

УДК 542.973:547.262:547.264:546.824-31

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ Ni/TiO₂-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ЭТАНОЛА ГЕРБЕ: ВЛИЯНИЕ ВТОРОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА

© 2021 г. Shuaiqi Li^a, Xiaoxu Han^a, Hualiang An^{a, *}, Xinqiang Zhao^{a, **}, Yanji Wang^a

^aHebei Provincial Key Lab of Green Chemical Technology and High Efficient Energy Saving, National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation in Chemical Process Integration and Resources Utilization, School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin, 300000 China

*e-mail: anhl@hebut.edu.cn

**e-mail: zhaoqx@hebut.edu.cn

Поступила в редакцию 20.02.2021 г.

После доработки 10.04.2021 г.

Принята к публикации 19.04.2021 г.

Конденсация этанола Гербе – это зеленый процесс получения *n*-бутанола. Разработка высокоэффективных твердых катализаторов для него по-прежнему является узким местом в реализации реакции. В настоящей работе методом совместной пропитки приготовлена серия многофункциональных катализаторов Ni–X/TiO₂ (X = Ru, Pt, Ir, Au, Cu, Mn, Co, Fe) с целью улучшения их каталитических характеристик, в особенности стабильности. Обнаружено, что введение второго металлического компонента изменяет кислотность и основность катализатора Ni/TiO₂. Количество кислотных центров влияет на конверсию этанола, в то время как количество основных центров – на селективность по *n*-бутанолу. Среди катализаторов Ni–X/TiO₂ наилучшими каталитическими характеристиками обладает Ni–Cu/TiO₂. Исследована зависимость каталитических характеристик Ni–Cu/TiO₂ от условий его приготовления. Найдены следующие оптимальные условия: массовое соотношение Ni/Cu = 59 : 1, загрузка Ni–Cu – 12.5 мас. %, температура прокаливания – 450°C, время прокаливания – 2 ч, температура восстановления – 400°C и время восстановления – 4 ч. В условиях реакции при загрузке 10 мас. % катализатора, температуре реакции 210°C и времени реакции 10 ч конверсия этанола и селективность по *n*-бутанолу составляли 47.9 и 44.4% соответственно. Катализатор Ni–Cu/TiO₂ значительно стабильнее Ni/TiO₂ за счет взаимодействия Ni с Cu. Каталитическая активность Ni–Cu/TiO₂ существенно не снижалась после проведения трех каталитических циклов.

Ключевые слова: этанол, *n*-бутанол, реакция Гербе, катализатор Ni–Cu/TiO₂, стабильность

DOI: 10.31857/S0453881121050026

ВВЕДЕНИЕ

Уменьшение запасов сырой нефти и рост загрязнения окружающей среды побуждают научные круги и промышленность уделять больше внимания производству жидкого биотоплива. Биоэтанол часто добавляют в бензин, исходя из двух вышеупомянутых проблем. В отличие от этанола плотность энергии и теплота испарения *n*-бутанола близки к таковым бензина, и его можно

смешивать в любых пропорциях с бензином без необходимости замены двигателя автомобиля. По этой причине *n*-бутанол называют “усовершенствованным биотопливом” с хорошими экологическими преимуществами [1]. Традиционное промышленное производство *n*-бутанола основано на процессах карбонилирования при низком давлении и биологической ферментации, недостатком которых являются жесткие условия реакции и низкая производительность. Напротив, синтез *n*-бутанола конденсацией этанола Гербе (КЭГ) характеризуется короткой технологической схемой, чистым процессом реакции и низкими производственными затратами [2]. Кроме того, ряд производных, включая сложные и простые эфиры, имеют большую прикладную ценность и могут применяться в самых разных отрас-

Сокращения и обозначения: КЭГ – конденсация этанола Гербе; ИСП – индуктивно-связанная плазма; NH₃-ТПД – термопрограммированная десорбция NH₃, щелочности (CO₂-ТПД – термопрограммированная десорбция CO₂; H₂-ТПР – термопрограммированная реакция H₂; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ВЖ – метод Barrett–Joynes–Halenda; EO – этанол; BO – *n*-бутанол; EB – 2-этилбутанол; HO – 1-гексанол; EH – 2-этил-1-гексанол; X – конверсия; Y – выход; S – селективность.

лях промышленности, включая нефтехимию, сельское хозяйство, медицину и косметику [3, 4].

Реакция КЭГ осуществляется в три этапа: дегидрирование этанола в ацетальдегид, альдольная самоконденсация ацетальдегида в 2-кратный альдегид и гидрирование 2-кратного альдегида в *n*-бутанол [5]. Таким образом, катализаторы КЭГ должны обладать способностью катализировать реакции дегидрирования–гидрирования и альдольной конденсации, то есть они должны быть многофункциональными катализаторами. В работе [6] использовали $M\text{-CeO}_2/\text{AC}$ ($M = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}$) для катализа КЭГ и обнаружили, что $\text{Pd-CeO}_2/\text{AC}$ был наиболее эффективным. Кроме того, добавление Pd улучшало стабильность катализатора за счет уменьшения накопления углерода на поверхности катализатора. Чистяков и др. [7] изучали реакцию самоконденсации этанола на катализаторе $\text{Au-Ni/Al}_2\text{O}_3$. Было показано, что добавление небольшого количества Ni способствует диспергированию металлического Au. Синергетический эффект Au–Ni может ингибировать спекание зерен Au и улучшать стабильность катализатора. В работе [8] сравнивали характеристики Ni-, Cu- и Ni–Cu-катализаторов на носителе гидротальците (HT) в КЭГ и нашли, что Ni–Cu/HT обладает самой высокой каталитической активностью и стабильностью. В [8] предположили, что превосходные характеристики Ni–Cu/HT обусловлены однородным распределением Ni–Cu, образованием сплава Ni–Cu и меньшим, чем в катализаторах Ni/HT и Cu/HT, количеством кислотных центров. Авторы настоящей работы оценили каталитические характеристики катализатора Ni/TiO₂ в КЭГ [9]. Селективность по спиртам C₄–C₈ достигала почти 70% (41.4% *n*-бутанола) при почти 50% конверсии этанола при 210°C за 10 ч. Однако при повторном использовании катализатора Ni/TiO₂ конверсия этанола снижалась с 49.2 до 36.2%, а селективность по *n*-бутанолу уже в третьем цикле уменьшалась с 41.7 до 36.8%. Анализ катализатора методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP) до и после использования показал, что катализатор Ni/TiO₂ дезактивировался из-за потери Ni в ходе реакции.

