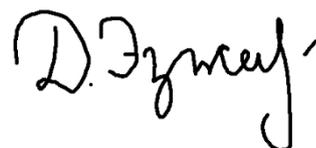


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Эзжеленко Дарья Игоревна

**Закономерности каталитического действия моно- и
биметаллических Pd-нанокмполитов в превращении этанола в
бутанол-1**

1.4.14 – Кинетика и катализ

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. С.А. Николаев

Москва – 2022

Оглавление

Введение.....	4
1. Литературный обзор.....	11
1.1. Механизмы каталитической конверсии этанола в бутанол-1	11
1.1.1. Механизм (I). Стадия 1. Дегидрирование этанола в этаналь.....	13
1.1.2. Механизм (I). Стадия 2. Конденсация этанала в 2-бут-2-еналь	18
1.1.3. Механизм (I). Стадия 3. Гидрирование 2-бут-2-енала в бутанол-1	22
1.2. Термодинамические и кинетические аспекты механизма (I)	24
1.3. Эффективность катализаторов конверсии этанола в бутанол-1	31
1.3.1. Гомогенные системы	31
1.3.2. Смешанные системы	34
1.3.3. Гетерогенные системы	35
1.4. Механизмы дезактивации нанесенных катализаторов	37
1.5. Общее заключение по литературному обзору.....	41
2. Экспериментальная часть	42
2.1. Исходные реагенты	42
2.2. Синтез модельных катализаторов.....	42
2.3. Методы исследования структуры катализаторов.....	44
2.4. Методика проведения каталитических реакций	47
3. Обсуждение результатов.....	49
3.1. Выбор носителя и металла для синтеза модельного монометаллического катализатора	49
3.2. Структура модельного 0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃ и Al ₂ O ₃	54
3.3. Кинетика и механизм катализа на 0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃ и Al ₂ O ₃	61
3.4. Механизм дезактивации 0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	67
3.5. Оптимизация 0.1%(DP)Pd/Al ₂ O ₃ катализатора	74
3.5.1. Промотирование Pd-компоненты металлом М (М = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn)	74
3.5.2. Структура промотированного 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	76
3.5.3. Кинетика и катализ на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	84
3.5.4. Оптимизация условий синтеза Pd-Cu/Al ₂ O ₃ катализатора	86
3.5.5. Структура оптимизированного 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al ₂ O ₃	92
3.5.6. Кинетика и катализ на 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al ₂ O ₃	95
3.5.7. Модификация кислых центров Pd-Cu/Al ₂ O ₃	97
3.5.8. Структура 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%MO(IM)/Al ₂ O ₃ (М = Ca, Sr, Ba).....	106

3.5.9. Кинетика и катализ на 0.2% Cu(II)/0.3% Pd(II)/5% MO(II)/Al ₂ O ₃ (M = Ca, Sr, Ba)..	111
3.5.10. Активность 0.2% Cu(II)/0.3% Pd(II)/5% MO(II)/Al ₂ O ₃ (M = Ca, Sr, Ba)	114
Заключение	117
Благодарности.....	119
Список сокращений.....	121
Список литературы.....	122

Введение

Актуальность работы и степень ее разработанности

Биоэтанол – это спирт, который получают в ходе ферментации биомассы. Согласно данным [1] годовой профицит производства биоэтанола составляет порядка 3×10^{10} л. Следовательно, этанол можно рассматривать как доступный реагент для разработки на его основе новых технологий. Одним из перспективных процессов конверсии этанола в ценные продукты является реакция, приводящая к образованию бутанола-1, который широко используется в фармацевтике, нефтехимии и парфюмерной промышленности. Так же бутанол-1 применяется в качестве добавок к топливу двигателей внутреннего сгорания, что позволяет снизить зависимость человечества от бензина, полученного из нефти.

