

УДК 544.47

## СЕЛЕКТИВНЫЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ ГЛИЦЕРИНА В ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ-1,2 НА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦАХ МЕДИ

© 2017 г. С. А. Николаев<sup>1, \*</sup>, Г. С. Дмитриев<sup>2, 3</sup>, К. Л. Занавескин<sup>2, 3</sup>,  
Т. Б. Егорова<sup>1</sup>, С. Н. Хаджиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

\*E-mail: serge2000@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.06.2017 г.

Изучен гидрогенолиз глицерина в пропиленгликоль-1,2 при 200°C в присутствии Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов, полученных соосаждением из нитратов меди и алюминия с помощью NaOH и NH<sub>4</sub>OH. Кинетика реакции описывается уравнением 1-го порядка. Установлено, что селективность по целевому продукту на всех образцах составляет 98%, а активность катализаторов зависит от условий их синтеза. С помощью РФА, ПЭМ, ЭДА и РФЭС установлено, что активная фаза Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-образцов представлена частицами со средним размером от 20 до 140 нм, поверхность которых состоит из CuO и Cu<sub>2</sub>O. Катализаторы с разной дисперсностью активной фазы, но близким химическим составом обладают сравнимой активностью (67.5 ± 5 ч<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>). Этот результат указывает на отсутствие структурной чувствительности у реакции гидрогенолиза, проводимой в присутствии Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Уменьшение концентрации фазы Cu<sub>2</sub>O в катализаторе приводит к уменьшению скорости гидрогенолиза, что указывает на более высокую активность фазы Cu<sub>2</sub>O в сравнение с фазой CuO.

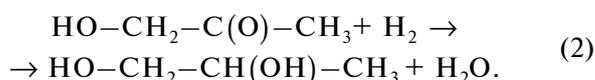
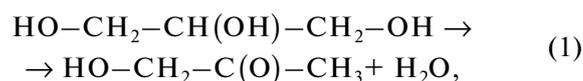
**Ключевые слова:** медьсодержащий катализатор, биоглицерин, гидрогенолиз, катализ, пропиленгликоль-1,2.

**DOI:** 10.7868/S0028242117060107

Пропиленгликоль-1,2 (ПГ) является ценным химическим сырьем, мировой объем производства которого составляет 2.2 млн. т/год [1]. В РФ производство ПГ составляет менее 4 тыс. т в год при потребностях около 30 тыс., которые компенсируются за счет импорта. Основные направления использования ПГ – производства ненасыщенных полиэфирных смол (42%), косметических средств, пищевых продуктов и фармацевтических препаратов (19%), жидких моющих средств (10%), антиобледенителей (10%), антифриза (5%) и других продуктов (14%). В настоящее время ПГ получают из оксида пропилена. В России производится около 80 тыс. т/год оксида пропилена, из которых на синтез ПГ отводится менее 4%. Вследствие этого имеется острый дефицит промышленного оксида пропилена, используемого непосредственно в синтезе ПГ.

Альтернативой традиционному способу получения ПГ может стать каталитический гидрогенолиз глицерина (ГЛ), являющегося побочным продуктом синтеза биодизеля 1-го поколения [2]. В настоящее время объем производства такого глицерина превышает 2.3 млн. т/год [2, 3], что де-

лает его доступным сырьем химической промышленности. По данным [4], гидрогенолиз ГЛ в ПГ осуществляется через последовательные стадии дегидратации глицерина в ацетол (1) и гидрирования карбонильной группы ацетола (2):



При этом для дегидратации ГЛ (1) необходимы кислотные катализаторы, а для гидрирования карбонильной группы (2) редокс-катализаторы [4, 5]. Соответственно, в гидрогенолизе ГЛ наибольшую активность должны проявлять бифункциональные системы, состоящие из металлов (Pt, Pd, Ru, Ni, Co, Cu), нанесенных на поверхность кислотных носителей (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, цеолиты) [4–6]. В работе [4] приведены данные по гидрогенолизу ГЛ на некоторых бифункциональных системах. Выход ПГ при 200°C на Pd/C, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/C, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах состав-

ляет 5, 14, 27, 29 и 33%, соответственно. Видно, что наиболее перспективными для гидрогенолиза ГЛ являются системы состава Cu/носитель.

