

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МЕТОДА СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ CoAl-ГИДРОКСИДОВ НА ИХ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА

© 2023 г. Е. О. Кобзарь^{а, *}, Л. Н. Степанова^{а, **}, Н. Н. Леонтьева^а,
Т. И. Гуляева^а, М. В. Тренихин^а, А. В. Лавренов^а

^аЦентр новых химических технологий, Институт катализа СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

*e-mail: kbzlina@ihcp.ru

**e-mail: Lchem@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 02.03.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

Традиционным методом соосаждения и механохимическим способом синтезированы CoAl-гидроксиды с соотношением Co/Al = 2 и 4. Детально исследованы структурные свойства образцов на всех стадиях приготовления катализаторов, превращения, происходящие в ходе восстановления кобальта из соответствующих оксидов, текстурные характеристики прокаленных и восстановленных систем, а также размер, морфология и состав частиц, формирующихся после высокотемпературных обработок. Установлено, что способ синтеза CoAl-гидроксидов оказывает существенное влияние на фазовый состав и свойства полученных систем. Фаза слоистого двойного гидроксида формировалась только в случае использования метода соосаждения. Механохимический способ позволил получить материалы с более развитой удельной поверхностью. Согласно данным, ПЭМ образцы, синтезированные соосаждением (после окислительных и восстановительных обработок), имели структуру типа “ядро–оболочка”, где в состав ядра входили атомы металлического Co, а оболочка преимущественно состояла из CoAl-шпинели. Образцы, приготовленные механохимическим методом, имели на своей поверхности высокодисперсные наночастицы Co. Катализаторы, полученные на основе CoAl-систем, синтезированных механохимическим методом, обладали более высокой активностью в реакции гидрирования фурфурола: его конверсия достигала 97% для образца с соотношением Co/Al = 4. При этом селективность образования фурфурилового спирта для исследованных катализаторов составила практически 100% вне зависимости от метода синтеза и соотношения Co/Al.

Ключевые слова: CoAl-гидроксиды, смешанные оксиды, механохимический метод, гидрирование фурфурола

DOI: 10.31857/S0453881123040056, EDN: RQUMCJ

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы уменьшения запасов ископаемых ресурсов и глобальной экологической деградации инициируют поиск альтернативных источников энергии. Применение в качестве такого источника возобновляемой растительной биомассы явля-

ется одним из перспективных направлений в настоящее время. Путем конверсии биомассы становится возможным получение биотоплива, а также ценных химических соединений с добавленной стоимостью [1]. Фурфурол считается одним из наиболее перспективных веществ (так называемой “молекулой-платформой”), синтезируемых из биомассы [2]. Путем его каталитического гидрирования в зависимости от состава катализатора и условий процесса можно производить ряд важных химических соединений, которые широко используются в промышленности. Один из ценнейших продуктов превращения фурфурола — фурфуриловый спирт (ФС). Он широко применяется для производства полимеров, каучуков, а также является важным промежуточным химическим веществом при синтезе медицинских пре-

Сокращения и обозначения: ФС — фурфуриловый спирт; СДГ — слоистые двойные гидроксиды; РФА — рентгенофазовый анализ; БЭТ — метод Брунауэра–Эммета–Теллера; $S_{БЭТ}$ — удельная поверхность по БЭТ; $V_{адс}$ — адсорбционный (суммарный) объем пор; D — средний диаметр пор; ТПВ — температурно-программируемое восстановление; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; X — конверсия фурфурола; S — селективность образования продукта; КРПР — кривая распределения пор по размерам; FFT — методика быстрого Фурье преобразования (Fast Fourier Transform).

паратов [3]. Возможные направления превращения ФС представлены на схеме 1. Образование ФС происходит на первой стадии гидрирования

фурфурола, поэтому селективность по ФС имеет ключевое значение при выборе активного компонента катализатора [4].

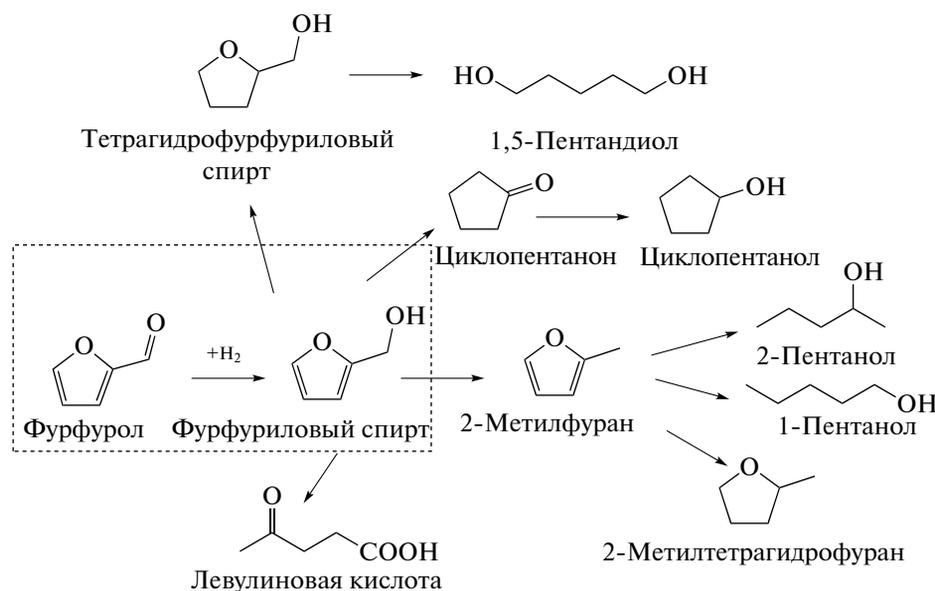


Схема 1. Направления превращения фурфурилового спирта, полученного на первой стадии реакции гидрирования фурфурола.

В промышленности гидрирование фурфурола с преимущественным образованием ФС (селективность около 70%) осуществляют в газовой среде с применением CuCr-катализаторов при температуре 130–200°C и давлении 20–30 МПа [5]. Ввиду жестких условий процесса в газовой фазе аквафазный вариант проведения реакции с использованием воды в качестве дешевого и доступного растворителя более эксплуатационно и экономически предпочтителен [6, 7]. Важное направление исследований – поиск альтернативных катализаторов гидрирования фурфурола, которые не уступали бы промышленным аналогам по своим каталитическим характеристикам, но при этом не содержали бы в своем составе токсичные соединения хрома [8, 9].

Перспективными системами для селективного образования ФС путем гидрирования фурфурола являются Co-катализаторы. Монометаллические катализаторы, содержащие Co, закрепленный на различных типах носителей, позволяют получать ФС с селективностью до 96% при высокой степени превращения фурфурола. В качестве носителей используют оксидные [10] и углеродсодержащие материалы [11], в качестве растворителей – воду [12], этанол [13] или изопропанол [14]. Также к очевидным преимуществам предложенных каталитических систем относятся высокая активность, низкая стоимость и нетоксичность.

Известно, что реакция гидрирования фурфурола структурно чувствительная [15]. Следовательно, ее скорость и возможные направления превращения фурфурола зависят от размера частиц активного металла. Поэтому актуальным направлением является разработка катализаторов, структура которых обеспечивала бы доступность и равномерное распределения каталитически активного металла.