Наиболее распространенный из описанных в литературе механизм конверсии этанола в бутанол-1 состоит из трех стадий: дегидрирования этанола в этаналь, альдольно-кратоновой конденсации этанала в 2-бут-2-еналь и гидрирования 2-бут-2-енала в бутанол-1 [2, 3]. Для катализа реакций дегидрирования и гидрирования применяют металлы Ib и VIIIb групп, а так же смешанные оксиды ($Mg_xAl_yO_z$, $Mg_xZr_yO_z$), в то время как для конденсации этанала необходимы кислотно-основные центры, расположенные, например, на поверхности оксидов Al, Mg, Zr, Ti [2, 3]. В результате катализаторы конверсии этанола в бутанол-1 могут иметь состав: K–CuMg₅CeO_x, MgO–CuO–MnO, Fe/Mg_xAl_yO_z, Cu–CeO₂/C, Ni/TiO₂, Pt/Al₂O₃ и др. Среди описанных в литературе гетерогенных систем наибольшую начальную эффективность в превращении этанола в бутанол-1 проявляет катализатор Ni/Al₂O₃: при 250 °C конверсия этанола равна 25%; селективность по бутанолу равна 80% [4]. В то же время, Ni/Al₂O₃ характеризуется низкой стабильностью работы, которая обусловлена хемосорбцией побочных продуктов крекинга на активных центрах. Так, скорость образования бутанола-1 на Ni/Al₂O₃ снижается на 80–95% спустя всего 12 ч непрерывной эксплуатации. Еще одним примером активного в синтезе бутанола-1 катализатора является Au/Al₂O₃ система (выход бутанола-1 составляет ~ 20%). Однако, Au-содержащий катализатор также демонстрирует низкую стабильность работы, обусловленную спеканием высокоактивных частиц Au в малоактивные агломераты.

Из приведённых данных видно, что разработка активных и стабильных катализаторов конверсии этанола является актуальной задачей. В настоящей работе данная задача решалась на примере моно- и полиметаллических Pd/Al₂O₃ катализаторов. Выбор палладия в качестве основного металла и оксида алюминия обусловлен двумя факторами. Палладий – это металл, который проявляет высокую активность в целевых процессах гидрирования и дегидрирования, и менее высокую активность в побочных процессах

крекинга. Оксид алюминия – это химическое вещество, которое, с одной стороны, обладает необходимыми для катализа альдольно–кетоновой конденсации центрами, а с другой стороны, является одним из немногих материалов, которые успешно используются в качестве носителей для промышленных катализаторов.

Цель работы заключалась в установлении закономерностей каталитического действия и эволюции активных центров модельного катализатора Pd/Al₂O₃ и разработке на основе полученных данных модифицированных Pd-катализаторов, проявляющих высокую стабильность, селективность и активность в конверсии этанола в бутанол-1.

В соответствии с данной целью определены следующие **задачи**:

- 1) Выбор носителя и металла для синтеза модельного монометаллического катализатора;
- 2) Синтез модельного катализатора состава 0.1%Pd/Al₂O₃;
- 3) Изучение формальной кинетики и катализа конверсии сверхкритического этанола на Pd/Al₂O₃ и Al₂O₃;
- 4) Построение основных маршрутов целевых и побочных процессов;
- 5) Установление структуры активных центров Pd/Al₂O₃ до и после дезактивации;
- 6) Проверка вероятных причин дезактивации активных центров Pd/Al₂O₃;
- 7) Разработка и синтез на основе данных 2) – 6) новых би- и полиметаллических катализаторов, проявляющих высокую стабильность, селективность и активность в конверсии этанола в бутанол-1 в течение не менее 100 часов непрерывной работы.

Объекты исследования – катализаторы состава M₁/Al₂O₃ (M₁ = Au, Pd, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn, Pd-Cu, Pd-Ce, Pd-Fe, Pd-Ni, Pd-Co), а также модифицированные системы PdCu/M₂O/Al₂O₃ (M₂ = Mg, Ca, Sr, Ba). **Предмет исследования** – физико-химические и каталитические свойства гетерогенных катализаторов в конверсии этанола при 275 °С.