В этой связи представляются актуальными исследования по оптимизации Cu-катализатора на базе относительно простой системы Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изучению влияния условий синтеза на физико-химические свойства системы Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ее каталитические свойства при гидрогенолизе глицерина в пропиленгликоль-1,2.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был выбран метод соосаждения. Этот метод позволяет получать Cu-композиты с высокой дисперсностью активной металлической фазы, не требует сложных прекурсоров и представляет собой простой способ синтеза катализаторов, который может быть успешно воспроизведен в промышленном масштабе. В качестве параметров синтеза, оказывающих влияние на каталитические свойства Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выбраны химическая природа осаждающего агента (NaOH и NH<sub>4</sub>OH) и температура прокаливания предшественников катализатора (450°C и 900°C).

Синтез Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов осуществляли соосаждением растворов нитратов Cu и Al (Реахим, ОСЧ, 1M) с последующей прокалкой и восстановлением в токе H<sub>2</sub> образцы Cu (450, NaOH) и Cu (900, NaOH) – осаждением с помощью раствора NaOH (Реахим, ОСЧ, 20 мас. %) с последующей прокалкой при 450°C/3 ч и 900°C/3 ч, соответственно, образец Cu (450, NH<sub>4</sub>OH) – осаждением с помощью водного раствора NH<sub>4</sub>OH (Реахим, ОСЧ, 20 мас. %) с последующей прокалкой при 450°C/3 ч. Весовое содержание Cu определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [7, 8]. Содержание меди во всех образцах было одинаковым и составляло 60 ± 3 мас. %.

Тестирование катализаторов проводили в стеклянном автоклаве (V=300 мл) при интенсивном перемешивании. Стандартные условия тестирования: m<sub>субстрата</sub> = 150 г (80% глицерина + 20% H<sub>2</sub>O); m<sub>кат</sub> = 7.5 г; T = 200°C; P<sub>изб</sub> = 20 атм; время = 0–18 ч. Качественный состав реакционной смеси анализировали на газовом хроматографе Цвет-800 с детектором по теплопроводности. Условия анализа: набивная колонка (l = 2 м, φ = 3 мм; полисорб-1); T<sub>лет</sub> 200°C, T<sub>исп</sub> 220°C; температурный режим колонки – 70°C (0 с), нагрев до 180°C со скоростью 6°C/мин, выдержка 30 мин при 180°C. Количественный состав реакционной смеси определяли методом внутреннего стандарта – пропанола-1.

Конверсию ГЛ (X<sub>ГЛ</sub>) и селективность по ПГ (Φ<sub>ПГ</sub>) рассчитывали по уравнениям (3) и (4):

$$X_{\text{ГЛ}} = (n_{\text{ГЛ}}^{\circ} - n_{\text{ГЛ}}) / n_{\text{ГЛ}}^{\circ} \quad (3)$$

$$\Phi_{\text{ПГ}} = n_{\text{ПГ}} / (n_{\text{ГЛ}}^{\circ} - n_{\text{ГЛ}}), \quad (4)$$

где (n<sub>ГЛ</sub><sup>°</sup>) – моль ГЛ в начальный момент времени; (n<sub>ГЛ</sub>) – моль ГЛ в текущий момент времени; (n<sub>ПГ</sub>) – моль ПГ в текущий момент времени.

Дифрактограммы порошков катализаторов получали на приборе Empyrean (Panalytical, Голландия). Условия съемки: излучение CuKα; шаг сканирования 0.01°, детектор – PIXel3D. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием программы Jade 9+ и базы данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Расчет среднего размера кристаллитов проводили по наиболее интенсивным рефлексам от грани (111) идентифицированных фаз с помощью уравнения Дебая–Шеррера [9].

Микрофотографии образцов получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR с разрешающей способностью 0.1 нм. Перед исследованием 0.1 г образца помещали в 30 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и обрабатывали ультразвуком в течение 300 с. Каплю смеси помещали на медную сетку ПЭМ, покрытую аморфным углеродом, сушили 1 ч, помещали в микроскоп и проводили исследования. Размер частицы определяли как максимальный линейный размер. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам статистическим методом обрабатывали данные по 340 ± 20 частицам [10, 11]. Идентификацию химического состава частиц проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED – 2300, входящего в комплектацию JEOL JEM 2100F/UHR.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры катализаторов регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического AlKα излучения (1486.6 эВ). Съемку производили с использованием электронной пушки для компенсации статического заряда. Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 10–40 эВ с шагом 0.02–0.05 эВ. Калибровка шкалы энергии, проведенная предварительно, отвечала следующим значениям пиков стандартов: Au 4f<sub>5/2</sub> – 83.96 эВ, Pt 4f<sub>7/2</sub> – 90.99 эВ с точностью ± 0.03 эВ. Разложение спектров Cu проводили с оптимизацией параметров фона по методу Ширли, использованием функций Гаусса и Лоренца GL(30) и значениями энергий связи электронов для CuO и Cu<sub>2</sub>O [12, 13].