В настоящей работе серия многофункциональных катализаторов Ni–X/TiO₂ ($X = \text{Ru}, \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Au}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$) была приготовлена методом совместной пропитки с целью улучшения каталитических характеристик, а также возможности их повторного использования. Проанализировано влияние второго металлического компонента на каталитические свойства Ni/TiO₂. После скрининга образец Ni–Cu/TiO₂ был выбран для исследования зависимости его каталитических характеристик от условий приготовления, а затем определена стабильность работы Ni–Cu/TiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов Ni–X/TiO₂

В качестве примера рассмотрим приготовление катализатора Ni–Cu/TiO₂. Прекурсор TiO₂ синтезировали золь–гель-методом с бутилтитанатом в качестве источника титана. TiO₂ получали прокаливанием прекурсора при 450°C в течение 1 ч [10]. Катализатор Ni–Cu/TiO₂ готовили методом совместной пропитки. Полученное твердое вещество прокаливали в муфельной печи при 450°C в течение 2 ч и восстанавливали при 400°C в течение 4 ч в смеси водорода и азота с объемным соотношением $V_{\text{N}_2} : V_{\text{H}_2} = 60 : 40$ [9]. Другие катализаторы Ni–X/TiO₂ синтезировали аналогичным способом.

Характеризация катализаторов

Удельную поверхность, объем пор и диаметр пор образцов измеряли на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP2020M + C (“Micromeritics”, США). Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ, а объем и диаметр пор образцов – методом ВЖН. Фазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D/max-2500 (“Rigaku”, Япония). Содержание металлов в образцах анализировали с помощью атомно-эмиссионного спектрометра Optima 7300V (“PerkinElmer”, США) с индуктивно связанной плазмой. Определение кислотности (NH₃-ТПД), щелочности (CO₂-ТПД) и восстановительной способности (H₂-ТПР) образцов выполняли на приборе для химической адсорбции AutoChem II-2920 (“Micromeritics”, США). Энергию связи электронов каждого элемента на поверхности катализатора измеряли на фотоэлектронном спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos”, Великобритания) и калибровали по стандартному значению $E_{\text{св}}(\text{C}1s) = 284.6$ эВ. Конкретные операции по определению характеристик катализатора описаны в наших предыдущих работах [10, 11].

Методика проведения реакции КЭГ

Реакцию КЭГ проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 100 мл, футерованном тефлоном. Типичная методика работы описана в предыдущей публикации [9]. Жидкие продукты (конденсируемые компоненты) анализировали количественно с помощью газового хроматографа GC-2018 (“Shimadzu”, Япония), оборудованного пламенно-ионизационным детектором (ПИД), работавшим при 280°C. Компонентный состав рассчитывали количественно методом внутреннего стандарта (внутренний стандарт – толуол). Газовые продукты количественно анализировали на том же газовом хроматографе, оборудованном де-

тектором по теплопроводности, при 150°C. Для количественного расчета использовали метод внешнего стандарта.

Конверсию этанола, выход и селективность по *n*-бутанолу находили следующим образом:

$$X_{\text{EO}} = \frac{W_{\text{EO}}^0 - W_{\text{EO}}}{W_{\text{EO}}^0},$$

$$Y_{\text{BO}} = \frac{W_{\text{BO}}}{W_{\text{EO}}^0 \times 0.804},$$

$$S_{\text{BO}} = \frac{Y_{\text{BO}}}{X_{\text{EO}}},$$

где W_{BO} – количество образовавшегося *n*-бутанола (г), W_{EO} – количество оставшегося этанола (г), W_{EO}^0 – количество загруженного этанола (г); X – конверсия, Y – выход и S – селективность; 0.804 – моль образовавшегося *n*-бутанола на моль превращенного этанола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скрининг второго металлического компонента

Катализаторы Ni–X/TiO₂ (X = Ru, Pt, Ir, Au, Cu, Mn, Co или Fe) с массовым соотношением Ni : X = 39 : 1 и содержанием Ni–X равным 12.0 мас. % были приготовлены прокаливанием при 450°C в течение 2 ч с последующим восстановлением при 400°C в течение 4 ч в атмосфере $V_{\text{H}_2} : V_{\text{N}_2} = 40 : 60$. Характеристики катализаторов Ni–X/TiO₂ в КЭГ иллюстрирует рис. 1. Конверсия этанола на катализаторах Ni–X/TiO₂ с благородным металлом (Ru, Pt, Ir, Au) выше, чем на катализаторах с неблагородным металлом (Cu, Mn, Co, Fe). Однако селективность по *n*-бутанолу и суммарная по спиртам в присутствии Ni–Pt/TiO₂, Ni–Ir/TiO₂, Ni–Au/TiO₂, Ni–Co/TiO₂, Ni–Fe/TiO₂ и Ni–Mn/TiO₂ ниже, чем на катализаторе Ni/TiO₂. Автогенное давление в автоклаве было соответственно 4.2, 4.9, 4.2, 4.0 и 4.1 МПа, что больше, чем давление 3.6 МПа над катализатором Ni/TiO₂. Данные указывают на то, что добавление этих шести металлов не только улучшает характеристики гидрирования, но также способствует разрыву связи C–C, что приводит к образованию большего количества побочных газообразных продуктов. В присутствии катализатора, полученного совместной пропиткой Ni и Cu, селективность по *n*-бутанолу и общая селективность по всем спиртам была самой высокой, поэтому в качестве второго металла был выбран Cu.