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – это неорганические материалы с общей формулой $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2][A_{x/n}]^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где M^{2+} и M^{3+} – двух- и трехвалентные ионы металла, A^{n-} – межслоевой анион [16]. Данные соединения широко используются в качестве катализаторов и предшественников катализаторов для различных реакций благодаря их уникальному строению, обеспечивающему равномерное распределение металлов на атомарном уровне [17–23]. После прокаливания СДГ формируется фаза смешанных оксидов, обладающих умеренными основными свойствами и развитой удельной поверхностью. Введение кобальта в состав СДГ на этапе его синтеза позволит не только упростить процедуру приготовления катализатора, исключив стадию закрепления активного металла на поверхности носителя, но и будет способствовать равномерно-

му распределению каталитически активного металла в исходном двойном гидроксиде [24, 25].

Традиционный способ получения СДГ – метод соосаждения [26]. Однако он обладает рядом существенных недостатков, к которым относятся длительность и необходимость утилизации большого количества щелочных вод, образующихся при промывании образцов.

Альтернативным способом синтеза СДГ является механохимический метод. Он основан на протекании твердофазной реакции между гидроксидами или солями металлов на поверхности мелющих тел, которые при столкновении получают большую энергию [27, 28]. Этот метод не требует растворителей и длительной обработки полученной суспензии. В большинстве случаев механохимический синтез предусматривает две стадии. На первой стадии осуществляют сухое измельчение гидроксидов или солей металлов в специальных устройствах – мельницах, или ручным способом в ступке. На второй стадии проводят старение образовавшейся смеси в воде, в результате чего происходит формирование слоистой структуры СДГ [29].

Несмотря на обширное количество данных об СДГ различного катионного состава, синтезированных механохимическим методом [30–44], в литературе встречается не так много работ, посвященных исследованию Со-содержащих СДГ, полученных этим способом. Так, были изучены некоторые свойства СоAl-СДГ, синтезированных из нитратов металлов в качестве исходных соединений для механохимического синтеза [34]. Работ по изучению свойств смешанных СоAl-оксидов, образованных из соответствующих СоAl-гидроксидов, приготовленных механохимическим методом, в реакции селективного гидрирования фурфурола в литературе не было обнаружено.

Целью настоящей работы было изучение влияния метода синтеза и соотношения металлов Со/Al на физико-химические свойства полученных гидроксидных фаз и соответствующих оксидов, процесс восстановления активного металла и каталитические свойства исследуемых систем в реакции аквафазного гидрирования фурфурола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

СоAl-гидроксиды готовили двумя методами: соосаждением и механохимическим способом. Для синтеза по методу соосаждения водный раствор, содержащий $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1 моль/л), постепенно приливали при перемешивании к раствору Na_2CO_3 (1 моль/л) при постоянном значении pH 9 и температуре 60°C [26]. После добавления всего раствора солей металлов полученную суспензию перемешивали в течение 1 ч в условиях синтеза, затем помещали в сушильный шкаф,

нагретый до 60°C , на 18 ч. Образовавшийся осадок промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод, фильтровали и сушили при 80°C в течение 16 ч.

Механохимический синтез СоAl-гидроксидов проводили в две стадии [29]. На первой стадии смесь сухих исходных реагентов $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Na_2CO_3 подвергали механической активации в стальных барабанах со стальными мелющими телами (шары диаметром 8 мм, ускорение шаров – 1000 м/с^2 , отношении массы реагентов к массе мелющих тел 1 : 20, время активации – 30 мин) в высокоэнергетической шаровой центробежной мельнице планетарного типа АГО-2 (“НОВИЦ”, Россия). На второй стадии осуществляли старение образцов, полученных после механической активации, в избытке дистиллированной воды при постоянном перемешивании и температуре 60°C в течение 2 ч. Далее образцы фильтровали и сушили сначала на воздухе 12 ч, а затем в сушильном шкафу 2 ч при 120°C . Для формирования смешанных оксидов соответствующие Со-содержащие гидроксиды прокаливали при 550°C . Для некоторых исследований, а также для проведения каталитической реакции прокаленные образцы были восстановлены в токе водорода. Свежеприготовленные образцы обозначены как СоAl(X)-с и СоAl(X)-м, прокаленные – как СоAlO_x(X)-с и СоAlO_x(X)-м, прокаленные и восстановленные – как СоAlO_x(X)-с-Y и СоAlO_x(X)-м-Y, где с – соосаждение, м – механохимический метод, X = мольное отношение Со/Al, Y – температура восстановления.

Исследование катализаторов

Структурные свойства синтезированных СоAl-образцов изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Исследования проводили на дифрактометре D8 Advance (“Bruker AXS”, Германия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов дифракции 2θ от 5° до 80° . Шаг сканирования составлял 0.05° , время интегрирования сигнала – 3 с/точке. Фазовый состав образцов определяли с использованием Международной дифракционной базы данных ICDD PDF-2.

Текстурные свойства СоAl-гидроксидов изучали после их предварительного прокаливания при 550°C . Изотермы адсорбции–десорбции азота при 77.4 К получали с помощью статического объемного прибора ASAP 2020 (“Micromeritics”, США). Диапазон равновесных относительных давлений P/P_0 составлял от 10^{-3} до 0.996. Удельную поверхность по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$) рассчитывали из изотермы адсорбции при равновесном относительном значении паров азота $P/P_0 = 0.05–0.25$. При расчете удельной поверхности позиция молекулярного азота в заполненном монослое была

принята равной 0.162 nm^2 . Значения адсорбционного (суммарного) объема пор ($V_{\text{адс}}$) определяли из количества адсорбированного азота при $P/P_0 = 0.99$ в предположении, что плотность адсорбата равна плотности нормальной жидкости и составляет $0.02887 \text{ моль/см}^3$. Средний диаметр пор оценивали по формуле $D = 4V_{\text{адс}}/S_{\text{БЭТ}}$. Дифференциальные характеристики кривых распределения пор по размерам получали с применением метода Барретта, Джайнера и Халенды (ВЖ) из десорбционной ветви изотермы. Расчет проводили в рамках цилиндрической модели несвязанных пор.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) осуществляли с использованием хемосорбционного анализатора AutoChem II 2920 ("Micromeritics", США), снабженного детектором по теплопроводности. Навеску предварительно прокаленного при 550°C образца нагревали в токе $5\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ ($25 \text{ см}^3/\text{мин}$) со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ с записью профиля расхода водорода.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали на электронном микроскопе JEM-2100 ("JEOL", Япония), имеющим разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм , с ускоряющим напряжением 200 кВ , оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 ("Oxford Instruments", Великобритания). Анализ и компьютерную обработку электронно-микроскопических изображений выполняли с использованием программы Digital Micrograph "Gatan", а также методики быстрого Фурье преобразования Fast Fourier Transform (FFT).

Каталитические исследования

Свойства полученных в работе катализаторов были изучены в реакции гидрирования фурфурола. Перед реакцией образцы сначала прокаливали при 550°C , а затем восстанавливали в потоке водорода при 800°C в случае образцов с соотношением $\text{Co}/\text{Al} = 2$ и при 550°C в случае образцов с соотношением $\text{Co}/\text{Al} = 4$.

