_{0.70}O_{2}$	873	103.2	3.7	0.162
$Ti_{0.30}Zr_{0.70}O_{2}$	1073	79.5	5.1	0.152
$Ti_{0.15}Zr_{0.85}O_2$	673	126.0	3.6	0.187
ZrO <sub>2</sub>	673	65.2	4.9	0.094

**Таблица 1.** Физико-химические свойства мезопористых композиций TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>, полученных при варьировании соотношения Ti : Zr и температуры прокаливания

97.2% для Pd—Zn/Ti $_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ и от 89.0 до 96.9% для Pd—Zn/TiO2.

Производительность реактора после 32 ч непрерывного потока раствора МБИ в метаноле и водорода возрастает в ряду  $Pd-Zn/TiO_2 < Pd-Zn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2 < Pd-Zn/Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ , а селективность и производительность катализаторов практически не зависят от их состава (табл. 2). Вес каталитического покрытия на внутренней поверхности капиляра увеличивается в том же ряду при повышении мольного отношения Zr : Ti, что обусловлено образованием более вязкого золя и утолщением каталитического слоя. Таким образом, высокая производительность реактора.

На рис. 10 для сравнения представлены кинетические зависимости концентраций исходного реагента и продуктов реакции гидрирования МБИ от времени контакта на покрытиях Pd–Zn/TiO<sub>2</sub> и Pd–Zn/Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> после 32 и 20 ч нахождения в потоке соответственно. При этих условиях селективность по МБЕ была максимальной (рис. 9). Времена контакта рассчитаны из значений скорости потока жидкости с применением уравнения Локхарда-Мартинелли-Чисхолма в предположении, что в условиях эксперимента был реализован кольцевой двухфазный поток [29]. При добавлении Zr в матрицу носителя скорость реакции гидрирования МБЕ увеличивается (рис. 10в и 10г). В табл. 3 приведены кинетические параметры реакции, вычисленные из кинетических зависимостей, приведенных на рис. 10а и 10в и на рис. 11. Для нахождения константы адсорбции К<sub>МБЕ</sub> было изучено влияние концентрации МБЕ в диапазоне 0.1-3.1 моль/л на начальную скорость реакции. Кинетические параметры рассчитывали по модели Лэнгмюра-Хиншельвуда согласно методологии, описанной ранее в работе [18]. Наблюдаемое повышение скорости гидрирования МБЕ для катализаторов на основе смешанных оксидов можно объяснить



**Рис. 7.** Микроснимки ПЭМ (а, б) и гистограммы распределения частиц по размеру (в) порошкообразного катализатора Pd–Zn/Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, восстановленного при 573 К.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 60 № 4 2019



**Рис. 8.** Изотермы адсорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) порошкообразного катализатора Pd–Zn/Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, восстановленного при 573 К.

снижением отношения констант адсорбции  $K_{\rm MFA}/K_{\rm MFU}$  и увеличением констант скорости гидрирования МБЕ  $k'_2$ . Хотя константа адсорбции алкина и уменьшалась при добавлении циркония, ее значение в 60 раз превышало значение константы адсорбции алкена. Константа скорости прямого гидрирования МБИ до МБА  $k'_3$  была меньше для титан-циркониевого катализатора. Низкие значения  $K_{\rm MFE}/K_{\rm MFU}$  и  $k'_3$  обусловили высокую селективность покрытия Pd–Zn/Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> при конверсии 97%.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было показано, что упорядоченные мезопористые титано-циркониевые



**Рис. 9.** Влияние времени нахождения в потоке на производительность реактора (а) и селективность (б) в реакции гидрирования МБИ на пленках Pd–Zn/ $Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  (*1*), Pd–Zn/ $Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  (*2*) и Pd–Zn/ $TiO_2$  (*3*). Условия реакции:  $C_{\text{МБИ, 0}} = 1.0-2.0$  моль/л, скорость потока газа 6.0 мл/мин,  $P_{\text{H}_2} = 1$  атм, T = 313 К.

Таблица 2. Влияние состава катализатора и времени непрерывного потока на производительность реактора и селективность в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола

Образец	$Q_{t=32},$ $\Gamma_{\rm MBE}/$ день	$A_{t=32},$ $\Gamma_{\rm MBE} c^{-1} r_{\rm Pd}^{-1}$	$S_{x=97}, \%$
Pd–Zn/TiO <sub>2</sub>	4.5 <sup>1</sup>	1.5	96.9
$Pd-Zn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2$	8.6 <sup>2</sup>	1.9	97.2
$Pd-Zn/Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	11.0 <sup>2</sup>	1.6	96.5

<sup>1</sup>Условия реакции: [МБИ] = 0.8 M,  $v_r = 6.00$  мл/мин,  $P_{H_2} = 1$  атм, T = 313 K.

