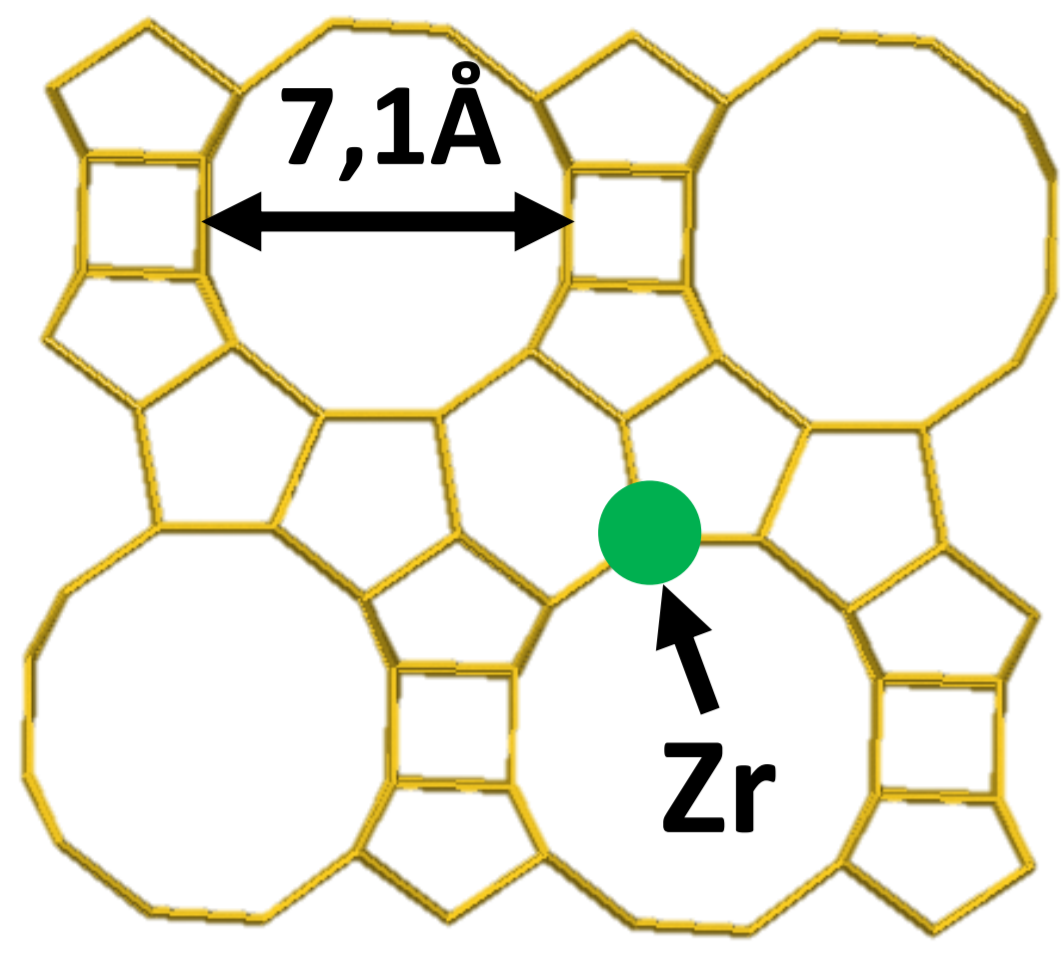


# Превращения этанола на бифункциональном цирконийсодержащем цеолитоподобном катализаторе

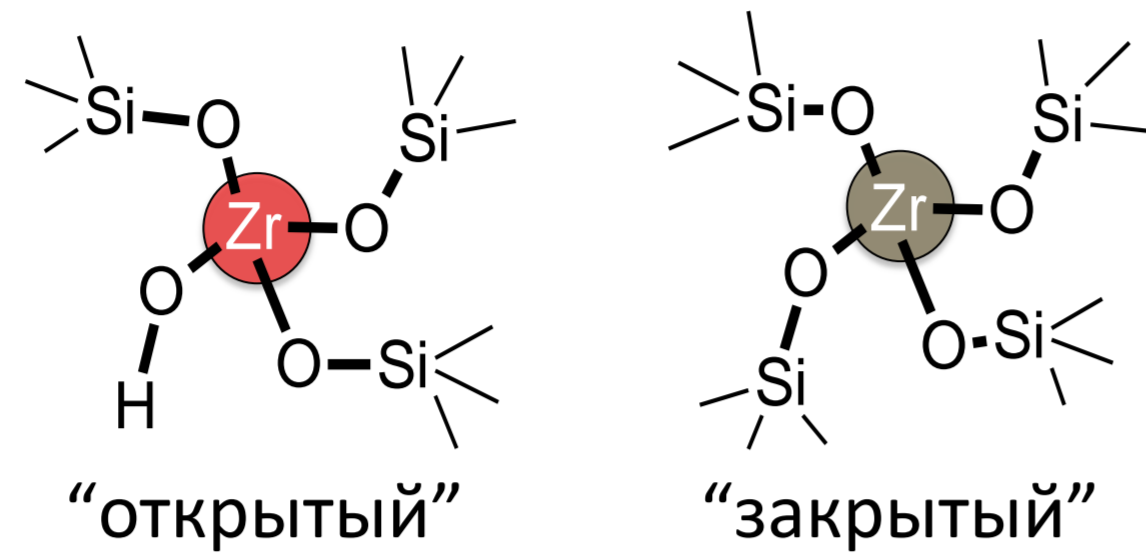
П. А. Коц, И.И. Иванова

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3  