Чтобы проанализировать влияние второго металлического компонента на каталитические характеристики Ni/TiO₂, образцы Ni–X/TiO₂ были исследованы методами CO₂-ТПД и NH₃-ТПД

(рис. SI-1, дополнительные материалы). Данные по кислотно-основным центрам приведены в табл. 1. Сильные кислотные центры обнаружены в катализаторах Ni–Ru/TiO₂, Ni–Pt/TiO₂, Ni–Ir/TiO₂ и Ni–Au/TiO₂, кислотные центры средней силы – в Ni–Ru/TiO₂ и Ni–Au/TiO₂, а слабые кислотные центры – только в образце Ni–Pt/TiO₂. Отметим, что в других катализаторах присутствуют лишь кислотные центры средней силы. В образцах Ni–Cu/TiO₂ и Ni–Ru/TiO₂ имеются слабые, средне сильные и сильные основные центры. В катализаторах Ni–Co/TiO₂ и Ni–Ir/TiO₂ найдены только слабые основные центры. В других катализаторах существуют как сильные, так и средние основные центры. Петролини (Petrolini) и др. [12] добавляли Cu в MgAlO_x и CaAlO_x для катализа КЭГ. Было обнаружено, что кислотные центры могут активировать этанол, в то время как основные центры больше способствуют образованию *n*-бутанола, а синергический катализ на кислотно-основных центрах благоприятствует КЭГ. В настоящей работе катализатор Ni–Pt/TiO₂ с наибольшим количеством кислотных центров обеспечил самую высокую конверсию этанола, в присутствии Ni–Co/TiO₂ и Ni–Fe/TiO₂ с близким количеством кислотных центров значения конверсии этанола были тоже близки. Общее количество кислотных центров в катализаторах Ni–Pt/TiO₂, Ni–Ir/TiO₂, Ni–Ru/TiO₂, Ni–Au/TiO₂, Ni–Co/TiO₂ и Ni–Fe/TiO₂ больше, чем в Ni/TiO₂ (234.4 мкмоль г⁻¹), и конверсия этанола на этих образцах была относительно высокой. Таким образом, мы полагаем, что количество кислотных центров в основном влияет на конверсию этанола. Катализаторы Ni–Ru/TiO₂ и Ni–Cu/TiO₂ с большим количеством основных центров характеризуются более высокой селективностью по *n*-бутанолу, в то время как Ni–Pt/TiO₂, Ni–Ir/TiO₂, Ni–Au/TiO₂, Ni–Mn/TiO₂, Ni–Co/TiO₂ и Ni–Fe/TiO₂ с меньшим числом основных центров, чем в Ni/TiO₂ (185.5 мкмоль г⁻¹), демонстрируют относительно более низкую селективность по *n*-бутанолу, чем катализатор Ni/TiO₂. Катализаторы Ni–Pt/TiO₂, Ni–Au/TiO₂ и Ni–Fe/TiO₂ с одинаковым количеством основных центров обладают одинаковой селективностью по *n*-бутанолу. Следовательно, можно полагать, что количество щелочных центров влияет на селективность по *n*-бутанолу.

Влияние условий приготовления на каталитические свойства Ni–Cu/TiO₂

Исследовано влияние условий приготовления (массовое соотношение Ni/Cu, загрузка Ni–Cu, температура прокаливания, время прокаливания, температура восстановления и время восстанов-

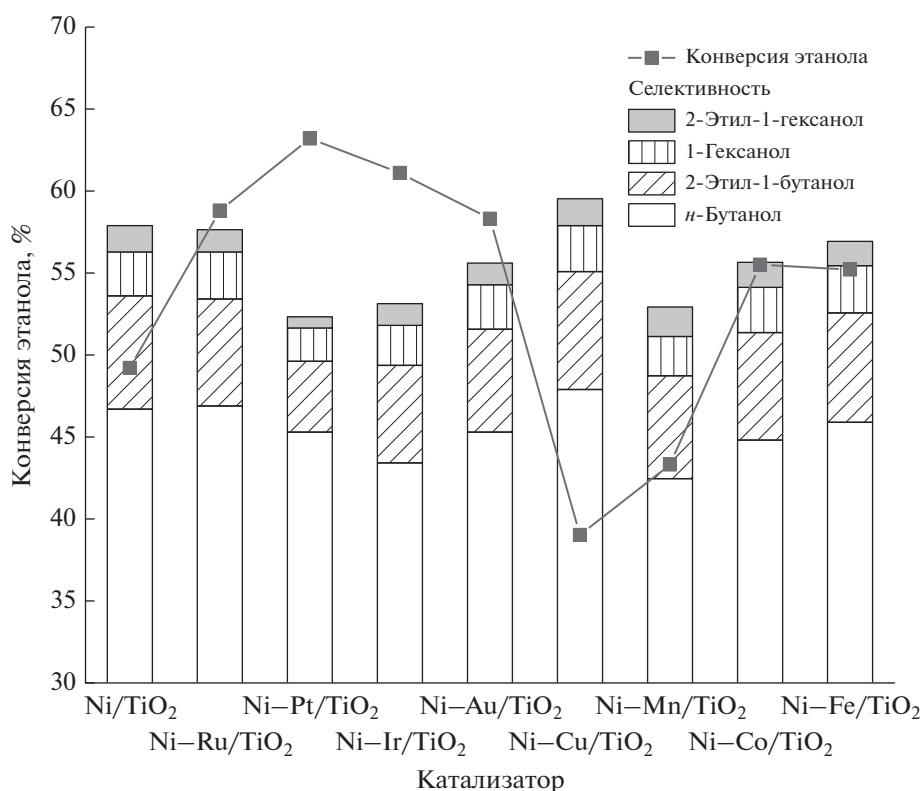


Рис. 1. Характеристики катализаторов Ni-X/TiO₂ в КЭГ. Условия реакции: $m_{\text{кат}} : m_{\text{этанол}} = 1 : 10$, $T = 210^\circ\text{C}$, $t = 10$ ч.