Методология и методы исследования

- 1) Синтез методом пропитки по влагоемкости 0.5%Au/носитель (носитель = Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, C) катализаторов, изучение физико-химических свойств катализатора методами ААС, ПЭМ, РФЭС, ТПД-NH₃, ЭДА, и низкотемпературной адсорбции N₂;
- 2) Проведение каталитических экспериментов по конверсии этанола на 0.5%Au/носитель (носитель = Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, C), выбор оптимального носителя;
- 3) Скрининг активности ряда каталитических систем 0.3%Ru/Al₂O₃, 0.3%Rh/Al₂O₃, 0.6%Pt/Al₂O₃, 0.1%Pd/Al₂O₃, 0.2%Au/Al₂O₃, 0.1%Ag/Al₂O₃, 0.1%Fe/Al₂O₃,

0.1%Co/Al₂O₃, 0.2%Ni/Al₂O₃ в превращении сверхкритического этанола в бутанол-1 с целью выбора наиболее активного металла;

4) Синтез методом осаждения из щелочного раствора нитрата палладия модельного катализатора Pd/Al₂O₃ (Pd = 0.1 вес.%), изучение физико-химических свойств катализатора методами ААС, ПЭМ, РФЭС, РФА, ИК-спектроскопии ДО, ТПД-NH₃, ЭДА, и низкотемпературной адсорбции N₂;

5) Проведение каталитических экспериментов по конверсии этанола, установление маршрутов целевых и побочных процессов с помощью анализа реакционной смеси методами ГХ и ХМС, выявление причин дезактивации Pd/Al₂O₃ катализатора;

6) Модификация Pd-компоненты Pd/Al₂O₃ металлом M₁ (M₁ = Fe, Ni, Co, Ce, Cu), изучение влияния различных прекурсоров металлов, весового содержания металлов, порядка нанесения и температуры восстановления на активность Pd-M₁/Al₂O₃. Синтез промотированного биметаллического катализатора Pd-M₁/Al₂O₃ различными методами, изучение его физико-химических и каталитических свойств;

7) Модификация оптимального биметаллического катализатора Pd-M₁/Al₂O₃ оксидами щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba), изучение его физико-химических свойств методами ААС, ПЭМ, РФЭС, РФА, ИК-спектроскопии ДО, ТПД-NH₃, ТПВ-H₂, ЭДА, и низкотемпературной адсорбции N₂;

8) Проведение каталитических экспериментов по превращению этанола в бутанол-1, выбор наиболее эффективного катализатора и изучение стабильности его работы.

Научная новизна работы

На основе анализа кинетических закономерностей превращения этанола в бутанол-1 в сверхкритических условиях в присутствии катализатора Pd/Al₂O₃ (Pd = 0.1 вес.%; d(Pd) = 9 нм, Pd(0), S = 163 м²/г) построены основные маршруты целевых и побочных процессов.

Показано, что модификация Al₂O₃ палладием приводит к изменению механизма конверсии этанола в бутанол-1 с межмолекулярной дегидратации этанола на механизм, включающий стадию альдольно-кетоновой конденсации, с последующим ростом начальной скорости образования бутанола-1 в более чем 1000 раз.

Установлено, что в течение 20 ч работы 0.1%Pd/Al₂O₃ теряет более 95% своей активности в образовании бутанола-1, причиной чего является блокировка активных центров палладия, выделяющимся в ходе побочных процессов СО.

Разработаны методы синтеза промотированных металлом M_1 ($M_1 = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ce}, \text{Cu}$) Pd-катализаторов, позволяющие снизить адсорбцию CO за счет лиганд-эффекта, при этом наибольший эффект достигается в Pd-Cu/Al₂O₃ катализаторах, содержащих частицы сплава Pd⁰Cu⁰. Предложены оптимальные условия синтеза Pd-Cu/Al₂O₃ катализаторов, включающие весовое содержание, порядок и способ нанесения металлов, вид прекурсоров Pd и Cu, температуру восстановления.