**Таблица 1.** Состав реакционной смеси спустя 18 ч непрерывной работы катализаторов

Образец	Концентрация, мас. %			
	H <sub>2</sub> O	этиленгликоль	пропиленгликоль-1,2	глицерин
Cu (450, NaOH)	25.8	0.6	25.0	48.6
Cu (450, NH <sub>4</sub> OH)	24.4	0.5	19.3	55.8
Cu (900, NaOH)	23.3	0.3	14.2	62.2

\* Состав исходной смеси: 80% глицерина + 20% H<sub>2</sub>O.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

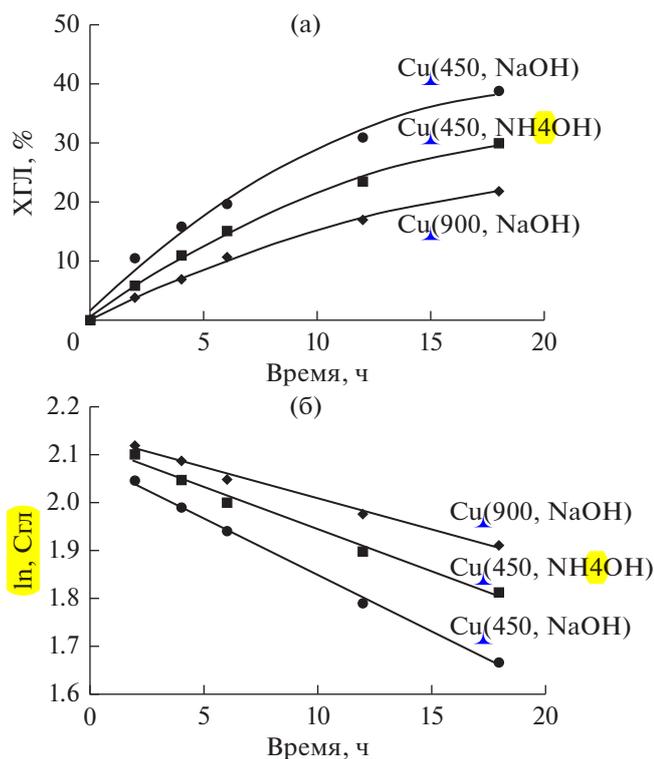
**Активность и селективность катализаторов.** Состав реакционной смеси спустя 18 ч непрерывной работы катализаторов приведен в табл. 1. Видно, что селективность гидрогенолиза ГЛ в ПГ для всех образцов близка и составляет порядка 98%. Зависимость конверсии ГЛ от времени реакции в присутствии синтезированных катализаторов приведена на рис. 1(а). Кинетические данные удовлетворительно линеаризуются в координатах реакции 1-го порядка  $\ln(c)$  (рис. 1(б)), что позволяет найти эффективную константу скорости по уравнению  $r = k_{эф} \times [C_{ГЛ}]$ . Для образцов Cu (450, NaOH), Cu (450, NH<sub>4</sub>OH) и Cu (900, NaOH) обработка кинетических данных дает значение

$k_{эф}$ , равное  $2.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  и  $1.3 \times 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ , соответственно.

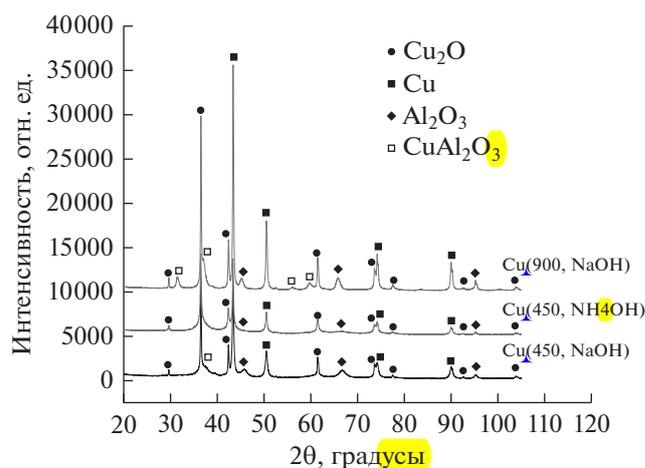
Видно, что скорость реакции на изученных образцах уменьшается в ряду: Cu (900, NaOH) < Cu (450, NH<sub>4</sub>OH) < Cu (450, NaOH). Для установления вероятных причин различной активности образцов изучены их физико-химические свойства в стабильном состоянии, то есть спустя 18 ч после проведения реакции гидрогенолиза.