В стальной автоклав емкостью 180 мл помещали навеску образца (500 мг) и дистиллированную воду (40 мл). Далее проводили дополнительное восстановление катализатора водородом для удаления компонентов воздуха из его порового пространства в автоклаве ($T = 90^\circ\text{C}$, давление $\text{H}_2 = 2.0 \text{ МПа}$, перемешивание — 1300 об./мин , время — 30 мин). Реакционную смесь нагревали до заданной температуры путем циркуляции нагретой воды через внешнюю "рубашку" автоклава.

После процедуры восстановления катализатора в автоклав помещали 5.0 мл фурфурола и 60 мл дистиллированной воды. Реакцию гидрирования фурфурола осуществляли при температуре 90°C ,

давлении водорода 2.0 МПа и перемешивании со скоростью 1300 об./мин .

За ходом реакции следили путем измерения количества израсходованного водорода с помощью массового расходомера EL-FLOW Select ("Bronkhorst High-Tech", Нидерланды). Реакцию проводили в течение 60 мин , после чего реакционную смесь отделяли от катализатора фильтрованием. Количественное определение продуктов реакции в фильтрате выполняли методом газовой хроматографии на приборе GX-1000 ("Хромос", Россия) с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке DB-1 ($100 \text{ м} \times 0.50 \text{ мм}$).

Конверсия фурфурола X (%) и селективности образования продуктов S_i (%) были рассчитаны по следующим формулам:

$$X = \frac{C}{C_0} \times 100\%,$$

где C_0 и C — концентрация фурфурола в реакционной смеси в начальный и текущий моменты времени соответственно (мас. %);

$$S_i = \frac{C_i}{X} \times 100\%,$$

где C_i — содержание i -го продукта в реакционной смеси (мас. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование изменений физико-химических свойств систем на основе CoAl-гидроксидов, происходящих в процессе приготовления катализаторов

Процесс получения катализаторов на основе CoAl-гидроксидов для реакции селективного гидрирования фурфурола включал несколько этапов. На первом этапе с использованием двух разных методов (соосаждение и механохимический синтез) были синтезированы CoAl-гидроксиды с соотношением металлов $\text{Co}/\text{Al} = 2$ и 4 . Затем полученные гидроксиды прокаливали при 550°C [45], а образовавшиеся в результате этого процесса оксиды восстанавливали в токе водорода при повышенной температуре. На рис. 1 приведены дифрактограммы, отражающие фазовые превращения CoAl-катализаторов на всех этапах их приготовления. Поскольку для проведения механической активации применяли футеровку стальных шаров (предварительное осуществление механической активации смеси, состав которой аналогичен составу синтезируемых образцов, без очистки поверхности шаров перед последующими синтезами), в образцах присутствует железо, которое обычно намалывается в процессе синтеза, однако его содержание не превышает 0.0077 мас. \% .

Согласно представленным данным РФА (рис. 1а и 1в) фазовый состав образцов CoAl(2)-с

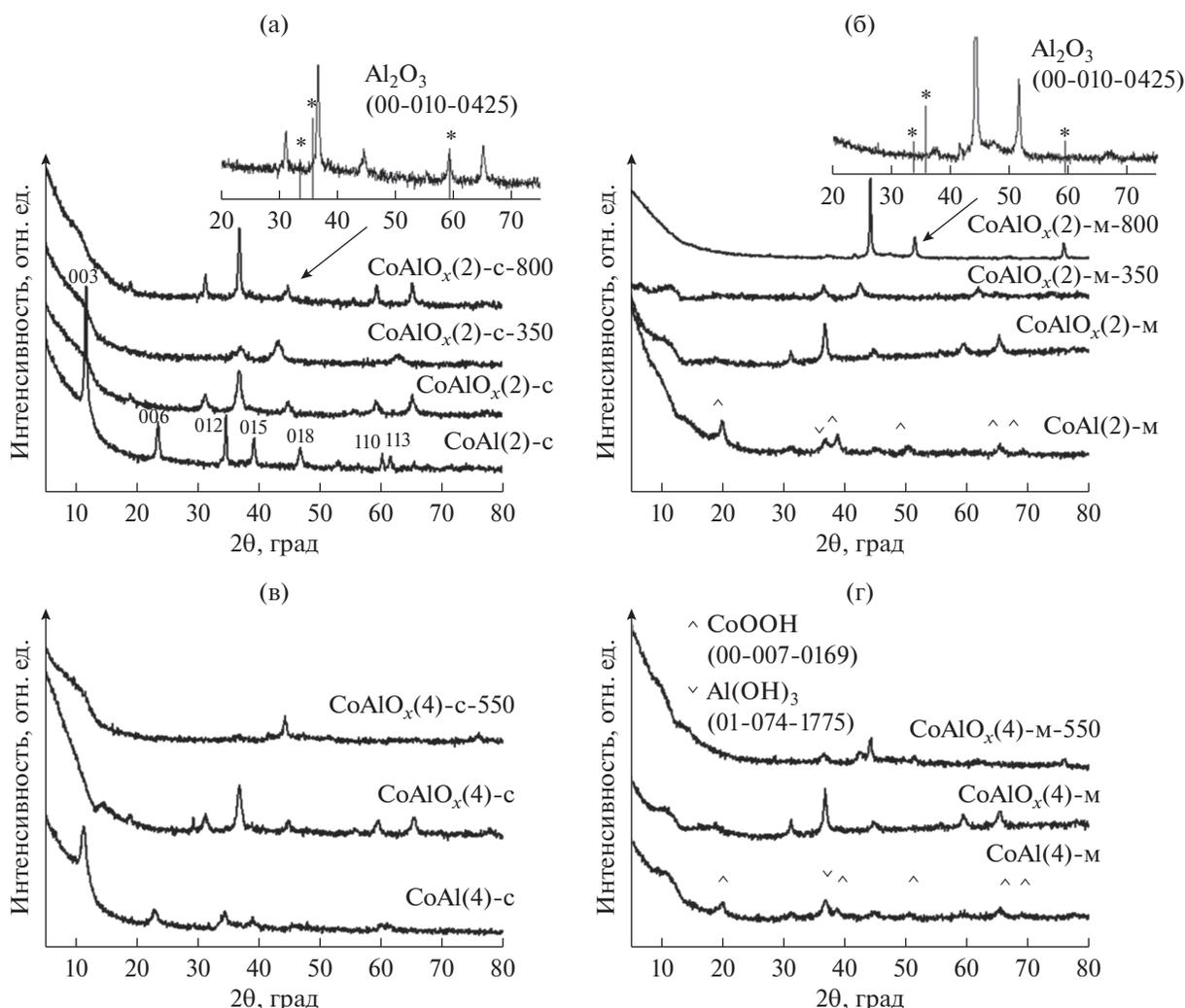


Рис. 1. Дифрактограммы CoAl-систем, полученных соосаждением (а, в) и механохимическим методом (б, г). Свежеприготовленные образцы обозначены как CoAl(X)-с и CoAl(X)-м, прокаленные – как CoAlO_x(X)-с и CoAlO_x(X)-м, прокаленные и восстановленные – как CoAlO_x(X)-с-Y и CoAlO_x(X)-м-Y, где с – соосаждение, м – механохимический метод, X = мольное отношение Co/Al, Y – температура восстановления.