Показано влияние щелочноземельного модификатора M₂O ($M_2 = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) на структуру и активность Pd-Cu/Al₂O₃ систем. Модификация носителя оксидами Ca, Sr, Ba приводит к снижению скорости образования основного побочного продукта (этоксиэтан) более чем в 100 раз в сравнении с немодифицированным Pd-Cu/Al₂O₃ катализатором.

Теоретическая и практическая значимость

Разработан «one-pot» синтез бутанола-1 путем каталитической конверсии этанола в присутствии нанесенных на оксид алюминия PdCu наночастиц. В оптимальных условиях (275 °С, сверхкритическое состояние этанола) Pd-Cu катализатор обеспечивает селективность по бутанолу-1 (70%) при конверсии этанола (40%) в течение 100 ч непрерывной работы.

Результаты структурных и каталитических данных работы могут быть использованы для прогнозирования реакционной способности нанокompозитов Pd в различных процессах, а разработанная методика синтеза Pd-Cu систем может быть использована для получения новых высокостабильных катализаторов конверсии биооксигенатов в ценные продукты.

Положения, выносимые на защиту:

- Нанокompозиты Pd/Al₂O₃ являются высокоактивными катализаторами синтеза бутанола-1 из этанола по механизму, включающему стадии дегидрирования этанола в этаналь, альдольно-кетоновую конденсацию этанала в 2-бут-2-еналь и гидрирования 2-бут-2-енала в бутанол-1, но при этом обладают низкой стабильностью работы за счет сорбции на центрах Pd⁰ побочного продукта (CO);
- Модификация систем Pd/Al₂O₃ добавками металлов (Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) приводит к росту стабильности работы катализаторов в реакции образования бутанола-1 из этанола;
- Наиболее эффективным катализатором конверсии этанола в бутанол-1 является Pd-Cu нанокompозит, который работает без потери высокой активности по бутанолу-1 в течение 100 ч реакции.

Степень достоверности

Состав и структура синтезированных катализаторов установлены комплексом физико-химических методов, таких как ААС, ПЭМ, РФЭС, РФА, ИК-спектроскопия ДО, ТПД-NH₃, ТПВ-N₂, ЭДА и низкотемпературная адсорбция N₂, а также сопоставлением полученных экспериментальных результатов с литературными данными. Состав исходных веществ и продуктов реакции установлен на основании анализа реакционной смеси методами газовой, газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Достоверность и надежность полученных результатов подтверждена наличием ряда публикаций в высокорейтинговых журналах.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в проведении анализа литературы по основным направлениям работы, постановке целей и задач исследования, выборе методов решения поставленных задач. Автор научной работы самостоятельно выполнял или принимал участие в синтезе каталитических систем, в изучении физико-химических и каталитических свойств катализаторов, в интерпретации полученных данных, подготовке к публикации статей, представлении результатов на российских и международных конференциях в форме устных и стендовых докладов. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад Эзжеленко Д.И. является определяющим и составляет от 40 до 80%.

Публикации и сведения об апробации результатов исследований

Основное содержание работы в полной мере изложено в 11 печатных публикациях (общим объемом 4.4 печатных листа), из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ, и 6 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях.

Статьи:

1. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., **Ezzgelenko D.I.** The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // Journal of Catalysis – 2019. – V. 369. – P. 501-517. (IF WoS: **7,89**).
2. Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., **Ezzhelenko D.I.**, Liberman E.Yu, Konkova T.V., Tsodikov M.V. Effects of Support on the Formation and Activity of Gold Catalysts for Ethanol Conversion to Butanol // Petroleum Chemistry – 2021. – V. 61. – P. 748-761. (IF WoS: **1,04**).