**Фазовый состав катализаторов.** Дифрактограммы всех Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов приведены на рис. 2. Результаты фазового анализа показали наличие в Cu (450, NaOH) преимущественно трех фаз: Cu, Cu<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оценка среднего размера кристаллитов Cu<sub>2</sub>O по рефлексу от грани (111) при 36.2° дает величину порядка 25 нм. Оценка среднего размера кристаллитов Cu по наиболее интенсивному рефлексу от грани (111) при 43.2° дает величину ~20 нм. В области 36.8° присутствует слабый пик, который можно отнести к рефлексу от грани (311) шпинели CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Результаты фазового анализа образца Cu (900, NaOH) показали наличие в нем фаз Cu, Cu<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 2). Более узкие пики на дифрактограмме Cu (900, NaOH) в сравнение с Cu (450, NaOH) указывают на увеличение размера



**Рис. 1.** Зависимость конверсии глицерина при  $T = 200^\circ\text{C}$  от времени реакции на Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторах (а) и линеаризация кинетических кривых расхода глицерина в координатах реакции 1-го порядка (б).



**Рис. 2.** Дифрактограммы Cu-катализаторов.

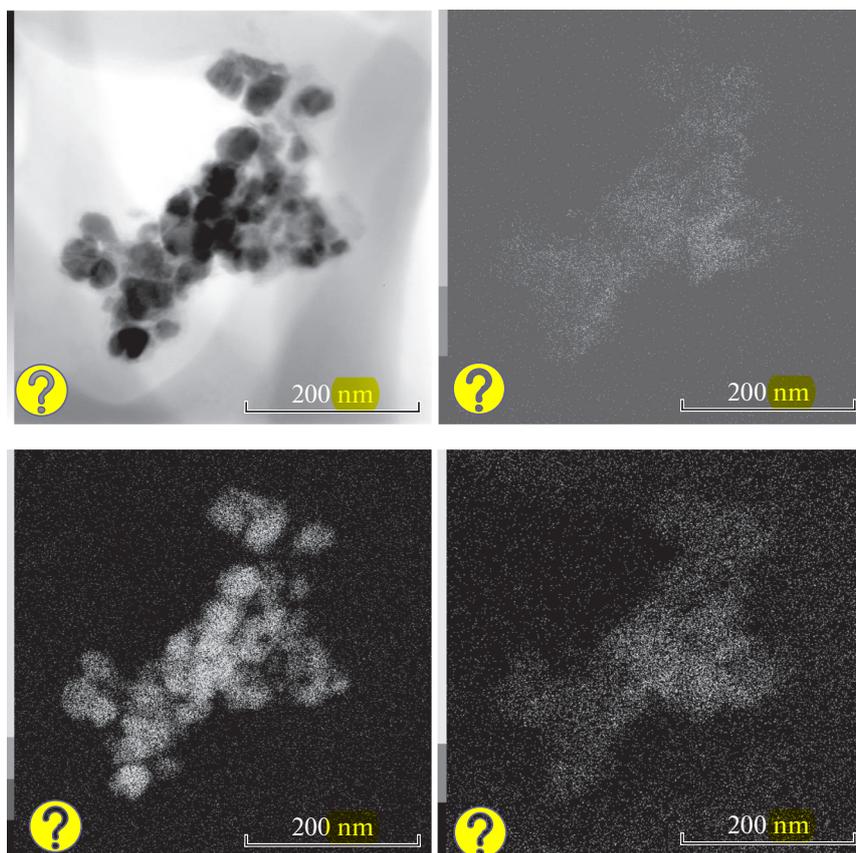


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ поверхности Cu (450, NaOH) площадью  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  и распределение элементов Al, Cu и O на этой площади.