pavelkots@gmail.com

## Структура и активные центры Zr-BEA

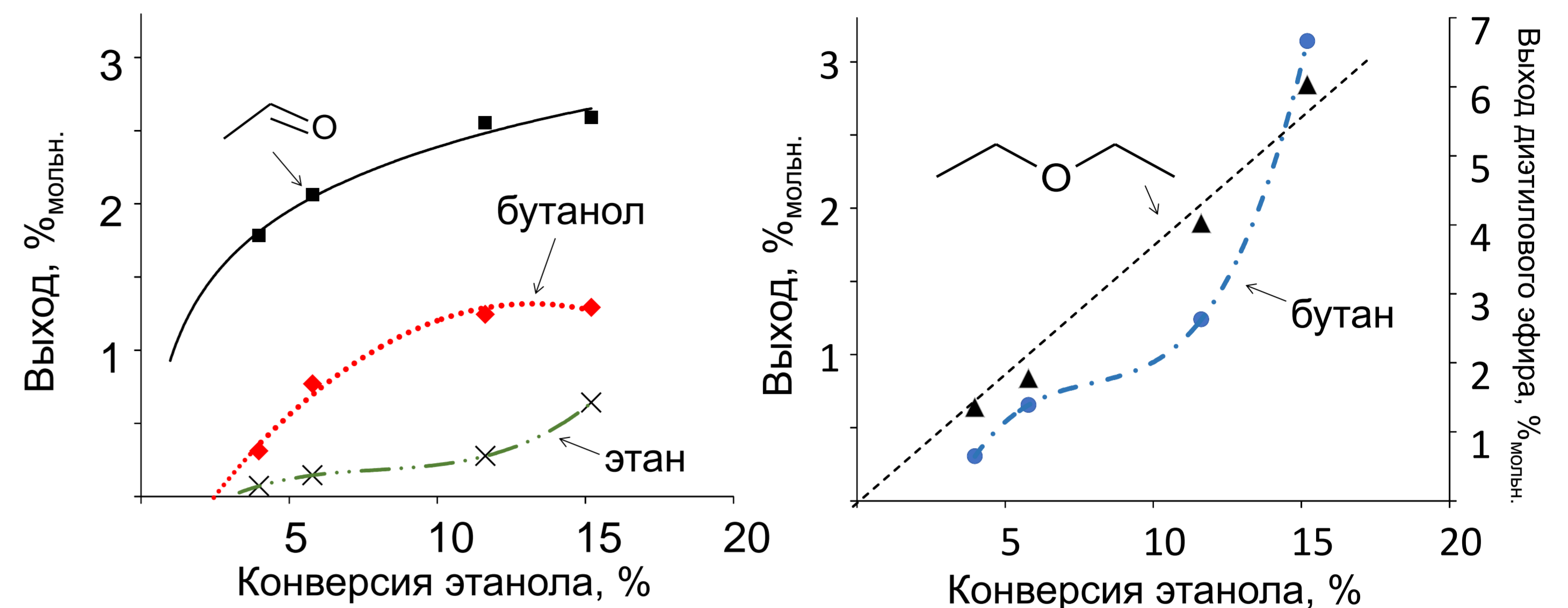


- В структуре отсутствует алюминий
- Zr<sup>4+</sup> изоморфно замещает Si<sup>4+</sup>
- Льюисовские кислотные центры:

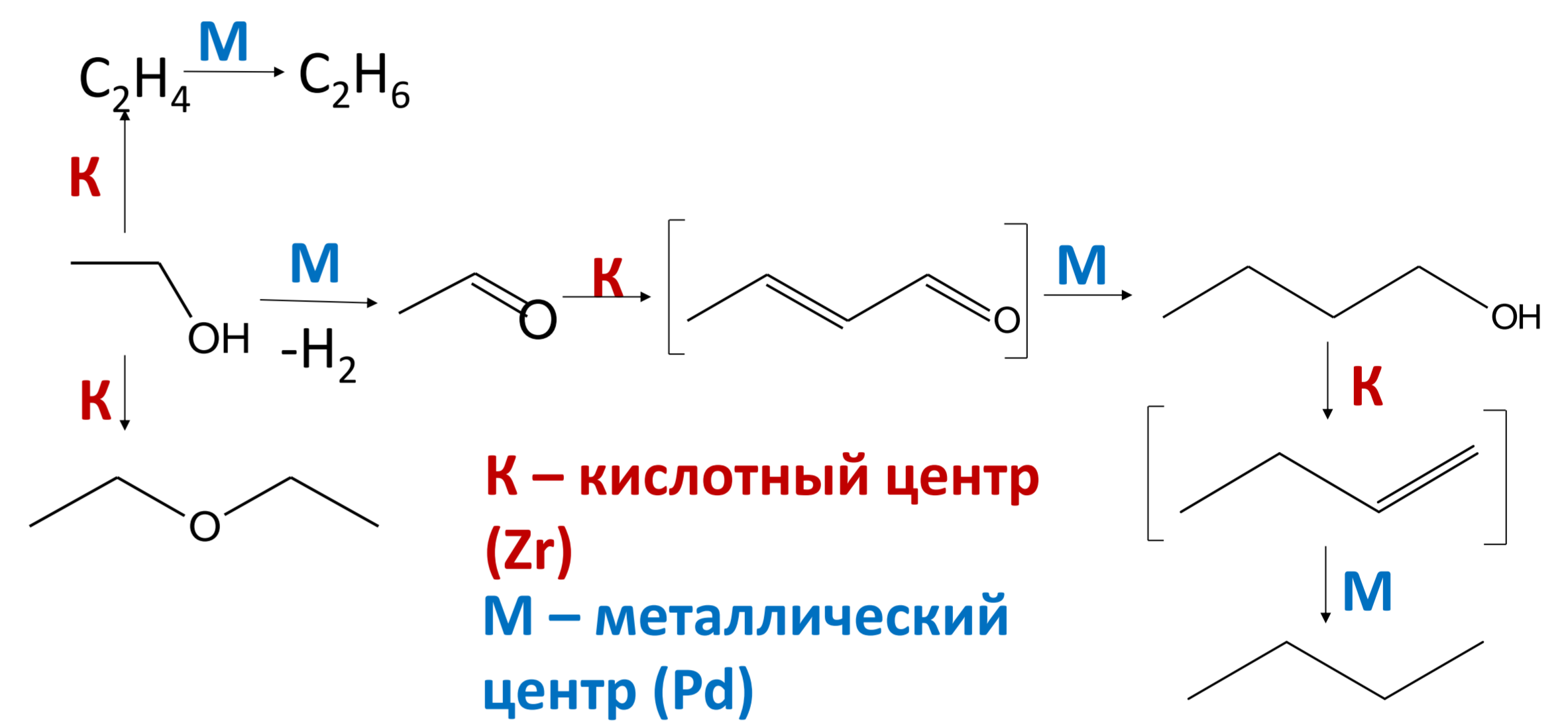


M. Boronat et al. / Journal of Catalysis 234 (2005) 111–118

## Последовательность образования продуктов

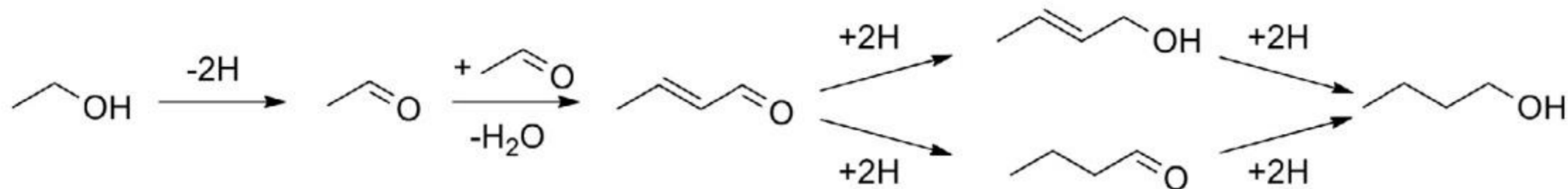


Условия: 1%Pd/Zr-BEA, T 235 °C, WHSV 4,3-0,7 ч<sup>-1</sup>, мольн. отн. N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/этанол 2,9/1,6/1,0; подача этанола в виде 50% водного раствора.



## Превращение этанола: реакция Гербе

- Бутанол – ценный химикат и перспективная добавка к топливу;
- Этанол - возобновляемое сырье для химической промышленности



S. Hanspal et al./Journal of Catalysis 352 (2017) 182–190

- Бифункциональные катализаторы:
  - конденсация – кислотный компонент
  - гидрирование-дегидрирование - металлический

### Au-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Конверсия этанола 33%, селективность 74% при 275 °C, 100 атм.  
Nikolaev, S.A. et al. 2016. Petroleum Chemistry, 56(8), pp.730-737.