ления) на каталитические характеристики катализатора Ni-Cu/TiO₂ (табл. 2). По мере сокращения массового отношения Ni/Cu конверсия этанола снижалась, но селективность по *n*-бутанолу возрастала, тогда как выход *n*-бутанола сначала падал, а затем стабилизировался. При увеличении содержания Ni-Cu конверсия этанола сначала была стабильной, а затем уменьшалась, се-

ллективность по *n*-бутанолу увеличивалась, а выход *n*-бутанола сначала рос, а затем снижался. С повышением температуры прокаливания конверсия этанола возрастала, в то время как селективность по *n*-бутанолу, выход *n*-бутанола и селективность по общему количеству спиртов сначала увеличивались, а затем уменьшались. Влияние температуры прокаливания на селек-

Таблица 1. Кислотные и основные свойства катализаторов Ni-X/TiO₂

| Катализатор | Кол-во кислотных центров, мкмоль г ⁻¹ | | | | Кол-во основных центров, мкмоль г ⁻¹ | | | |
|------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|
| | слабые (150–200°C) | средние (200–300°C) | сильные (300–450°C) | всего кислотных центров | слабые (150–200°C) | средние (200–300°C) | сильные (300–450°C) | всего основных центров |
| Ni-Ru/TiO ₂ | — | 156.2 | 86.6 | 242.8 | 69.2 | 66.7 | 62.2 | 198.1 |
| Ni-Pt/TiO ₂ | 170.5 | — | 84.3 | 254.8 | — | 104.6 | 74.4 | 179.0 |
| Ni-Ir/TiO ₂ | — | — | 247.1 | 247.1 | 142.6 | — | — | 142.6 |
| Ni-Au/TiO ₂ | — | 208.9 | 31.7 | 240.6 | — | 105.7 | 74.1 | 179.8 |
| Ni-Cu/TiO ₂ | — | 191.6 | — | 191.6 | 80.0 | 74.1 | 49.1 | 203.2 |
| Ni-Mn/TiO ₂ | — | 203.3 | — | 203.3 | — | 92.9 | 31.1 | 124.0 |
| Ni-Co/TiO ₂ | — | 235.9 | — | 235.9 | 157.8 | — | — | 157.8 |
| Ni-Fe/TiO ₂ | — | 235.1 | — | 235.1 | — | 123.2 | 57.0 | 180.2 |

Прочерки означают, что соответствующие кислотные/основные центры в катализаторе отсутствуют.

Таблица 2. Влияние условий приготовления на каталитические характеристики Ni–Cu/TiO₂

| Ni : Cu мас. : мас. | Загрузка металла, мас. % | Темпера- тура прокалива- ния, °С | Время прокали- вания, ч | Темпера- тура восстанов- ления, °С | Время восстанов- ления, ч | X _{EO} , % | Y _{BO} , % | S, % | | | | |
|------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|------|------|-----|-----|---------------|
| | | | | | | | | BO | EB | HO | EH | Все спирты |
| 119 : 1 | 12.0 | 450 | 2 | 400 | 4 | 50.9 | 21.9 | 43.1 | 16.0 | 7.2 | 3.8 | 70.1 |
| 59 : 1 | 12.0 | 450 | 2 | 400 | 4 | 50.0 | 21.5 | 43.7 | 16.3 | 7.0 | 3.3 | 70.3 |
| 39 : 1 | 12.0 | 450 | 2 | 400 | 4 | 39.0 | 17.5 | 44.7 | 18.0 | 7.0 | 4.1 | 73.8 |
| 29 : 1 | 12.0 | 450 | 2 | 400 | 4 | 37.4 | 16.9 | 46.5 | 14.9 | 6.2 | 3.5 | 71.1 |
| 19 : 1 | 12.0 | 450 | 2 | 400 | 4 | 37.0 | 17.0 | 46.6 | 15.8 | 5.6 | 3.0 | 71.0 |
| 59 : 1 | 11.5 | 450 | 2 | 400 | 4 | 49.6 | 20.6 | 41.5 | 15.1 | 6.5 | 2.9 | 66.0 |
| 59 : 1 | 12.5 | 450 | 2 | 400 | 4 | 47.9 | 21.3 | 44.4 | 15.9 | 6.6 | 3.0 | 69.9 |
| 59 : 1 | 13.0 | 450 | 2 | 400 | 4 | 46.9 | 20.9 | 44.6 | 16.6 | 6.6 | 2.9 | 70.7 |
| 59 : 1 | 12.5 | 400 | 2 | 400 | 4 | 47.7 | 19.1 | 40.1 | 15.8 | 7.0 | 3.5 | 66.4 |
| 59 : 1 | 12.5 | 500 | 2 | 400 | 4 | 48.8 | 21.2 | 43.4 | 15.6 | 6.5 | 3.2 | 68.7 |
| 59 : 1 | 12.5 | 450 | 1 | 400 | 4 | 46.7 | 18.6 | 39.8 | 16.6 | 6.5 | 4.3 | 67.2 |
| 59 : 1 | 12.5 | 450 | 3 | 400 | 4 | 48.2 | 20.4 | 42.3 | 16.3 | 6.7 | 3.5 | 68.8 |
| 59 : 1 | 12.5 | 450 | 2 | 350 | 4 | 50.0 | 20.9 | 41.7 | 16.3 | 6.6 | 2.9 | 67.5 |
| 59 : 1 | 12.5 | 450 | 2 | 450 | 4 | 38.8 | 16.9 | 43.5 | 14.2 | 6.4 | 3.0 | 67.1 |
| 59 : 1 | 12.5 | 450 | 2 | 400 | 3 | 44.6 | 19.8 | 44.3 | 15.4 | 6.3 | 2.8 | 68.8 |
| 59 : 1 | 12.5 | 450 | 2 | 400 | 5 | 43.5 | 19.1 | 43.9 | 15.3 | 6.4 | 2.9 | 68.5 |

Условия реакции: $m_{\text{кат}} : m_{\text{этанол}} = 1 : 10$; $T = 210^\circ\text{C}$; $t = 10$ ч. EO – этанол; BO – *n*-бутанол; EB – 2-этил-1-гексанол; HO – 1-гексанол; EH – 2-этил-1-гексанол; X – конверсия; Y – выход; S – селективность.