и CoAl(4)-с, полученных соосаждением, соответствует структуре СДГ с характерным набором рефлексов в области малых (003 и 006), средних (012, 015 и 018) и высоких (110 и 113) значений углов 2θ . При использовании механохимического метода для синтеза образцов аналогичного химического состава образования слоистой структуры не наблюдалось. Фазовый состав образцов CoAl(2)-м и CoAl(4)-м (рис. 1б и 1г) представлен смесью исходных соединений CoOOH и Al(OH)₃.

При прокаливании СДГ протекают процессы удаления адсорбированной и межслоевой воды, а также межслоевых анионов, после чего происходит разрушение слоистой структуры и образование смешанной оксидной фазы [16]. Обнаружено, что при разном фазовом составе исходных CoAl-гидроксидов, полученных соосаждением и механохимическим методом, фазовый состав со-

единений, образующихся после их прокалывания, идентичен. Параметры решетки a для полученных оксидных систем составили 8.085 Å для CoAlO_x(2)-с и 8.081 Å для CoAlO_x(4)-с, что близко к параметру решетки Co₃O₄ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $a = 8.0837$ Å (ICDD PDF-2 00-042-1467)). Отдельных пиков, соответствующих фазам оксида алюминия, не наблюдалось, что может быть связано с высокой дисперсностью этих фаз. Оксиды CoAlO_x(2)-м и CoAlO_x(4)-м, полученные механохимическим методом, имели одинаковый параметр решетки a , равный 8.082 Å. Это указывает на то, что при разном соотношении Co/Al в исходных гидроксидов после прокалывания образуется оксид одного и того же состава. Возможно, избыток алюминия находится в виде высокодисперсной оксидной фазы. Фазовый состав исследуемых систем приведен в табл. 1.

Таблица 1. Фазовый состав CoAl-систем, полученных соосаждением и механохимическим методом: свеже-синтезированных, после прокаливании при 550°C и восстановления при разных температурах*

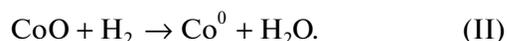
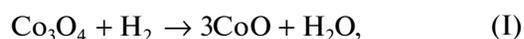
Образец	Фазы, присутствующие в составе образцов
CoAl(2)-с	СДГ
CoAl(4)-с	
CoAl(2)-м	CoOОН; Al(OH) ₃
CoAl(4)-м	
CoAlO _x (2)-с	Нестехиометрическая CoAl-шпинель, близкая к структуре Co ₃ O ₄
CoAlO _x (4)-с	
CoAlO _x (2)-м	
CoAlO _x (4)-м	CoO
CoAlO _x (2)-с-350	
CoAlO _x (2)-м-350	α-Co; γ-Al ₂ O ₃
CoAlO _x (2)-с-800	
CoAlO _x (2)-м-800	α-Co; β-Co; CoO
CoAlO _x (4)-с-550	
CoAlO _x (4)-м-550	

*Свежеприготовленные образцы обозначены как CoAl(X)-с и CoAl(X)-м, прокаленные – как CoAlO_x(X)-с и CoAlO_x(X)-м, прокаленные и восстановленные – как CoAlO_x(X)-с-Y и CoAlO_x(X)-м-Y, где с – соосаждение, м – механохимический метод, X – мольное отношение Co/Al, Y – температура восстановления.

Известно, что активными центрами Co-содержащих катализаторов гидрирования являются частицы металлического Co [46, 47]. Поэтому важной задачей было исследование процессов, про-

текающих при восстановлении кобальта из CoAl-оксидов, образовавшихся в результате прокаливании соответствующих гидроксидов.

Согласно полученным данным ТПВ, на профилях смешанных оксидов CoAlO_x(2)-с, CoAlO_x(2)-м и CoAlO_x(4)-м присутствуют два пика восстановления Co: малоинтенсивный широкий пик в области низких температур (до 400°C) и интенсивный пик в области высоких температур (600–700°C). На профиле же образца CoAlO_x(4)-с наблюдались три пика восстановления кобальта при температурах 310, 384 и 505°C (рис. 2). С увеличением соотношения Co/Al количество поглощенного водорода закономерно возрастало (табл. 2) и, согласно расчетам, соответствовало полному восстановлению входящего в состав Co. Сложный характер восстановления Co может быть объяснен с двух позиций: исходя из фазового состава оксидных систем и размера оксидных частиц, образующихся после прокаливании исходных гидроксидов. Согласно результатам РФА до восстановления фазовый состав всех систем представлен фазой оксида, близкой к структуре Co₃O₄ с параметрами решетки 8.085 Å для CoAlO_x(2)-с, 8.081 Å для CoAlO_x(4)-с и 8.082 Å для образцов CoAlO_x(2)-м и CoAlO_x(4)-м, отличающимися от параметра *a* чистого оксида кобальта, что говорит о возможном образовании нестехиометрической CoAl-шпинели. Согласно литературным данным при прокаливании CoAl-гидроксидов возможно формирование CoO, Co₃O₄, CoAl₂O₄, Co²⁺Co³⁺AlO₄ и различных нестехиометрических CoAl-шпинелей [48]. Поэтому, вероятно, широкий пик восстановления при низкотемпературной области 300–400°C (рис. 2) связан с восстановлением Co из Co₃O₄ и последующим восстановлением CoO до Co [48].



Пик на профилях ТПВ при более высокой температуре обусловлен процессами, происходящими при восстановлении кобальта из состава CoAl-шпинели. Восстановление металлов в таких шпинелях имеет сложный характер и происходит при достаточно высоких температурах. Интенсивность данного пика может указывать на высокую дисперсность образовавшихся оксидных частиц [49]. Смещение максимумов пиков поглощения водорода в более высокотемпературную область для CoAlO_x(4)-м свидетельствует о повышении термической стабильности систем с увеличением содержания Co в их составе.

Для более детального понимания процессов, происходящих в низко- и высокотемпературных областях при восстановлении CoAl-оксидов, был изучен фазовый состав образцов с соотношением

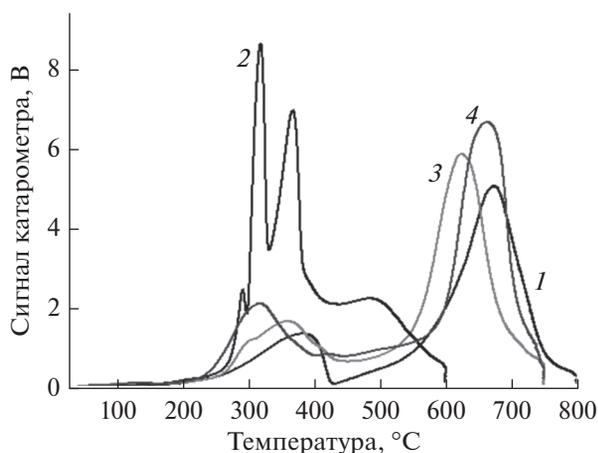


Рис. 2. Профили ТПВ образцов: 1 – CoAlO_x(2)-с; 2 – CoAlO_x(4)-с; 3 – CoAlO_x(2)-м; 4 – CoAlO_x(4)-м.