### Au-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

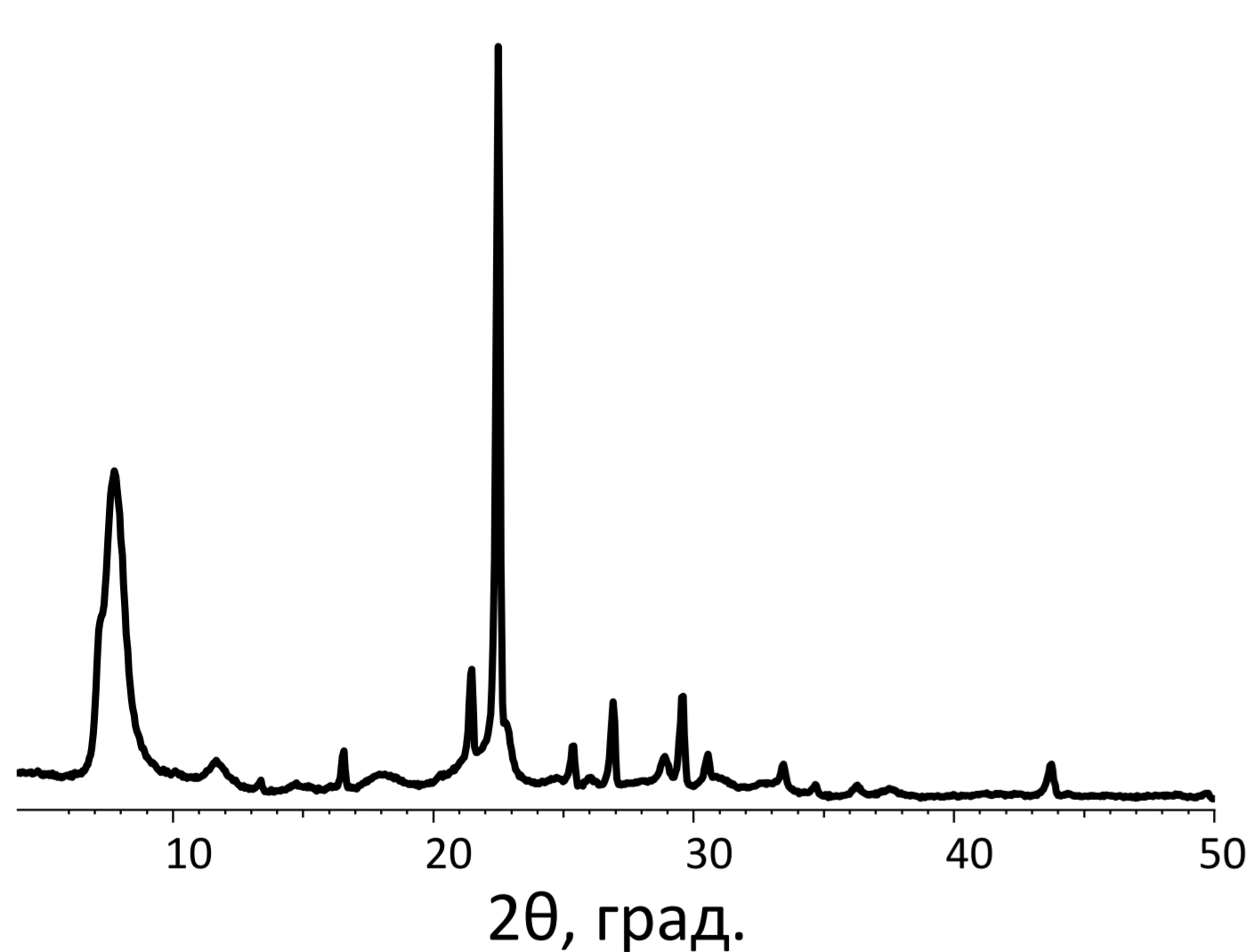
Конверсия этанола 60%, селективность 60% при 275 °C, 100 атм.  
Chistyakov, A.V. et al. 2016. Kinetics and Catalysis, 57(6), pp.803-811.