Таблица 3. Энергия связи электронов никеля и меди в катализаторах Ni–Cu/TiO₂ с различным массовым соотношением Ni/Cu

| Ni : Cu/мас. : мас. | Энергия связи электронов, эВ | | | | | | | | |
|---------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------|
| | Ni ²⁺ | | | | Ni ⁰ | Cu ²⁺ | Cu ⁺ | Cu ⁰ | |
| 119 : 1 | 855.1 | 860.5 | 872.4 | 879.2 | 852.0 | 942.7 | – | 933.3 | 952.7 |
| 59 : 1 | 854.8 | 860.5 | 872.8 | 879.2 | 851.8 | – | 939.3 | 933.5 | 952.7 |
| 39 : 1 | 854.8 | 860.3 | 872.6 | 879.3 | 851.6 | 941.7 | – | 933.8 | 952.8 |
| 29 : 1 | 855.0 | 860.0 | 872.8 | 878.8 | 851.4 | 942.0 | – | 934.1 | 952.9 |
| 19 : 1 | 854.7 | 860.2 | 872.2 | 878.8 | 851.0 | 942.3 | – | 934.2 | 952.9 |

Прочерки означают, что состояния с соответствующими энергиями связи отсутствуют.

тивность *n*-бутанола в целом было незначительным. При увеличении продолжительности прокаливания конверсия этанола, селективность по *n*-бутанолу, выход *n*-бутанола и селективность по всем спиртам сначала возрастали, а затем снижались. При повышении температуры восстановления конверсия этанола падала, в то время как селективность по *n*-бутанолу, выход *n*-бутанола и селективность по всем спиртам сначала росла, а затем уменьшались. Что касается побочных продуктов, то селективность по 2-этилбутанолу снижалась, в то время как селективность по *n*-гексанолу и 2-этилгексанолу сильно не изменялась. По мере увеличения времени восстановления конверсия этанола, селективность по *n*-бутанолу, выход *n*-бутанола и селективность по всем спиртам сначала повышалась, а затем снижалась. В результате для приготовления Ni–Cu/TiO₂ были приняты следующие условия: массовое соотношение Ni/Cu = 59 : 1, загрузка Ni–Cu – 12.5 мас. %, температура прокаливания – 450°C, время прокаливания – 2 ч, температура восстановления – 400°C, время восстановления – 4 ч.

На рис. SI-2 (дополнительные материалы) показаны рентгенограммы образцов Ni–Cu/TiO₂ с различным массовым соотношением Ni/Cu. Как видно из рис. SI-2а, дифракционные пики анатаза TiO₂ отчетливо видны при 2θ = 26.0°, 37.8°, 48.1°, 52.4° и 62.1°, а дифракционные пики рутилового TiO₂ обнаружены не были. Кроме того, дифракционные пики Ni появляются при 2θ = 44.5° и 51.0°. Дифракционный пик Cu не найден из-за малого содержания элемента. Как видно из рис. SI-2б, положение и интенсивность дифракционного пика Ni (2θ = 44.5°) практически не изменяется для катализаторов с различным массовым соотношением Ni/Cu и соответствует стандартной карте PDF (04-0850) металлического Ni. Это указывает на то, что Ni и Cu не образуют фазу сплава.

Проведен РФЭС-анализ катализаторов Ni–Cu/TiO₂ с различным массовым соотношением

Ni/Cu (рис. SI-3, дополнительные материалы). Данные об энергии связи электронов каждого вида в катализаторах Ni–Cu/TiO₂ представлены в табл. 3. Согласно литературным источникам [13–15] энергии связи электронов Ni⁰2p_{3/2} и Ni⁰2p_{1/2} составляют 852.4 и 869.4 эВ, энергии связи Ni²⁺2p_{3/2} и Ni²⁺2p_{1/2} – 853.8 эВ и 879.2 эВ. Энергии связи Cu⁰2p_{3/2} и Cu⁰2p_{1/2} равны 939.4 и 942.3 эВ соответственно. Пики с центрами при 852.0, 851.8, 851.6, 851.4 и 851.0 эВ были отнесены к характеристическому пику Ni⁰2p_{3/2}, в то время как другие пики в спектрах РФЭС Ni2p – к характеристическому пику Ni²⁺ (табл. 3). Появление характеристического пика Ni²⁺ указывает на присутствие NiO. Однако при рентгеноструктурном анализе NiO обнаружен не был. Поэтому мы предположили, что NiO образовался в результате окисления поверхности Ni при контакте с кислородом воздуха в процессе анализа. Пики при 933.3, 933.5, 933.8, 934.1 и 934.2 эВ отнесены к характеристическому пику Cu⁰2p_{3/2}, а пики при 952.7, 952.8 и 952.9 эВ – к характеристическому пику Cu⁰2p_{1/2}. Пик при 939.3 эВ соответствует характеристическому пику Cu⁺2p_{3/2}, а пики при 941.7, 942.0 и 942.3 эВ – характеристическому пику Cu²⁺2p_{3/2}. Таким образом, с увеличением массового отношения Ni/Cu энергия связи металлического Ni смещается в сторону меньших энергий связи на 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 и 1.3 эВ, в то время как энергия связи металлической Cu сдвигается в сторону больших энергий связи на 0.4, 0.6, 0.9, 1.2 и 1.3 эВ по сравнению с литературными данными об энергии связи электронов Ni⁰2p_{3/2} и Cu⁰2p_{3/2}. Это подтверждает наличие взаимодействия Ni и Cu, т.е. изменение энергии связи электронов Ni и Cu. С повышением массового отношения Ni/Cu взаимодействие между Ni и Cu усиливается.