<sup>2</sup>Условия реакции: [МБИ] = 1.0 М,  $v_r = 6.00$  мл/мин, 1 атм H<sub>2</sub>, T = 313 К.

· · ·		, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
Параметр	Pd–Zn/TiO <sub>2</sub> <sup>1</sup>	$Pd-Zn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2^2$
$k_1'$ , моль $\Gamma_{Pd}^{-1}$ с <sup>-1</sup>	714	750
$k_{2}^{'}$ , моль г $_{Pd}^{-1}$ с $^{-1}$	132	230
$k'_{3}$ , моль $\Gamma_{Pd}^{-1}$ с <sup>-1</sup>	20	10
К <sub>МБИ</sub> , л/моль	61	38
$K_{\rm MDE}^{3}$	$0.8^{4}$	$0.6^{2}$
K <sub>MБA</sub>	8	0.5
$K_{\rm MFF}/K_{\rm MFH}$	0.013	0.016
$K_{\rm MDA}/K_{\rm MDE}$	10	0.8
$K_{\rm MDA}/K_{\rm MDH}$	0.13	$1.3 \times 10^{-2}$
Макс. отклонение, %	20	14

**Таблица 3.** Кинетические параметры реакции гидрирования МБИ на покрытиях  $Pd-Zn/Ti_xZr_{1-x}O_2$ 

<sup>1</sup>Условия реакции:  $v_r = 6.0$  мл/мин,  $P_{H_2} = 1$  атм, T = 313 K, Pd–Zn/TiO<sub>2</sub> после 32 ч потока.

<sup>2</sup>Условия реакции:  $v_r = 6.0$  мл/мин,  $P_{H_2} = 1$  атм, T = 313 K, Pd–Zn/Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> после 20 ч потока.

<sup>3</sup>Фиксированное значение.

<sup>4</sup>Вычислено из зависимости активности Pd–Zn/Ti<sub>x</sub>Zr<sub>1 – x</sub>O<sub>2</sub> от концентрации МБЕ.



Рис. 10. Зависимости концентраций МБИ (1, ■), продуктов МБЕ (2, •) и МБА (3, ▲) от времени контакта на пленках  $Pd-Zn/TiO_2$  после 32 ч потока (а) и  $Pd-Zn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  после 20 ч потока (в); зависимости скорости реакций от времени контакта на пленках  $Pd-Zn/TiO_2$  после 32 ч потока (6) и  $Pd-Zn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  после 20 ч потока (6) и  $Pd-Zn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  после 20 ч потока (г). Условия реакции:  $v_r = 6.0$  мл/мин,  $P_{H_2} = 1$  атм, T = 313 К.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 60 № 4 2019



**Рис. 11.** Влияние начальной концентрации 2-метил-3-бутен-2-ола на скорость реакции на пленках  $Pd_{50}Zn_{50}/TiO_2(1)$  и  $Pd_{50}Zn_{50}/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2(2)$ . Условия реакции:  $C_{M \text{БЕ, 0}} = 0.1-3.1$  моль/л,  $v_r = 6.0$  мл/мин,  $P_{\text{H}_2} = 1$  атм, 313 К.