## Цель работы

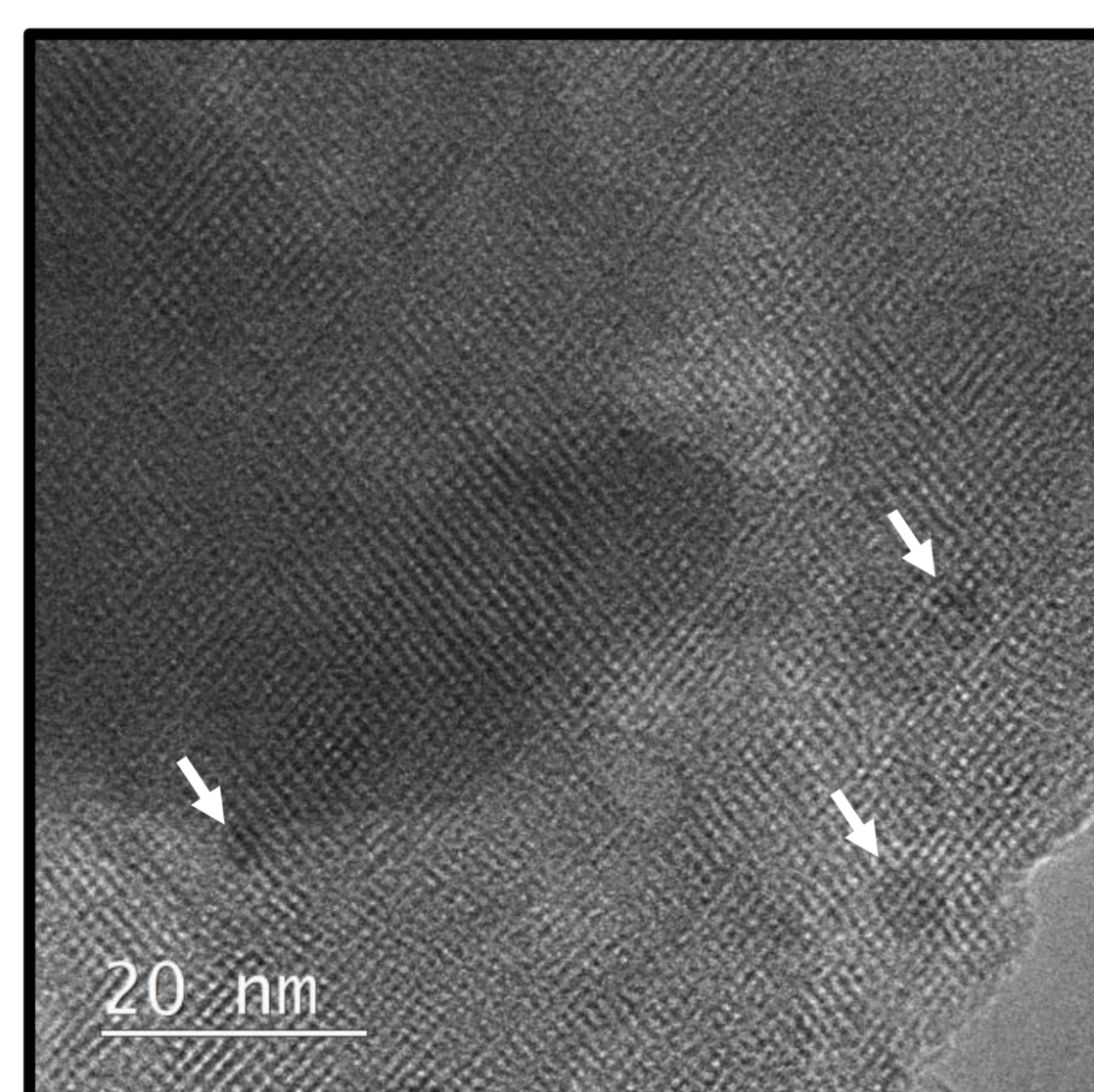
Разработка катализатора синтеза бутанола из этанола на катализаторе Zr-BEA, допированном частицами Pd, установление основных закономерностей процесса