Текстурные свойства катализаторов Ni–Cu/TiO₂ с различным содержанием Ni–Cu представлены в табл. SI-1 (дополнительные материалы). При уве-

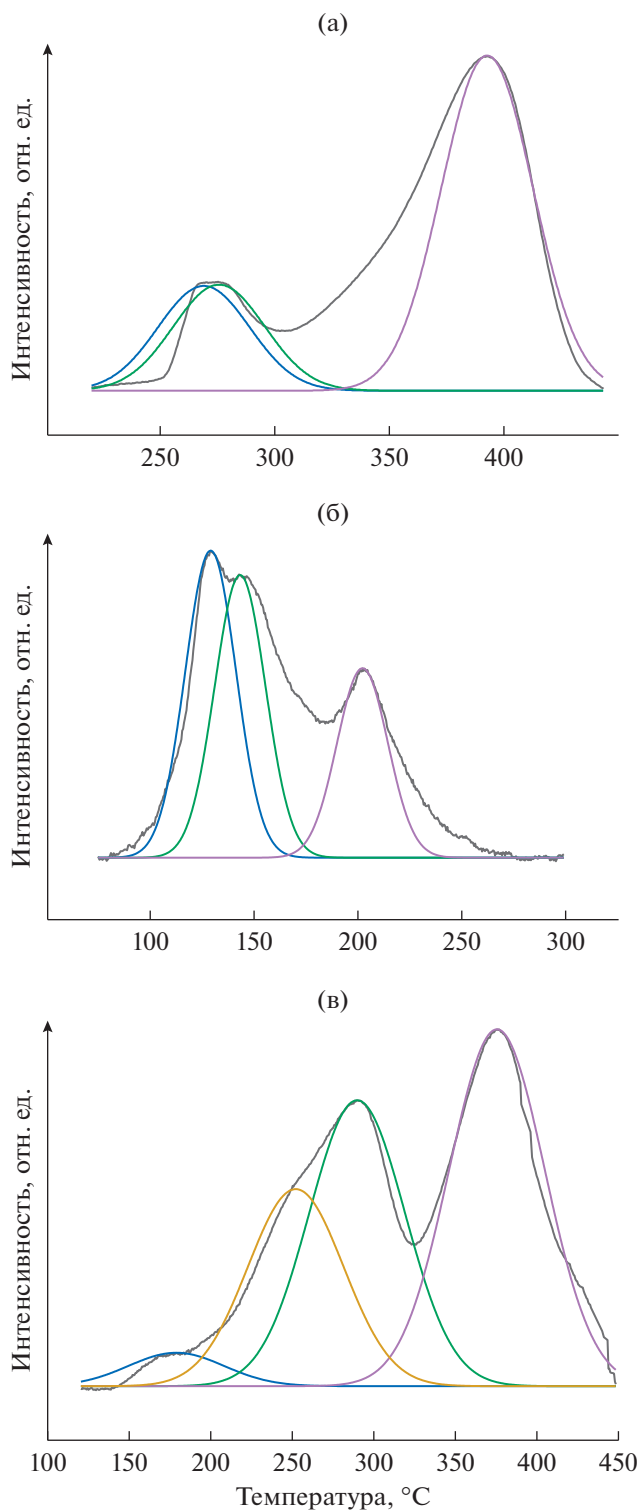


Рис. 2. Профили H₂-ТПД образцов Ni/TiO₂ (а), Cu/TiO₂ (б) и Ni-Cu/TiO₂ (в).

личении загрузки Ni-Cu от 11.5 до 12.5 мас. % удельная поверхность и объем пор катализаторов возрастала, а диаметр пор уменьшался. Когда загрузка Ni-Cu составляла 12.5 и 13.0 мас. %, струк-

тура образцов и их каталитические характеристики были похожи.

На рис. SI-4 (дополнительные материалы) показаны рентгенограммы образцов Ni-Cu/TiO₂, прокаленные при разной температуре. Как видно из этого рисунка, дифракционные пики анатаза TiO₂ отчетливо видны при 2θ = 26.0°, 37.8°, 48.1°, 52.4°, 62.1° и 77.3°, но дифракционные пики рутила TiO₂ не обнаружены. Это указывает на то, что повышение температуры прокаливания от 400 до 500°C мало влияет на кристаллическую форму TiO₂. Обнаружены дифракционные пики Ni при 2θ = 44.5° и 51.0°. Интенсивность дифракционного пика Ni постепенно возрастала с ростом температуры прокаливания в диапазоне 400–450°C, что указывает на слияние и постепенное увеличение зерен Ni. При повышении температуры прокаливания >450°C дифракционные пики TiO₂ и Ni существенно не менялись.

Текстурные свойства катализаторов Ni-Cu/TiO₂, прокаленных в течение разного времени, приведены в табл. SI-2 (дополнительные материалы). С увеличением времени прокаливания удельная поверхность и объем пор катализаторов сначала повышались, а затем снижались, а диаметр пор сначала уменьшался, а затем увеличивался. Это указывает на то, что частицы Ni и Cu равномерно распределены при оптимальном времени прокаливания, но слишком длительное прокаливание приводит к постепенному накоплению и росту зерен Ni. Таким образом, поры блокируются, и эффективность дегидрирования/гидрирования снижается.

На рис. 2 показан профиль H₂-ТПД образцов Ni-Cu/TiO₂, восстановленных при различной температуре. Как видно из рис. 2а, для Ni/TiO₂ наблюдались три различных пика восстановления вблизи 268.9, 275.3 и 382.8°C. Пики низкотемпературного восстановления вблизи 268.9 и 275.3°C соответствуют восстановлению свободного NiO, а пик высокотемпературного восстановления около 382.8°C – восстановлению NiO, взаимодействующего с TiO₂ [16]. В профиле Cu/TiO₂ присутствуют три различных пика восстановления вблизи 128.2, 141.7 и 206.5°C (рис. 2б). Пики ниже 200°C относятся к восстановлению дискретного и высокодисперсного CuO, тогда как пик восстановления около 206.5°C характеризует восстановление небольших объемных частиц CuO [17]. Как видно из рис. 2в, в случае Ni-Cu/TiO₂ можно различить четыре пика восстановления вблизи 178.8, 252.1, 275.8 и 365.5°C. Пик вблизи 178.8°C соответствует восстановлению дискретного и высокодисперсного CuO, пик вблизи 252.1°C – восстановлению больших объемных частиц CuO, пик вблизи 275.8°C – восстановлению NiO в свободном состоянии и пик