фаз Cu и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , что может быть обусловлено агломерацией частиц при более высокой температуре прокали. Помимо укрупнения фаз меди, высокая температура прокали способствует интенсивному формированию фазы  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Этот вывод следует из наличия на дифрактограмме Cu (900, NaOH) интенсивных пиков в области  $31.3^\circ$  и  $36.8^\circ$ , относящихся к рефлексам от грани (220) и (311) фазы  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ .

Результаты фазового анализа показали наличие в Cu (450,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) также фаз Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Уширение рефлексов от фаз Cu и  $\text{Cu}_2\text{O}$  на дифрактограмме Cu(450,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) в сравнении с Cu(450, NaOH) указывает на уменьшение размера этих фаз. Это явление, по-видимому, связано с заменой NaOH на  $\text{NH}_4\text{OH}$ , что привело к изменению скоростей зародышеобразования фаз меди и их роста на стадии формирования катализатора. Замена NaOH на  $\text{NH}_4\text{OH}$  привела к еще одному важному изменению структуры. Из рис. 2 видно, что на дифрактограмме Cu (450,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) отсутствуют какие-либо пики в области  $31.3^\circ$  и  $36.8^\circ$ . Таким образом, в отличие от образцов, полученных осаждением с помощью NaOH, в образце, полу-

ченным с помощью  $\text{NH}_4\text{OH}$ , фаза  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  отсутствует.

**Морфология поверхности катализаторов.** Типичная микрофотография поверхности образца Cu (450, NaOH) приведена на рис. 3. На фотографии видны темные округлые частицы и серые образования. Сопоставление данных ПЭМ и полученных с поверхности образца распределений излучений Al K, Cu K, O K позволяет отнести темные частицы к частицам  $\text{CuO}_x$ , а серые образования к фазе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3).

Гистограмма распределения частиц  $\text{CuO}_x$  по размерам приведена на рис. 4. Гистограмма узкая и мономодальная. Диаметр детектируемых частиц  $\text{CuO}_x$  лежит в интервале от 5 до 100 нм, средний диаметр равен  $25 \pm 5$  нм. Средний диаметр частиц  $\text{CuO}_x$ , рассчитанный из данных ПЭМ, согласуется с размерами кристаллитов меди, определенных из данных РФА. Гистограмма распределения частиц  $\text{CuO}_x$  для образца Cu(900, NaOH) широкая и мономодальная; диаметр детектируемых частиц  $\text{CuO}_x$  лежит в интервале от 20 до 400 нм; средний диаметр частиц  $140 \pm 20$  нм. Рост размера частиц  $\text{CuO}_x$  в образце Cu (900, NaOH) в

сравнении с Cu (450, NaOH) согласуется с результатами РФА и обусловлен агломерацией частиц при увеличении температуры прокалки с 450 до 900°C.

Гистограмма распределения частиц CuO<sub>x</sub> по размерам для образца Cu (450, NH<sub>4</sub>OH) узкая и мономодальная; диаметр детектируемых частиц 5–70 нм, средний диаметр равен 20 ± 5 нм. Небольшое уменьшение размера частиц в образце Cu (450, NH<sub>4</sub>OH) в сравнении с Cu (450, NaOH) согласуется с уширением пиков дифрактограммы Cu (450, NH<sub>4</sub>OH).

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.**

В обзорных РФЭ-спектрах исследованных образцов наблюдаются линии Cu, C, O и Al. Концентрации этих элементов приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что поверхностная концентрация Cu в катализаторах составляет 7–16 мас. %. Эти значения меньше объемного содержания меди в катализаторах, измеренного с помощью ААС. Такое расхождение может быть обусловлено двумя причинами, Во-первых, возможно в процессе гидрогенолиза протекают реакции между ГЛ и/или ПГ и медью с образованием алкоголятов меди, которые могут растворяться в водной фазе реакционной среды. Для проверки этой гипотезы отработанный катализатор Cu (450, NaOH) был извлечен из реакционной среды и высушен, после чего к нему была добавлена исходная смесь и проведено тестирование. Анализ экспериментальных данных показал близость значений *k<sub>эф</sub>* для Cu (450, NaOH) в 1-м и во 2-м цикле тестирования. Образование алкоголятов из ГЛ и Cu, если и протекает, то с малой скоростью. Второй, и наиболее вероятной причиной отличия значений объемных и поверхностных содержаний Cu является, по-видимому, внедрение большей части меди в объем катализатора на стадии его синтеза.