Co/Al = 2, восстановленных при 350 и 800°C, и образцов с соотношением Co/Al = 4, восстановленных при 550°C. Для CoAlO_x(2)-с и CoAlO_x(2)-м после восстановления при 350°C фазовый состав представлен только фазой CoO (ICDD PDF-2 01-071-4749) с тетрагональной решеткой (рис. 1а, б). Это указывает на полное протекание реакции (I). После восстановления при 800°C фазовый состав этих образцов идентичен и соответствует α-Co (ICDD PDF-2 01-089-4307) с кубической решеткой. Также были обнаружены слабоинтенсивные рефлексы, близкие к структуре γ-Al₂O₃ (ICDD PDF-2 00-010-0425) с кубической решеткой. Причиной изменения положения рефлексов γ-Al₂O₃ может быть взаимодействие Al и Co и образование смешаннооксидной шпинели (рис. 1а, б). Для образцов с большим соотношением Co/Al = 4 после восстановления при 550°C фазовый состав также идентичен и представлен α-Co. При этом на рентгенограммах этих образцов обнаружены слабоинтенсивные рефлексы β-Co (ICDD PDF-2 01-089-4308) с гексагональной решеткой и незначительное количество фазы CoO (рис. 1в, г).

Так как в реакции жидкофазного гидрирования фурфурола используются предварительно прокаленные и восстановленные катализаторы, то представляло интерес изучить влияние стадии восстановления на удельную площадь поверхности и характеристики пористой структуры катализаторов (удельный адсорбционный объем и диаметр пор, распределение пор по размерам).

Текстурные характеристики катализаторов на основе CoAl-гидроксидов, полученных разными способами, были исследованы как после их предварительного прокаливания при 550°C, так и после восстановления в токе водорода. Для образцов с соотношением Co/Al = 2 температура восстановления составила 800°C, а для катализаторов с соотношением Co/Al = 4 – 550°C. Выбранные температуры для восстановительной обработки, согласно результатам ТПВ, обеспечивали полное восстановление Co из состава систем. Полученные данные приведены в табл. 3 и на рис. 3.

При одинаковом соотношении Co/Al катализатор CoAlO_x(2)-с характеризовался меньшей удельной поверхностью (87 м²/г), но значительным удельным адсорбционным объемом пор (0.658 см³/г) по сравнению с образцом CoAlO_x(2)-м, приготовленным механохимическим методом. Имея более развитую удельную поверхность, оксид CoAlO_x(2)-м обладал почти в три раза меньшим адсорбционным объемом пор. Увеличение содержания кобальта в образцах привело к снижению как удельной площади поверхности, так и адсорбционного объема пор вне зависимости от метода синтеза. Для образца CoAlO_x(4)-с, полученного соосаждением, отмечено снижение $V_{\text{адс}}$

Таблица 2. Данные о температурном восстановлении CoAlO_x-систем, полученных путем прокаливания соответствующих гидроксидов, синтезированных соосаждением (с) и механохимическим методом (м)

Образец	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Количество поглощенного H ₂ , ммоль/г
CoAlO _x (2)-с	349*	10.9
	399	
	680	
CoAlO _x (4)-с	310	14.1
	384	
	505	
CoAlO _x (2)-м	295*	12.5
	356	
	628	
CoAlO _x (4)-м	320	13.6
	667	

* Значения максимумов получены при деконволюции профилей ТПВ.

Таблица 3. Текстурные характеристики CoAlO_x-образцов, полученных после прокаливания соответствующих гидроксидов, синтезированных соосаждением (с) и механохимическим методом (м), при 550°C и восстановления соответствующих смешанных оксидов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{адс}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D^*, \text{нм}$
CoAlO _x (2)-с	87	0.658	31.8
CoAlO _x (2)-с-800	62	0.668	50.5
CoAlO _x (2)-м	113	0.223	6.3
CoAlO _x (2)-м-800	55	0.242	16.4
CoAlO _x (4)-с	35	0.202	30.5
CoAlO _x (4)-с-550	5	0.013	56.5
CoAlO _x (4)-м	78	0.158	6.4
CoAlO _x (4)-м-550	62	0.214	12.2

* Значение соответствует максимуму на КРПР.

более чем в 3 раза, а для CoAlO_x(4)-м сокращение $V_{\text{адс}}$ происходило в меньшей степени – в 1.5 раза.

Согласно кривым распределения пор по размерам (КРПР), распределение пор по размерам и их средний диаметр принципиально менялись в зависимости от метода синтеза (рис. 3). Так, при использовании соосаждения образцы после прокаливания представляли собой мезопористые материалы с диаметром пор преимущественно в области 10–50 нм, вклад которых в общий удельный объем пор не превышал 96% для CoAlO_x(2)-с и 80% для CoAlO_x(4)-с. Образец CoAlO_x(4)-с, в состав которого входит большее количество Co, содержал

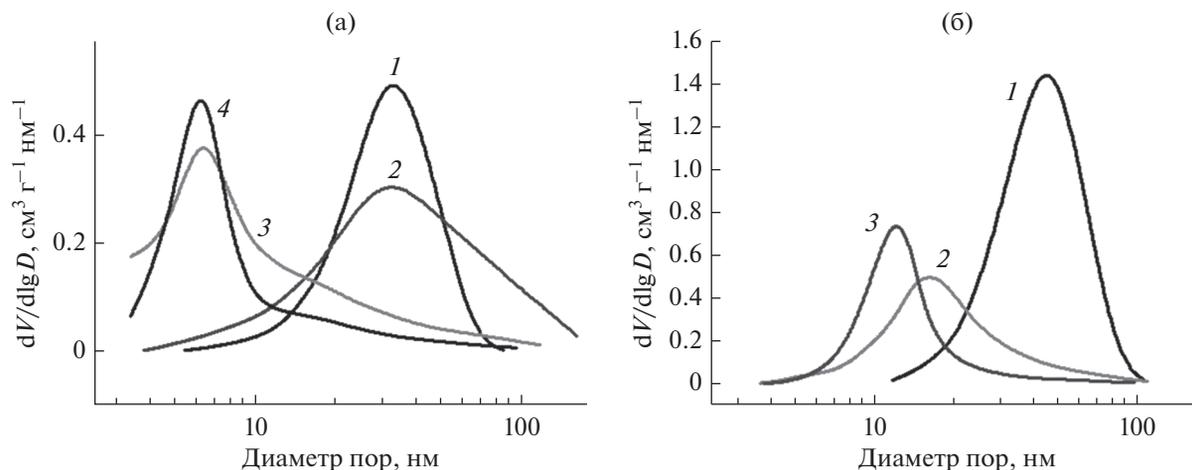


Рис. 3. Кривые распределения пор по размерам. а – Образцы после стадии прокалывания при 550°C: 1 – $\text{CoAlO}_x(2)\text{-c}$ (интенсивность уменьшена в 3 раза), 2 – $\text{CoAlO}_x(4)\text{-c}$, 3 – $\text{CoAlO}_x(2)\text{-m}$, 4 – $\text{CoAlO}_x(4)\text{-m}$. б – Образцы после восстановления: 1 – $\text{CoAlO}_x(2)\text{-c-800}$, 2 – $\text{CoAlO}_x(2)\text{-m-800}$, 3 – $\text{CoAlO}_x(4)\text{-m-550}$.