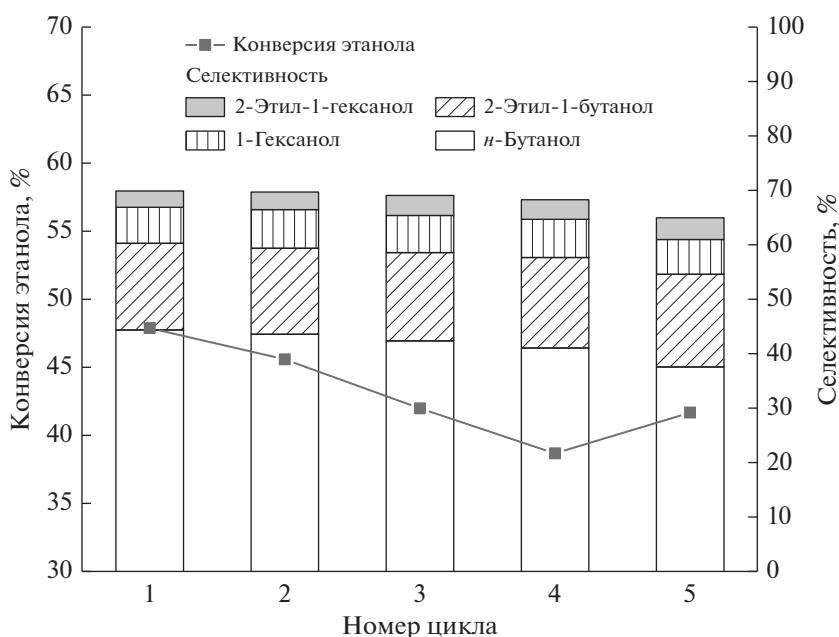


Рис. 3. Повторное использование катализатора Ni–Cu/TiO₂. Условия реакции: $m_{\text{кат}} : m_{\text{этанол}} = 1 : 10$, $T = 210^\circ\text{C}$, $t = 10$ ч.

вблизи 365.5°C – восстановлению NiO, взаимодействующему с TiO₂. Присутствие металлической Cu увеличивает восстанавливаемость частиц Ni из-за того, что на металлической меди молекула водорода способна диссоциировать на атомы, которые могут перетекать на поверхность соседнего NiO, что способствует снижению температуры восстановления NiO в Ni–Cu/TiO₂ [18].

Текстурные свойства катализаторов Ni–Cu/TiO₂ восстановленные в течение разного времени, приведены в табл. SI-3 (дополнительные материалы). При повышении времени восстановления удельная поверхность и объем пор катализатора сначала увеличивались, а затем уменьшались, а диаметр пор возрастал. Удельная поверхность и каталитическая активность катализатора достигали максимальных значений при времени восстановления 4 ч. При более длительном восстановлении (5 ч) удельная поверхность катализатора сокращалась, а доля крупных пор возрастала, что приводило к значительному увеличению среднего размера пор.

Повторное использование катализатора Ni–Cu/TiO₂

Исследована эффективность Ni–Cu/TiO₂ в реакции КЭГ (табл. SI-4, дополнительные материалы). Селективность по n-бутанолу достигала 44.4% при конверсии этанола 47.9% при загрузке катализатора 10 мас. %, температуре реакции 210°C и времени реакции 10 ч. По сравнению с катализатором Ni/TiO₂ конверсия этанола снизи-

лась с 49.2 до 47.9%, но селективность по n-бутанолу повысилась с 41.7 до 44.4%, а выход n-бутанола остался почти неизменным, что свидетельствует об увеличении полезности сырья.

После завершения реакции катализатор Ni–Cu/TiO₂ отделяли и трижды промывали безводным этанолом. Затем восстановленный катализатор сушили при 100°C и окончательно восстанавливали в течение 4 ч при 400°C в смеси водорода и азота с объемным соотношением $V_{\text{H}_2} : V_{\text{N}_2} = 40 : 60$. Регенерированный катализатор Ni–Cu/TiO₂ повторно использовали в КЭГ в следующих условиях реакции: массовая доля катализатора – 10%, температура реакции – 210°C , время реакции – 10 ч (рис. 3). При повторном применении катализатора его характеристики постепенно ухудшались, но в меньшей степени, чем в случае Ni/TiO₂. После трех каталитических циклов конверсия этанола снизилась с 47.9 до 42.0% (на 5.9%), а селективность по n-бутанолу – с 44.4 до 42.4% (на 2%). После трех циклов работы катализатора Ni/TiO₂ конверсия этанола упала с 49.2 до 36.2% (на 13%), а селективность по n-бутанолу – с 41.7 до 36.8% (на 4.9%). Таким образом, стабильность при многократном использовании Ni–Cu/TiO₂ была значительно улучшена по сравнению с таковой для Ni/TiO₂. Отметим, что после 5 циклов работы катализатора Ni–Cu/TiO₂ конверсия этанола снизилась с 47.9 до 41.7% (на 6.2%), а селективность по n-бутанолу – с 44.4 до 42.4% (на 6.8%). Результаты анализа методом ICP,

приведенные в табл. SI-5 (дополнительные материалы), показали, что содержание металлического Ni в катализаторе Ni–Cu/TiO₂ после 4-кратного использования снизилось с 12.3 до 11.1% (на 1.2%), а в катализаторе Ni/TiO₂ после третьего каталитического цикла уменьшилось с 12.0 до 9.8% (на 2.2%). Это указывает на то, что взаимодействие Cu с Ni может эффективно препятствовать потере металлического Ni и улучшать возможность многократного использования катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, среди биметаллических образцов Ni–X/TiO₂ (X = Ru, Pt, Ir, Au, Cu, Mn, Co или Fe) катализатор Ni–Cu/TiO₂ показал наилучшие каталитические характеристики. Результаты CO₂-ТПД и NH₃-ТПД указывают на то, что добавление второго металлического компонента изменяет кислотность и щелочность Ni/TiO₂. Количество кислотных центров влияет на конверсию этанола, а количество щелочных центров – на селективность по *n*-бутанолу.

Приняты следующие условия приготовления Ni–Cu/TiO₂: массовое соотношение Ni/Cu = 59 : 1, содержание Ni–Cu – 12.5 мас. %, температура прокаливания – 450°C, время прокаливания – 2 ч, температура восстановления – 400°C и время восстановления – 4 ч.