РФЭ-спектры Cu 2p уровня приведены на рис. 5. Наличие “shake-up” сателлитов в области 944 и 963 эВ указывает на присутствие в образцах оксида CuO [13, 14]. В спектрах так же присутствуют два пика с энергий связи электронов 932.2 и 952.3 эВ. Эти значения могут быть обусловлены присутствием в образцах соединений как ноль-, так и одновалентной меди [14]. Для снятия этой неопределенности применяется Оже-параметр, рассчитываемый по положениям максимума Cu 2p РФЭ-спектров и Cu LMM Оже-спектров. Для всех образцов значение Оже-параметра составляет 1848.8 эВ, что близко к значению Оже-параметра для оксида Cu<sub>2</sub>O (1849.2 эВ) и существенно отличается от Оже-параметра для металлической меди (1851.2) [14]. Таким образом, на поверхности образцов медь присутствует в окисленной форме: CuO и Cu<sub>2</sub>O.

РФЭ-спектры Cu 2p уровня были разложены на 2 компоненты, отвечающие состояниям меди

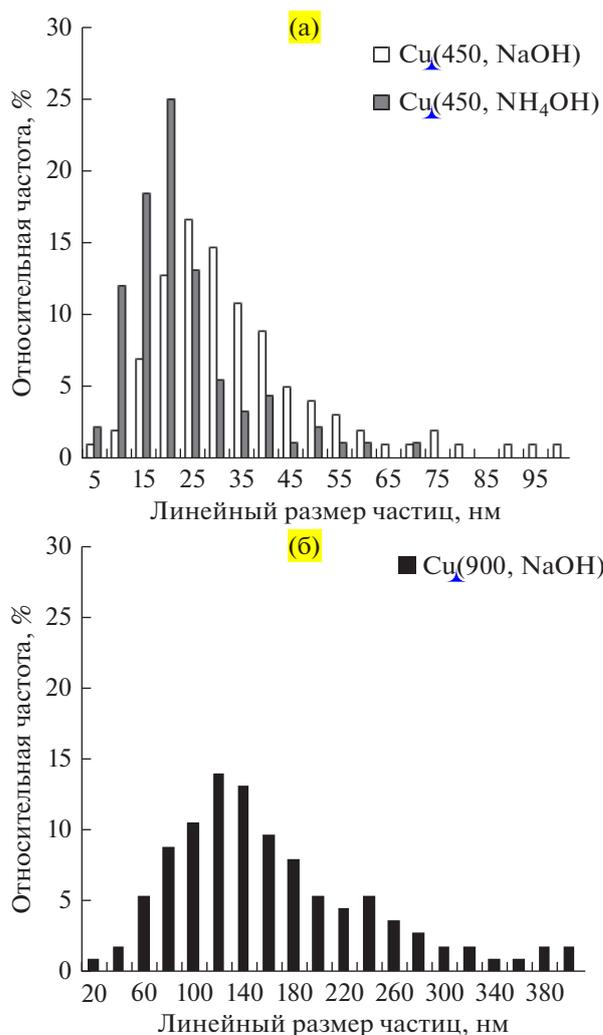


Рис. 4. Гистограммы распределения частиц CuO<sub>x</sub> по размерам.

Cu<sup>2+</sup> и Cu<sup>+</sup>. Анализ площадей компонент позволил установить долю атомов Cu<sup>2+</sup> и Cu<sup>+</sup> на поверхности катализаторов. В образцах, полученных с помощью NaOH, относительное содержание фаз Cu<sup>2+</sup> составляет 20–30%, а содержание фаз Cu<sup>+</sup> равно 70–80%. Химический состав поверхности образца, полученного с помощью NH<sub>4</sub>OH, отличается от такового для образцов,

Таблица 2. Концентрации элементов на поверхности исследованных образцов, ат. %\*

Образец	Cu	O	C	Al
Cu(450, NaOH)	2.5	57.4	19.5	20.6
Cu(900, NaOH)	6.2	53.4	18.4	22.0
Cu(450, NH <sub>4</sub> OH)	5.2	59.8	16.5	18.5

\* Расчет проводился по РФЭС спектрам высокого разрешения.