макропоры с размерами в области 50–80 нм, что свидетельствует о его более неоднородной пористой структуре. Механохимический метод, напротив, позволил получить образцы с узким распределением пор в области 3–30 нм. Для $\text{CoAlO}_x(2)\text{-m}$ вклад мелких мезопор диаметром до 10 нм (с максимумом на кривой распределения 6.3 нм) в удельный объем пор составил до 65%. При увеличении соотношения Co/Al этот показатель вырос до 80%. Следует отметить, что для образцов, приготовленных механохимическим методом, область крупных мезопор (более 30 нм) на КРПР, наблюдаемая для образцов, синтезированных соосаждением, практически отсутствует.

После процессов восстановления CoAl -оксидов в водороде уменьшалась удельная площадь поверхности, что, вероятно, обусловлено образованием частиц Co^0 , отложением их в порах и, вследствие этого, частичной блокировкой пор. Наибольшее снижение значения $S_{\text{БЭТ}}$ отмечено для $\text{CoAlO}_x(4)\text{-c-550}$ (в 7 раз) и $\text{CoAlO}_x(2)\text{-m-800}$ (в 2 раза). КРПР для образцов, подвергшихся восстановлению, независимо от способа получения сохраняли мономодальный характер, но максимумы смещались в сторону более крупных пор (рис. 3б, табл. 3). Из представленных данных следует, что для CoAl -образцов, приготовленных механохимическим методом, после восстановления преобладающим становится вклад мезопор диаметром 10–30 нм (до 67–75%), а для $\text{CoAlO}_x(2)\text{-c-800}$ происходило перераспределение пор в сторону увеличения доли крупных мезопор и макропор диаметром 40–80 нм (до 65%). Образец $\text{CoAlO}_x(4)\text{-c-550}$, синтезированный соосаждением, после стадии восстановления становился практически непористым.

Суммируя полученные данные, можно заключить, что пористую структуру систем на основе CoAl -гидроксидов можно регулировать в широких интервалах путем использования разных методов синтеза, варьирования соотношения Co/Al , а также проведения стадии восстановления.

Изучение каталитических свойств систем на основе CoAl -гидроксидов в реакции аквафазного гидрирования фурфурола

Свойства катализаторов CoAlO_x после предварительного прокалывания при 550°C и восстановления в токе водорода были исследованы в реакции аквафазного гидрирования фурфурола. Температуры восстановления были выбраны на основании данных ТПВ и составляли 800°C для образцов с соотношением $\text{Co/Al} = 2$ и 550°C для образцов с соотношением $\text{Co/Al} = 4$.

Обнаружена высокая активность катализаторов $\text{CoAlO}_x(2)\text{-m-800}$ и $\text{CoAlO}_x(4)\text{-m-550}$, полученных механохимическим методом (табл. 4), в реакции гидрирования фурфурола. Конверсия фурфурола для этих систем была 93 и 97% соответственно. В присутствии образцов $\text{CoAlO}_x(4)\text{-c-550}$ и $\text{CoAlO}_x(2)\text{-c-800}$ конверсия фурфурола не превышала 70 и 45% соответственно.

Отличительной чертой всех исследованных каталитических систем была исключительно высокая селективность образования фурфурилового спирта (более 99%), которая не зависела ни от соотношения металлов Co/Al в составе катализатора, ни от метода синтеза катализатора (табл. 4).

Для объяснения существенной разницы между активностью CoAl -катализаторов, приготовленных разными методами, образцы с соотношением $\text{Co/Al} = 4$ (после соответствующих стадий про-

Таблица 4. Каталитические характеристики CoAlO_x -систем, полученных после стадий прокаливания гидроксидов, синтезированных соосаждением (с) и механохимическим методом (м), при 550°C и восстановления соответствующих смешанных оксидов

Образец	Конверсия фурфурола X, %	Селективность S, %	
		ФС	ТГФС
$\text{CoAlO}_x(2)\text{-с-800}$	45	>99	—
$\text{CoAlO}_x(2)\text{-м-800}$	93	>99	—
$\text{CoAlO}_x(4)\text{-с-550}$	70	99	1
$\text{CoAlO}_x(4)\text{-м-550}$	97	>99	—

Примечание. ФС-фурфуриловый спирт, ТГФС-тетрагидрофурфуриловый спирт. Прочерки в таблице означают, что данный продукт не был обнаружен в составе смеси после реакции.

каливания и восстановления), проявившие наиболее высокую активность, были изучены методом ПЭМ (рис. 4).

При анализе микрофотографий образца $\text{CoAlO}_x(4)\text{-с-550}$, полученного методом соосаждения, обнаружено, что частицы катализатора имели структуру типа “ядро–оболочка”. При энергодисперсионном рентгеновском анализе элементного состава данной структуры установлено, что “ядро” по химическому составу соответствует атомам Co. Вычисление межплоскостных расстояний кристаллических решеток проводили, анализируя графики профилей радиальной интенсивности контраста, полученных после обработки снимков FFT изображений образца. Так, межплоскостные