Селективность по *n*-бутанолу достигала 44.4% при конверсии этанола 47.9% при загрузке катализатора 10 мас. %, температуре реакции 210°C и времени реакции 10 ч. Благодаря взаимодействию Cu с Ni стабильность катализатора Ni–Cu/TiO₂ при многократном использовании была значительно выше, чем таковая для Ni/TiO₂.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация включает профили NH₃-ТПД и CO₂-ТПД для катализаторов Ni–M/TiO₂, рентгенограммы образцов Ni–Cu/TiO₂ с различным массовым соотношением Ni/Cu, РФЭС-спектры Ni2p и Cu2p образцов Ni–Cu/TiO₂ с различным массовым соотношением Ni/Cu, текстурные свойства катализаторов Ni–Cu/TiO₂ с разной загрузкой металлов, дифрактограммы образцов Ni–Cu/TiO₂, прокаленных при разной температуре, текстурные свойства катализаторов Ni–Cu/TiO₂, прокаленных в течение различного времени, текстурные свойства катализаторов Ni–Cu/TiO₂, восстановленных в течение разного времени, каталитические свойства Ni–Cu/TiO₂ в процессе КЭГ и ИСР-анализ содержания Ni и Cu в Ni–Cu/TiO₂ до и после реакции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Национальным фондом естественных наук Китая (грант № 21978066 и № 21476058), ключевой программой Фонда естественных наук провинции Хэбэй (B2020202048), Программой фундаментальных исследований провинции Хэбэй для Фонда естественных наук и ключевым проектом фундаментальных исследований (18964308D) и Фондом естественных наук провинции Хэбэй (B2018202220).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chatterjee A., Hu X., Lam L.Y. // Catal. Today. 2018. V. 314. P. 137.
2. Benito P., Vaccari A., Antonetti C., Licursi D., Schiaroli N., Rodriguez-Castellon E., Galletti A., Maria R. // J. Clean. Prod. 2019. V. 209. P. 1614.
3. Jiang D., Wu X., Mao J., Ni J., Li X. // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 13749.
4. Manojveer S., Salahi S., Wendt O.F., Johnson M.T. // J. Org. Chem. 2018. V. 83. P. 10864.
5. Quesada J., Arreola-Sánchez R., Faba L., Diaz E., Renteria-Tapia V.M., Ordonez S. // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 551. P. 23.
6. Wu X., Fang G., Liang Z., Leng W., Xu K., Jiang D., Ni J., Li X. // Catal. Commun. 2017. V. 100. P. 15.
7. Chistyakov A.V., Zharova P.A., Nikolaev S.A., Tsodikov M.V. // Catal. Today. 2017. V. 279. P. 124.
8. Zaccaria F., Scotti N., Ravasio N. // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 1526.
9. Li S.Q., Zhu X.H., An H.L., Zhao X.Q., Wang Y.J. // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 8669.
10. Zhao L.L., Wang Y., An H.L., Zhao X.Q. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 12326.
11. Zhao L.L., An H.L., Zhao X.Q., Wang Y.J. // ACS. Catal. 2017. V. 7. P. 4451.
12. Petrolini D.D., Eagan N., Ball M.R., Burt S.P., Hermans I., Huber G.W., Dumesic J.A., Martins L. // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 2032.
13. Legrand J., Gota S., Guittet M.J., Petit C. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 4131.
14. Velu S., Suzuki K., Vijayaraj M., Barman S., Gopinath C.S. // Appl. Catal. B: Environ. 2005. V. 55. P. 287.
15. Ghodselaheh T., Vesaghi M.A., Shafiekhani A., Baghizadeh A., Lameii M. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. P. 2730.
16. Lazaro M.J., Echegoyen Y., Alegre C., Suelves L., Moliner R., Palacios J.M. // Int. J. Hydrogen. Energ. 2008. V. 33. P. 3320.
17. Roselin L.S., Chiu H.W. // J. Saudi Chem. Soc. 2018. V. 22. P. 692.
18. Shen Y., Lua A.C. // RSC. Adv. 2014. V. 4. P. 42159.

Improving the Catalytic Stability of Ni/TiO₂ for Ethanol Guerbet Condensation: Influence of Second Metal Component

Shuaiqi Li¹, Xiaoxu Han¹, Hualiang An¹, *, Xinqiang Zhao¹, **, and Yanji Wang¹

¹Hebei Provincial Key Lab of Green Chemical Technology and High Efficient Energy Saving, National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation in Chemical Process Integration and Resources Utilization, School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin, 300000 China

*e-mail: anhl@hebut.edu.cn

**e-mail: zhaoxq@hebut.edu.cn

Ethanol Guerbet condensation (EGC) is a green process for preparing *n*-butanol and the development of highly effective solid catalysts is still the bottleneck of this reaction. In this work, a series of multifunctional catalysts Ni–X/TiO₂ (X = Ru, Pt, Ir, Au, Cu, Mn, Co, Fe) were prepared by a co-impregnation method in order to improve the catalytic performance, especially the stability. It was found that the addition of the second metal component changed the acidity and alkalinity of Ni/TiO₂ catalyst. What is more, acid site number affected ethanol conversion while alkali site number affected *n*-butanol selectivity. Among the Ni–X/TiO₂ catalysts, Ni–Cu/TiO₂ showed the best catalytic performance. The effects of preparation conditions on the catalytic performance of Ni–Cu/TiO₂ were investigated and the results showed that the suitable preparation conditions were as follows: a Ni/Cu mass ratio of 59 : 1, a Ni–Cu loading of 12.5 wt %, a calcination temperature of 450°C, a calcination time of 2 h, a reduction temperature of 400°C, and a reduction time of 4 h. At a 10 wt % of catalyst loading, a reaction temperature of 210°C and a reaction time of 10 h, the ethanol conversion and the selectivity of *n*-butanol were 47.9 and 44.4%, respectively. Moreover, the stability of Ni–Cu/TiO₂ catalyst was greatly improved due to the interaction between Ni and Cu as compared with the Ni/TiO₂ catalyst: the catalytic activity of Ni–Cu/TiO₂ did not decline significantly for reuse in three cycles.

Keywords: ethanol, *n*-butanol, Guerbet reaction, Ni–Cu/TiO₂ catalyst, stability