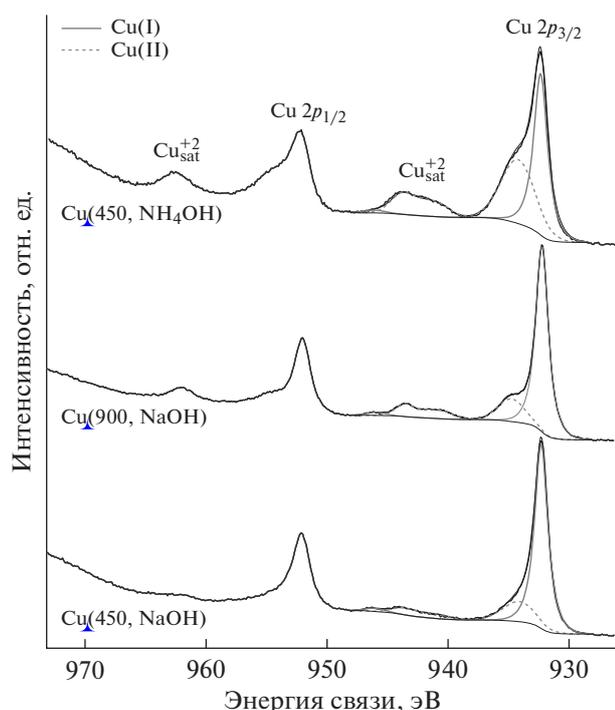


Рис. 5. РФЭ-спектры Cu 2p исследованных образцов.

полученных с помощью NaOH. Так, в образце Cu (450, NH<sub>4</sub>OH) относительное содержание фаз Cu<sup>2+</sup> увеличивается до 53%, а относительное содержание фаз Cu<sup>+</sup> наоборот снижается до 47%.

**Анализ активности катализаторов.** Результаты изучения физико-химических свойств исследованных катализаторов указывают на заметные различия в дисперсности их активной фазы. Так, средний размер фаз меди в образцах Cu (450, NH<sub>4</sub>OH) и Cu (450, NaOH) составляет 20–25 нм, в то время как средний размер фаз меди в образце Cu (900, NaOH) равен 140 нм. Это затрудняет прямое сравнение эффективности катализаторов. Для устранения этого затруднения была рассчитана удельная активность катализаторов (*A*). Расчет *A* проводили по формуле:

$$A = k_{эф}/n, \quad (5)$$

где  $k_{эф}$  – константа скорости [ч<sup>-1</sup>],  $n$  – количество атомов меди [моль] на поверхности частиц в навеске образца. Для расчета ( $n$ ) использовали формулу (6):

$$n = (\rho_2 S_{нч}/(\rho_2 S_{нч} + \rho_1 V_{нч})) [Cu]_{РФЭС}, \quad (6)$$

где  $\rho_1 = 0.139$  моль/см<sup>3</sup> – плотность атомов Cu в объеме частиц,  $\rho_2 = 2.96 \times 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup> – плотность атомов на поверхности грани Cu(111),  $[Cu]_{РФЭС}$  = [моль] – количество меди в навеске катализатора, установленная с помощью РФЭС,  $V$  и  $S$  – объем и площадь сферической частицы

меди, для расчета которых использовали средний радиус частиц меди, установленный с помощью ПЭМ.

Результаты расчетов привели к следующим значениям удельной активности (*A*): 62 ч<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup> для Cu (450, NaOH); 72 ч<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup> для Cu (900, NaOH) и 18 ч<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup> для Cu (450, NH<sub>4</sub>OH).

Из приведенных расчетов видно, что удельная активность образцов, полученных осаждением из NaOH и содержащих на поверхности 20–30% CuO и 70–80% Cu<sub>2</sub>O, но прокаленных при разной температуре и поэтому имеющих разный размер частиц, близка. Это свидетельствует о том, что гидрогенолиз глицерина на Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторах одного химического состава является структурно нечувствительной реакцией. Полученные данные согласуются с результатами исследования работ [15, 16].