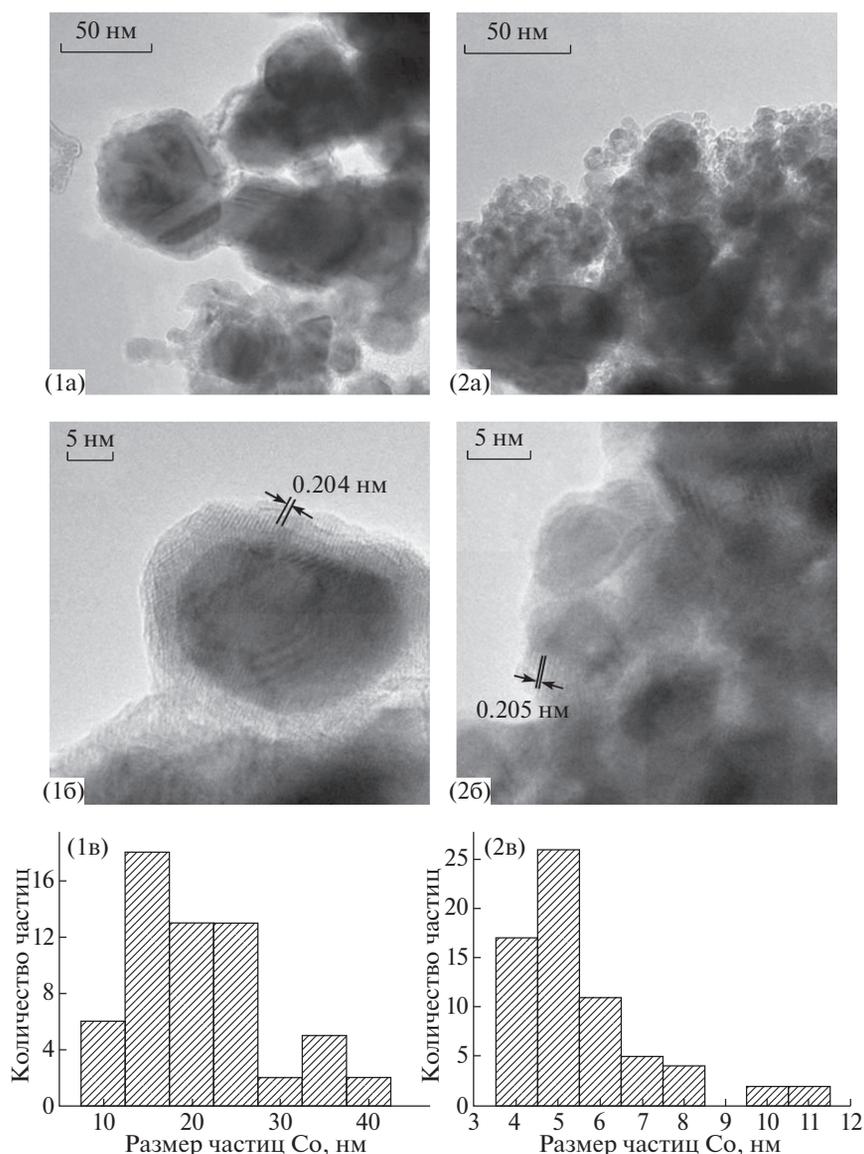


Рис. 4. ПЭМ-изображения (1а, б, 2а, б) и распределение частиц по размерам (1в, 2в) для образцов $\text{CoAlO}_x(4)\text{-с-550}$ (1а–в) и $\text{CoAlO}_x(4)\text{-м-550}$ (2а–в).

расстояния, рассчитанные в кристаллической решетке “ядер”, составили 0.204 нм, что характерно для металлического Co (PDF № 01-12-59). “Оболочка”, согласно данным энергодисперсионного рентгеновского анализа, содержала как атомы Co, так и атомы Al. При этом средний диаметр ядер был равен 25.3 нм, средний размер оболочки – 3.5 нм. Таким образом, можно заключить, что частицы металлического Co в составе катализатора $\text{CoAlO}_x(4)\text{-с-550}$, приготовленного соосаждением, окружены оболочкой из CoAl-шпинели.

Структура металлических частиц, обнаруженных в катализаторе аналогичного состава, но синтезированного механохимическим методом, значительно отличается от структуры частиц в образце, полученном соосаждением. Для $\text{CoAlO}_x(4)\text{-м-550}$ наблюдалось наличие конгломератов монокристаллических наночастиц металлического Co, средний размер которых составил 6.2 нм. Из анализа снимков FFT установлено, что в кристаллической решетке этих наночастиц межплоскостные расстояния составляют 0.205 нм, что соответствует Co (PDF № 01-12-59), и 0.274 и 0.234 нм, что характерно для CoO (PDF № 02-07-70). Полученные результаты согласуются с данными РФА (рис. 1в, г).

Таким образом, согласно результатам ПЭМ частицы металлического кобальта в составе катализатора $\text{CoAlO}_x(4)\text{-с-550}$ окружены фазой CoAl-шпинели, и, видимо, труднодоступны для реагентов. Частицы кобальта в образце аналогичного состава, приготовленного механохимическим методом, более доступны и, к тому же, равномерно распределены по поверхности. Вероятно, это и объясняет большую активность катализаторов, синтезированных механохимическим методом, в реакции селективного гидрирования фурфурола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с использованием двух способов – соосаждения и механохимического метода – были получены системы на основе CoAl-гидроксидов с разным соотношением Co/Al. Показано, что метод синтеза оказывает ключевое влияние на свойства приготовленных материалов. Были выявлены следующие закономерности.

1. Фазовый состав образцов, полученных соосаждением, представлен только фазой СДГ, а образцов, синтезированных механохимическим способом – смесью фаз исходных соединений CoOON и Al(OH)_3 . После прокаливания образцов при 550°C их фазовый состав становится идентичным и соответствует фазе оксида, близкой к структуре Co_3O_4 .

2. Фазовый состав всех образцов после стадии восстановления представлен фазами $\alpha\text{-Co}$ с небольшим количеством $\beta\text{-Co}$ и CoO для систем,

восстановленных при 550°C. На дифрактограммах образцов, восстановленных при 800°C, наблюдаются фазы $\alpha\text{-Co}$ и слабоинтенсивные рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3. Образцы, полученные механохимическим методом, обладают большей удельной поверхностью и более узким распределением пор по размерам по сравнению с образцами аналогичного состава, приготовленными соосаждением. Стадия восстановления приводит к уменьшению удельной поверхности всех образцов вне зависимости от их состава и способа синтеза.

4. Катализаторы, полученные на основе CoAl-гидроксидов, демонстрируют высокую активность в реакции гидрирования фурфурола, зависящую от состава и способа синтеза предшественника катализатора. С увеличением соотношения Co/Al конверсия фурфурола возрастает. Кроме того, образцы, приготовленные механохимическим методом, активнее по сравнению с катализаторами аналогичного состава, полученными соосаждением. Согласно данным ПЭМ, это может быть обусловлено большей доступностью и равномерностью распределения активных центров в катализаторах, синтезированных механохимическим способом. Для всех изученных образцов наблюдается высокая (>99%) селективность образования фурфурилового спирта. Для $\text{CoAlO}_x(4)\text{-м-550}$ каталитические характеристики были наилучшими: степень превращения фурфурола составила 97%, а селективность образования фурфурилового спирта – более 99%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность И.В. Муромцеву за исследование образцов методом РФА, а также О.Б. Бельской за ценные комментарии к материалу. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” и Омского центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ekpeni L.E.N., Benyounis K.Y., Nkem-Ekpeni F., Stokes J., Olabi A.G.* // Energy Procedia. 2014. V. 61. P. 1740.