## Синтез и свойства Pd/Zr-BEA

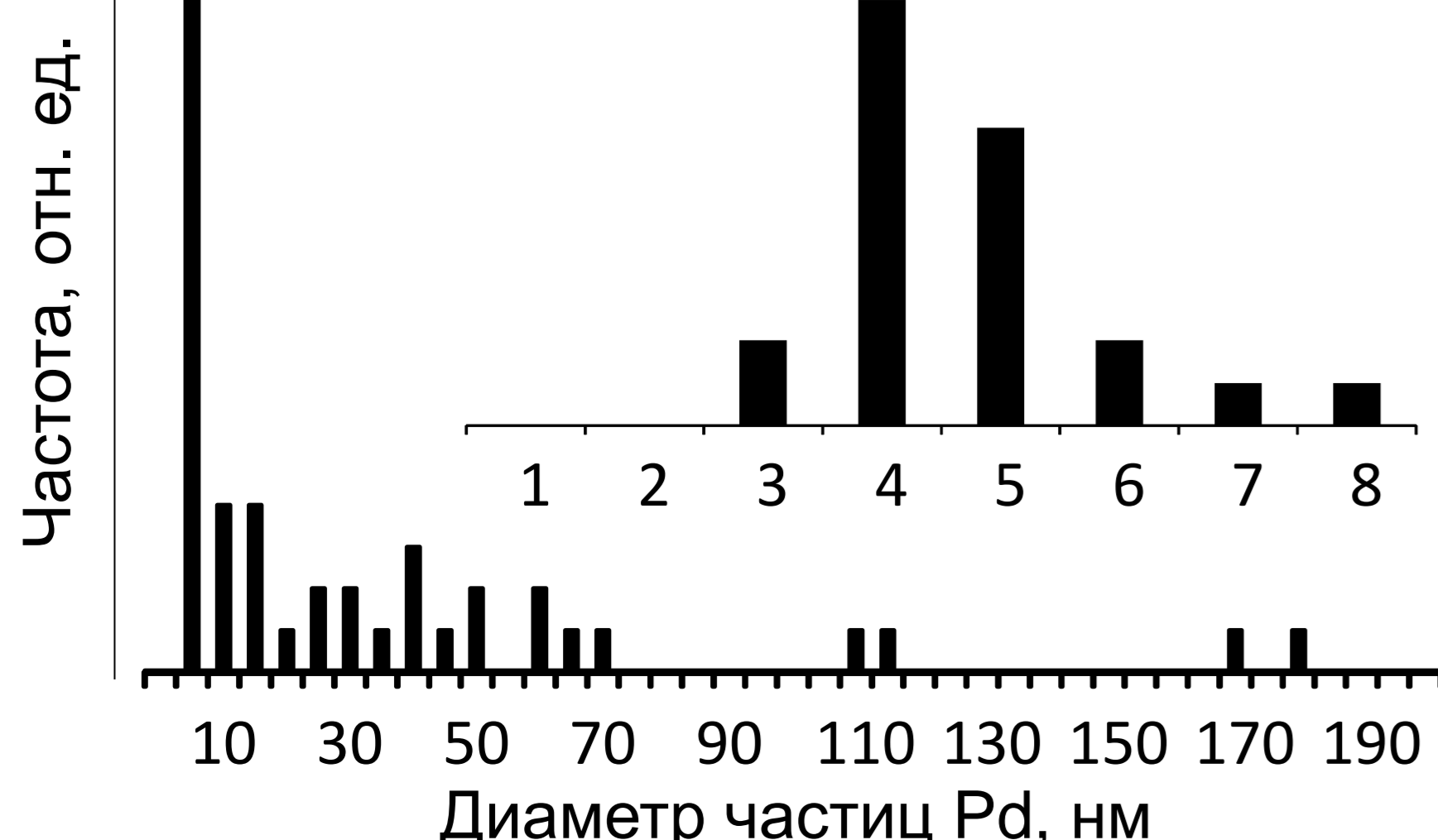
РФА



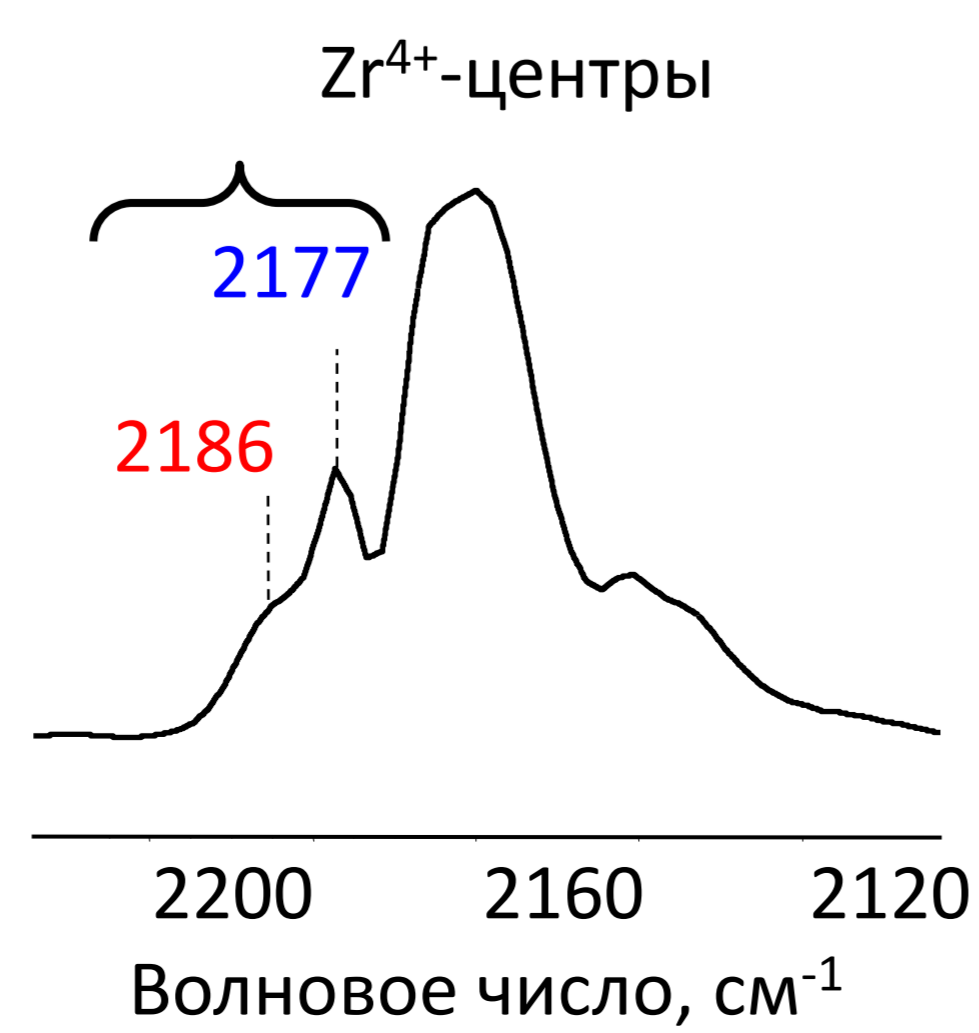
ПЭМ



Распределение частиц Pd по размерам



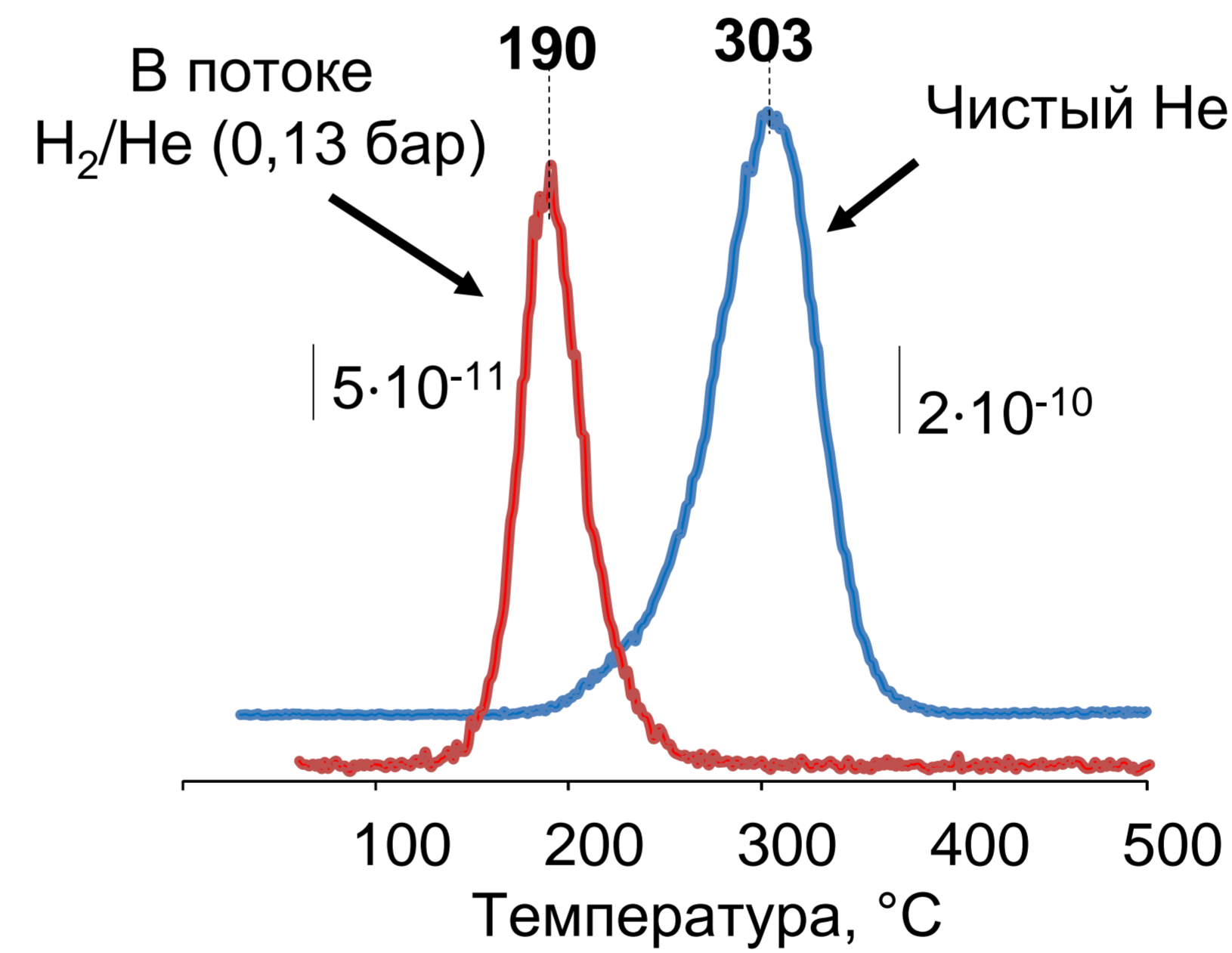
ИК-спектр адсорбированного СО



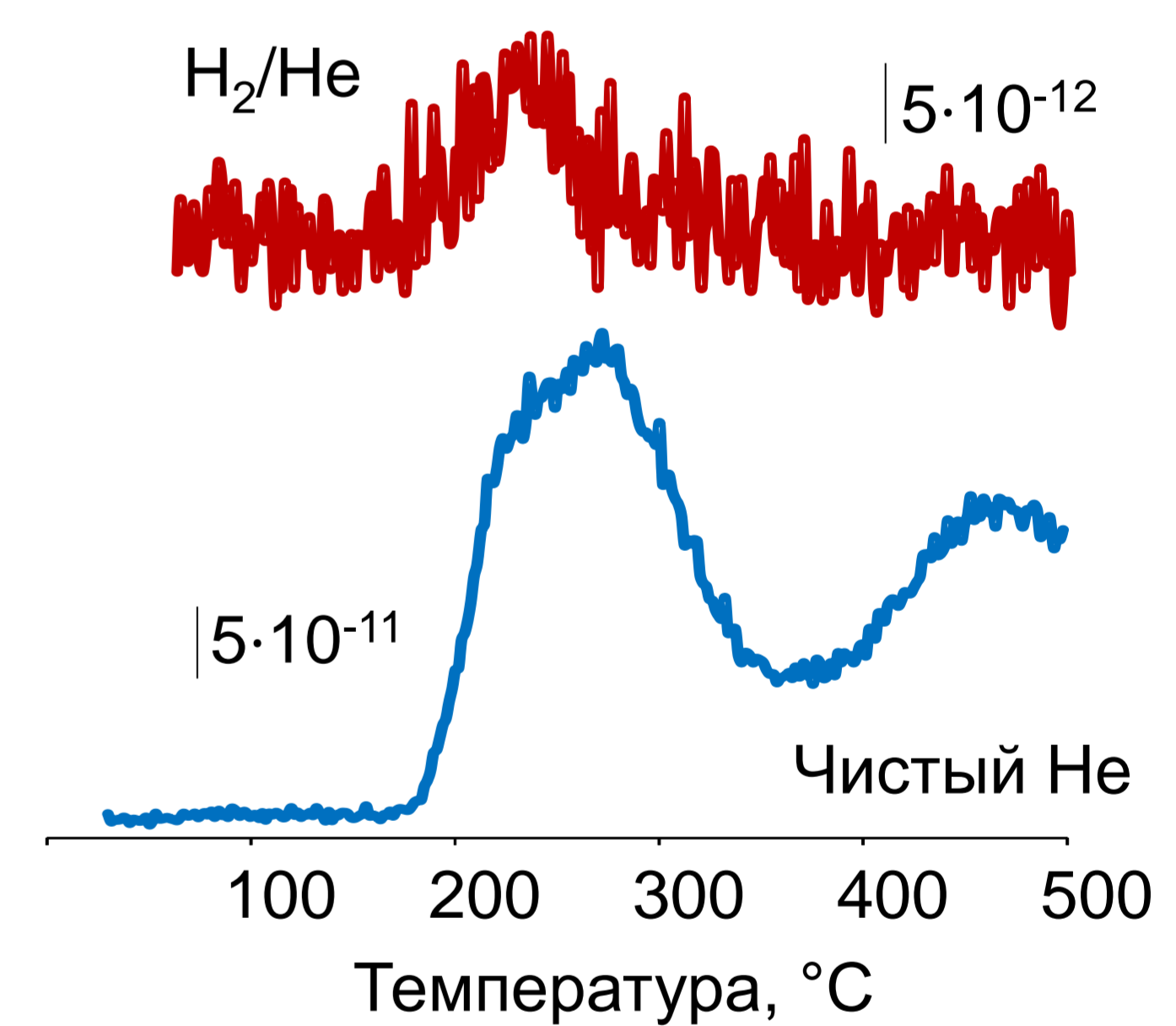
## Термопрограммируемая реакция этанола

Образец насыщали этанолом при 60 °C, далее нагрев 10 °/мин до 500 °C.

Десорбция диэтилового эфира



Десорбция бутанола



В присутствии водорода дегидратация происходит значительно быстрее, причем дегидратируется и этанола (в диэтиловый эфир) и бутанол (в бутены → бутан).

## Влияние добавок воды

Массовая доля воды в этаноле, %	Скорость образования продукта, мкмоль/(г <sub>кат</sub> ·ч)				Селективность по бутанолу, % мольн.
	бутанола	бутана	диэтилового эфира	ацетальдегида	
5	25,4	56,9	1746,2	56,9	1,3
10	1,3	13,8	117,7	57,9	0,7
50	8,0	15,0	162,0	44,2	3,6

Скорость образования диэтилового эфира уменьшается в 14 раз при добавлении воды в поток реагента. При этом скорость образования бутана также уменьшается за счет замедления дегидратации как этанола, так и бутанола при добавлении воды.

## Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01011