Удельная активность образца, полученного осаждением из NH<sub>4</sub>OH, существенно ниже. Это результат можно объяснить различиями в химическом составе. В сравнении с образцами Cu (450, NaOH) и Cu (900, NaOH) в образце Cu (450, NH<sub>4</sub>OH) концентрация поверхностной фазы Cu<sub>2</sub>O уменьшается до 47%. Если предположить, что наиболее активным центром гидрогенолиза глицерина является именно фаза оксида Cu<sub>2</sub>O, то наблюдаемое уменьшение активности Cu (450, NH<sub>4</sub>OH) становится вполне объяснимым.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, все Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторы показали высокую селективность образования пропиленгликоля-1,2 из глицерина (≈98%). Установлено, что активная фаза Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-образцов, полученных осаждением с помощью NaOH, представлена 25 до 140 нм частицами, поверхность которых состоит из CuO (20–30%) и Cu<sub>2</sub>O (70–80%). Активная фаза катализатора, полученного осаждением с помощью NH<sub>4</sub>OH, представлена 20 нм частицами, поверхность которых состоит из CuO (53%) и Cu<sub>2</sub>O (47%).

Катализаторы Cu (450, NaOH) и Cu (900, NaOH) с разной дисперсностью активной фазы, но близким химическим составом обладают сравнимой удельной активностью  $67.5 \pm 5$  ч<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>. Следовательно, есть основания полагать, что гидрогенолиз глицерина на Cu-катализаторах является структурно нечувствительной реакцией. Изменение химического состава Cu-катализатора за счет уменьшения поверхностной концентрации Cu<sub>2</sub>O приводит к уменьшению активности катализатора. Так, в сравнении с Cu (450, NaOH) и Cu (900, NaOH) в образце Cu (450, NH<sub>4</sub>OH) относительное содержание фазы Cu<sub>2</sub>O уменьшается в примерно два раза, что приводит к

уменьшению активности Cu (450, NH<sub>4</sub>OH) катализатора до 18 ч<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00073) с использованием оборудования, приобретенного в соответствии с Программой развития МГУ. Авторы благодарны сотрудникам МГУ Егорову А.В. и Маслакову К.И. за помощь в исследовании образцов методами ПЭМ и РФЭС.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Окружнов А.В., Сладовская О.Ю., Лыжина Н.В.* // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 19. С. 444.
2. *Ciriminna R., Pagliaro M.* Sustainable Production of Glycerol in book "Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry". John Wiley & Sons, Ltd., 2016. P. 1–8.
3. *Lee C.S., Aroua M.K., Daud W.M.A.W., Cognet P., Pérès-Lucchese Y., Fabre P.-L., Reynes O., Latapie L.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 42. P. 963.
4. *Dasari M.A., Kiatsimkul P.-P., Sutterlin W.R., Suppes G.J.* // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 281. P. 225.
5. *Barbelli M.L., Santori G.F., Nichio N.N.* // Bioresource Technology. 2012. V. 111. P. 500.
6. *Shinmi Y., Koso S., Kubota T., Nakagawa Y., Tomishige K.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. V. 94. P. 318.
7. *Ланин С.Н., Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Смирнов В.В., Николаев С.А., Ланина К.С., Васильков А.Ю., Фам Тиен Зунг, Белецкая А.В.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2330 [Russian J. of Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 12. P. 2133].
8. *Tjurina L.A., Smirnov V.V., Potapov D.A., Nikolaev S.A., Esipov S.E., Beletskaya I.P.* // Organometallics. 2004. V. 23. № 6. P. 1349.
9. *Николаев С.А., Васильков А.Ю., Смирнов В.В., Тюрина Л.А.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 915 [Kinetics and Catalysis. 2005. V. 46. № 6. P. 867].
10. *Наумкин А.В., Васильков А.Ю., Волков И.О., Смирнов В.В., Николаев С.А.* // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 4. С. 445 [Inorg. materials. 2007. V. 43. № 4. P. 381].
11. *Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю., Николаев С.А., Муравьева Г.П., Тюрина Л.А., Власенко Е.В.* // Известия АН. Серия Химическая. 2005. Т. 54. № 10. С. 2215 [Russian Chem. Bulletin. 2005. V. 54. № 10. P. 2286].
12. *Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Lokteva E.S., Golubina E.V.* // Gold Bulletin. 2015. V. 48. № 3. P. 119.
13. *Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 208. P. 116.
14. *Biesinger M.C., L.W.M. Lau, Gerson A.R., Smart R.St.C.* // Applied Surface Science. 2010. V. 257. P. 887.
15. *Бухтияров В.И., Слинко М.Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167 [Russian Chem. Rev. 2001. V. 70. № 2. P. 147].
16. *Stakheev A.Yu., Kustov L.M.* // Applied Catalysis A: General. 1999. V. 188. P. 3.