2. *Bozell J.J., Petersen G.R.* // *Green Chem.* 2010. V. 12. № 4. P. 539.
3. *Yan K., Wu G., Lafleur T., Jarvis C.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 38. P. 663.
4. *Mishra D.K., Kumar S., Shukla R.S.* // *Biomass, Biofuels, Biochemicals.* 2020. P. 323.
5. *Bremner J.G.M., Keays R.K.F.* // *J. Chem. Soc.* 1947. P. 1068.
6. *Fulajtárova K., Soták T., Hronec M., Vávra I., Dobročka E., Omastová M.* // *Appl. Catal. A.* 2015. V. 502. P. 78.
7. *Mironenko R.M., Belskaya O.B., Talsi V.P., Likhobolov V.A.* // *J. Catal.* 2020. V. 389. P. 721.
8. *Taylor M.J., Durndell L.J., Isaacs M.A., Parlett C.M.A., Wilson K., Lee A.F., Kyriakou G.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2016. V. 180. P. 580.
9. *Bhogeswararao S., Srinivas D.* // *J. Catal.* 2015. V. 327. P. 65.
10. *Audemar M., Ciotonea C., De Oliveira Vigier K., Royer S., Ungureanu A., Dragoi B., Dumitriu E., Jérôme F.* // *ChemSusChem.* 2015. V. 8. № 11. P. 1885.
11. *Jiang P., Li X., Gao W., Wang X., Tang Y., Lan K., Wang B., Li R.* // *Catal. Commun.* 2018. V. 111. P. 6.
12. *Gong W., Chen C., Zhang H., Wang G., Zhao H.* // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. № 21. P. 5506.
13. *Chen X., Li H., Luo H., Qiao M.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 233. P. 13.
14. *Srivastava S., Mohanty P., Parikh J.K., Dalai A.K., Amritphale S.S., Khare A.K.* // *Chin. J. Catal.* 2015. V. 36. № 7. P. 933.
15. *Mironenko R.M., Likhobolov V.A., Belskaya O.B.* // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91. № 1. RCR5017.
16. *Mascolo G., Mascolo M.C.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. V. 214. P. 246.
17. *Sulmonetti T.P., Pang S.H., Claire M.T., Lee S., Cullen D.A., Agrawal P.K., Jones C.W.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 517. P. 187.
18. *Bertolini G.R., Jiménez-Gómez C.P., Cecilia J.A., Maireles-Torres P.* // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 5. P. 486.
19. *Wu J., Gao G., Li J., Sun P., Long X., Li F.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2017. V. 203. P. 227.
20. *Wang T., Hu A., Wang H., Xia Y.* // *J. Chin. Chem. Soc.* 2019. V. 66. № 12. P. 1610.
21. *Shao Y., Wang J., Sun K., Gao G., Li C., Zhang L., Zhang S., Xu L., Hu G., Hu X.* // *Renew. Energy.* 2021. V. 170. P. 1114.
22. *Rudolf C., Dragoi B., Ungureanu A., Chiriac A., Royer S., Nastro A., Dumitriu E.* // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. № 1. P. 179.
23. *Biabani-Ravandi A., Rezaei M., Fattah Z.* // *Proc. Saf. Environ. Prot.* 2013. V. 91. № 6. P. 489.
24. *Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Василевич А.В., Леонтьева Н.Н., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А.* // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 4. С. 506. (*Stepanova L.N., Belskaya O.B., Vasilevich A.V., Leont'eva N.N., Baklanova O.N., Likhobolov V.A.* // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. № 4. P. 521.)
25. *Lee S.-B., Ko E.-H., Park J.Y., Oh J.-M.* // *Nanomater.* 2021. V. 11. № 5. P. 1153.
26. *Bukhtiyarova M.V.* // *J. Solid State Chem.* 2018. V. 269. P. 494.
27. *Tongamp W., Zhang Q., Saito F.* // *Powder Technol.* 2008. V. 185. № 1. P. 43.
28. *Khusnutdinov V.P., Isupov V.P.* // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. № 3. P. 263.
29. *Stepanova L.N., Kobzar E.O., Leont'eva N.N., Gulyaeva T.I., Vasilevich A.V., Babenko A.V., Serkova A.N., Salanov A.N., Belskaya O.B.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 890. P. 161902.
30. *Wang B., Qu J., Li X., He X., Zhang Q.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 9. P. 2882.
31. *Zhang X., Li S.* // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 274. P. 158.
32. *Zhu J., Zeng B., Mo L., Jin F., Deng M., Zhang Q.* // *Appl. Clay Sci.* 2021. V. 206. P. 106070.
33. *Ay A.N., Zümreoglu-Karan B., Mafra L.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. V. 635. № 9. P. 1470.
34. *Teodorescu F., Slabu A.I., Pavel O.D., Zăvoianu R.* // *Catal. Commun.* 2019. V. 133. P. 105829.
35. *Kobzar E.O., Stepanova L.N., Leont'eva N.N., Belskaya O.B.* // *AIP Conf. Proc.* 2020. V. 2310. 030010.
36. *Ferencz Z., Kukovecz Á., Kónya Z., Sipos P., Pálincó I.* // *Appl. Clay Sci.* 2015. V. 112. P. 94.
37. *Ferencz Z., Szabados M., Ádok-Sipiczki M., Kukovecz Á., Kónya Z., Sipos P., Pálincó I.* // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. № 24. P. 8478.
38. *Qu J., He X., Chen M., Huang P., Zhang Q., Liu X.* // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 250. P. 1.
39. *Qu J., He X., Li X., Ai Z., Li Y., Zhang Q., Liu X.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 50. P. 31466.
40. *Ferencz Z., Szabados M., Varga G., Csendes Z., Kukovecz Á., Kónya Z., Carlson S., Sipos P., Pálincó I.* // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 233. P. 236.
41. *Qu J., He X., Chen M., Hu H., Zhang Q., Liu X.* // *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 191. P. 173.
42. *Qu J., He X., Wang B., Zhong L., Wan L., Li X., Song S., Zhang Q.* // *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 120. P. 24.
43. *Stepanova L.N., Belskaya O.B., Vasilevich A.V., Gulyaeva T.I., Leont'eva N.N., Serkova A.N., Salanov A.N., Likhobolov V.A.* // *Catal. Today.* 2019. V. 357. P. 638.
44. *Stepanova L.N., Belskaya O.B., Baklanova O.N., Vasilevich A.V., Likhobolov V.A.* // *Procedia Eng.* 2016. V. 152. P. 672.
45. *Stepanova L.N., Mironenko R.M., Kobzar E.O., Leont'eva N.N., Gulyaeva T.I., Vasilevich A.V., Serkova A.N., Salanov A.N., Lavrenov A.V.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022. V. 3. № 4. P. 400.
46. *Wang Y., Miao Y., Li S., Gao L., Xiao G.* // *Mol. Catal.* 2017. V. 436. P. 128.
47. *Chen X., Li H., Luo H., Qiao M.* // *Appl. Catal. A.* 2002. V. 233. № 1. P. 13.
48. *Arnoldy P., Moulijn J.A.* // *J. Catal.* 1985. V. 93. № 1. P. 38.
49. *Ribet S., Tichit D., Coq B., Ducourant B., Morato F.* // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 142. № 2. P. 382.

Effect of the Composition and Synthesis Procedure of the Catalysts Based on the CoAl-Hydroxides on their Properties in Furfural Hydrogenation

E. O. Kobzar^{1, *}, L. N. Stepanova^{1, **}, N. N. Leont'eva¹, T. I. Gulyaeva¹,
M. V. Trenikhin¹, and A. V. Lavrenov¹

¹Center of New Chemical Technologies, Boreskov Institute of Catalysis, 54 Neftzavodskaya Street, 644040, Omsk, Russia

*e-mail: kbzlina@ihcp.ru

**e-mail: Lchem@yandex.ru

CoAl-hydroxides with Co/Al = 2 and 4 were synthesized by traditional coprecipitation method and mechanochemical route. Structure properties of the samples on the all preparation stages of the catalysts, the transformations occurred during cobalt reduction from corresponding oxides, textural characteristics of calcined and reduced samples, as well as size, morphology and composition of the particles that formed after high temperature treatments were studied in detailed. It was established, that synthesis procedure of CoAl-hydroxides has a significant impact on phase composition and properties of obtained systems. The phase of layered double hydroxide formed only when using coprecipitation method. The mechanochemical approach allowed to obtain the materials with higher specific surface area. According to TEM data, the samples prepared by coprecipitation (after oxidative and reductive treatments) had a “core-shell” structure where metallic atoms of Co were in core and shell consisted of CoAl-spinel. The samples synthesized by mechanochemical route had Co nanoparticles with high dispersion on the surface. The catalysts based on CoAl-systems prepared by mechanochemical method were more active in the furfural hydrogenation. Conversion of furfural achieved 97% for the sample with Co/Al = 4. Herewith, selectivity of furfural formation for all studied catalysts was almost 100% irrespective of synthesis procedure and Co/Al ratio.

Keywords: CoAl-hydroxides, mixed oxides, mechanochemical method, furfural hydrogenation