композиты с использованием изопропоксида титана и оксихлорида циркония в качестве предшественников оксида титана и оксида циркония и триблок-сополимера F127 в качестве темплата могут быть получены методом самосборки. В большинстве случаев для процесса EISA при синтезе мезопористых оксидных материалов необходимо добавление кислоты для замедления реакции гидролиза-конденсации предшественников металлов. В нашем случае для регулирования скорости гидролиза кислота не добавляется, что важно при производстве каталитических покрытий для микрореакторов. Была приготовлена серия нанокомпозитов титана-циркония с контролируемыми свойствами при варьировании содержания  $TiO_2$  в смеси оксидов от 15 до 80 мол. %. Композиты обладают упорядоченной мезопористой структурой, высокой удельной поверхностью (до 185 м<sup>2</sup>/г), большим объемом пор (0.08- $0.21 \text{ см}^3/\Gamma$ ) и равномерным их распределением по размерам (3.6-3.8 нм). Были синтезированы каталитические покрытия 1 вес. % Pd–Zn/Ti<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x = 1.0, 0.8, 0.5) на внутренней поверхности капиллярного реактора диаметром 0.53 мм, длиной 10 м. Покрытия испытаны в селективном гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола при 333 К и 1 атм H<sub>2</sub>. Производительность реактора после 32 ч непрерывного потока раствора МБИ в метаноле и водорода возрастает в ряду  $Pd-Zn/TiO_2 <$  $< Pd-Zn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2 < Pd-Zn/Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  за счет увеличения загрузки катализатора, а высокая селективность (>96%) и производительность катализаторов практически не зависят от состава покрытия.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Е.Ю. Герасимову, Т.Я. Ефименко, И.Л. Краевской за помощь в исследовании образцов физико-химическими методами.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (проект 0303-2016-0004).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ehrfeld W., Hessel V., Löwe H. // Microreactors. New Technology for Modern Chemistry. Wiley-Vch, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2000. P. 288.
- Irfan M., Glasnov T.N., Kappe C.O. // ChemSusChem. 2011. V. 4. P. 300.
- Hessel V., Cravotto G., Fitzpatrick P., Patil B.S., Lang J., Bonrath W. // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2013. V. 71. P. 19.
- 4. Hessel V., Kralisch D., Kockmann N., Noël T., Wang Q. // ChemSusChem. 2013. V. 6. P. 746.
- Roberge D.M., Ducry L., Bieler N., Cretton P., Zimmermann B. // Chem. Eng. Technol. 2005. V. 28. P. 318.
- Rebrov E.V., Berenguer-Murcia A., Skelton H.E., Johnson B.F.G., Wheatley A.E.H., Schouten J.C. // Lab. Chip. 2009. V. 9. P. 503.
- Rebrov E.V., Klinger E.A., Berenguer-Murcia A., Sulman E.M., Schouten J.C. // Org. Process Res. Dev. 2009. V. 13. P. 991.
- Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. // Surf. Eng. 2015. V. 31. P. 78.
- 9. Reddy B.M., Khan A. // Catal. Rev. 2005. V. 47. P. 257.
- Tsodikov M.V., Bukhtenko O.V., Ellert O.G., Shcherbakov V.M., Kochubey D.I. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 1087.
- Wang I., Chang W.F., Shiau R.J., Wu J.C., Chung C.C. // J. Catal. 1983. V. 83. P. 428.
- 12. *Wu J.C., Chung C.C., Ay C.L., Wang I.* // J. Catal. 1984. V. 87. P. 98.
- Wang I., Wu J.C., Chung C.C. // Appl. Catal. 1985.
   V. 16. P. 89.
- 14. Brinker C.J, Lu Y., Sellinger A., Fan H. // Adv. Mater. 1999. V. 11. P. 579.
- Lu Y., Fan H., Stump A., Ward T.L., Rieker T., Brinker C.J. // Nature. 1999. V. 398. P. 223.
- Yang P.D., Zhao D.Y., Margolese D.I., Chmelka B.F., Stucky G.D. // Nature. 1998. V. 396. P. 152.
- 17. Schattka J.H., Shchukin D.G., Jia J.G., Antonietti M., Caruso R.A. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 5103.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 60 № 4 2019

- Zhou W., Liu K.S., Fu H.G., Pan K., Zhang L.L., Wang L., Sun C.-C. // Nanotechnol. 2008. V. 19. P. 035610.
- Sekulic J., Magraso A., ten Elshof J.E., Blank D.H.A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2004. V. 72. P. 49.
- Das D., Mishra H.K., Pradhan N.C., Dalai A.K., Parida K.M // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. V. 80. P. 327.
- Zorn M.E., Tompkins D.T., Zeltner W.A., Anderson M.A. // Appl. Catal. B: Env. 1999. V. 23. P. 1.
- Yuan Q., Liu Y., Li L., Li Z.-X., Fang C.-J., Duan W.-T., Li X.-G., Yan.-H.C. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 124. P. 169.
- 23. Охлопкова Л.Б., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 355.

- Dominguez-Dominguez S., Berenguer-Murcia A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. // J. Catal. 2006. V. 243. P. 74.
- Okhlopkova L.B. Cherepanova S.V., Prosvirin I.P., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 549. P. 245.
- 26. *Li M., Li X., Jiang G., He G.* // Ceramics International. 2015. V. 41. № 4. P. 5749.
- 27. Yu J.C., Lin J., Kwok R.W.M. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 5094.
- 28. *Macan J., Gajovi A., Ivankovi H.J.* // Europ. Cer. Soc. 2009. V. 29. P. 691.
- 29. Chisholm D.J. // Heat Mass Transfer. 1967. V. 10. P. 1767.