3. **Ezzhelenko D.I.**, Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Tsodikov M.V. Deactivation Mechanism of Palladium Catalysts for Ethanol Conversion to Butanol // Petroleum Chemistry – 2021. – V. 61. – P. 504-515. (**IF WoS: 1,04**).
4. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Krotova I.N. Effect of promoter M (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) on the activity of Pd–M/Al₂O₃ catalysts of ethanol conversion into α -alcohols // Kinetics and Catalysis – 2020. – V. 61. – № 6. – P. 955-963. (**IF WoS: 0,93**).
5. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., **Ezzhelenko D.I.**, Shilina M.I. PdCu nanoalloy supported on alumina: A stable and selective catalyst for the conversion of bioethanol to linear α -alcohols // Catalysis Today – 2020. – V. 379. – P. 50-61. (**IF WoS: 5,83**).

Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций:

6. **Ezzhelenko D.I.**, Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Tsodikov M.V. An Insight into Deactivation of Pd/Al₂O₃ Catalyst for Bioethanol Conversion // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, Abstracts. – Novosibirsk, Russia. 2021. – P. 300-301.
7. **Эзжеленко Д.И.** Влияние синтетических параметров на эффективность Pd-Cu/Al₂O₃ катализаторов в превращении этанола в бутанол-1 // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020». – Москва, Россия. 2020.
8. **Эзжеленко Д.И.**, Николаев С.А., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Цодиков М.В. Влияние модификации Al₂O₃ оксидами металлов Па группы на активность в конверсии этанола в целевой (бутанол-1) и побочный (эфир) продукты // Тезисы докладов XXXII Симпозиума Современная химическая физика. – Туапсе, Россия. 2020. – С.182-183.
9. **Эзжеленко Д.И.**, Николаев С.А., Чистяков А.В., Чистякова П.А. Влияние метода синтеза биметаллических палладий-содержащих катализаторов на конверсию этанола в бутанол-1 // Тезисы докладов X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – Москва, Россия. 2020. – С.168.
10. **Эзжеленко Д.И.** Влияние промотирования носителя металлами Па группы на активность Pd-Cu/MO_x-Al₂O₃ (M=Mg, Ca, Sr и Ba) катализаторов превращения этанола в бутанол-1 // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021». – Москва, Россия. 2021.
11. **Эзжеленко Д.И.** Закономерности каталитического действия Pd-Cu/MO_x-Al₂O₃ (M=Mg, Ca, Sr и Ba) систем в превращении этанола в бутанол-1 // Материалы Международной

научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022». – Москва, Россия. 2022.

Основные материалы работы были представлены в виде стендовых и устных докладов на конференциях: Международные научные конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», «Ломоносов-2019», «Ломоносов-2020», «Ломоносов-2021», «Ломоносов-2022» (Москва, Россия, 2018 – 2022 гг.), XXX, XXXI, XXXII, XXXIII Симпозиумы «Современная химическая физика» (Туапсе, Россия, 2018 – 2021 гг.), III и IV Всероссийские конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, Россия, 2018 и 2019 гг.), XXXV и XXXVI Всероссийские симпозиумы молодых ученых по химической кинетике (Москва, Россия, 2018 и 2019 гг.), IX и X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2019 и 2020 гг.), Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Новосибирск, Россия, 2021 г.), XII Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием) (Грозный, Россия, 2021 г.).

Структура и объем диссертации

Материал диссертации изложен на 134 страницах машинописного текста и состоит из 6 разделов, включающих введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение и список цитируемой литературы. Диссертационная работа содержит 71 рисунок и 13 таблиц. Список литературы включает 152 наименования.

1. Литературный обзор

1.1. Механизмы каталитической конверсии этанола в бутанол-1

В литературе описаны три механизма конверсии этанола в бутанол-1 (Схема 1).

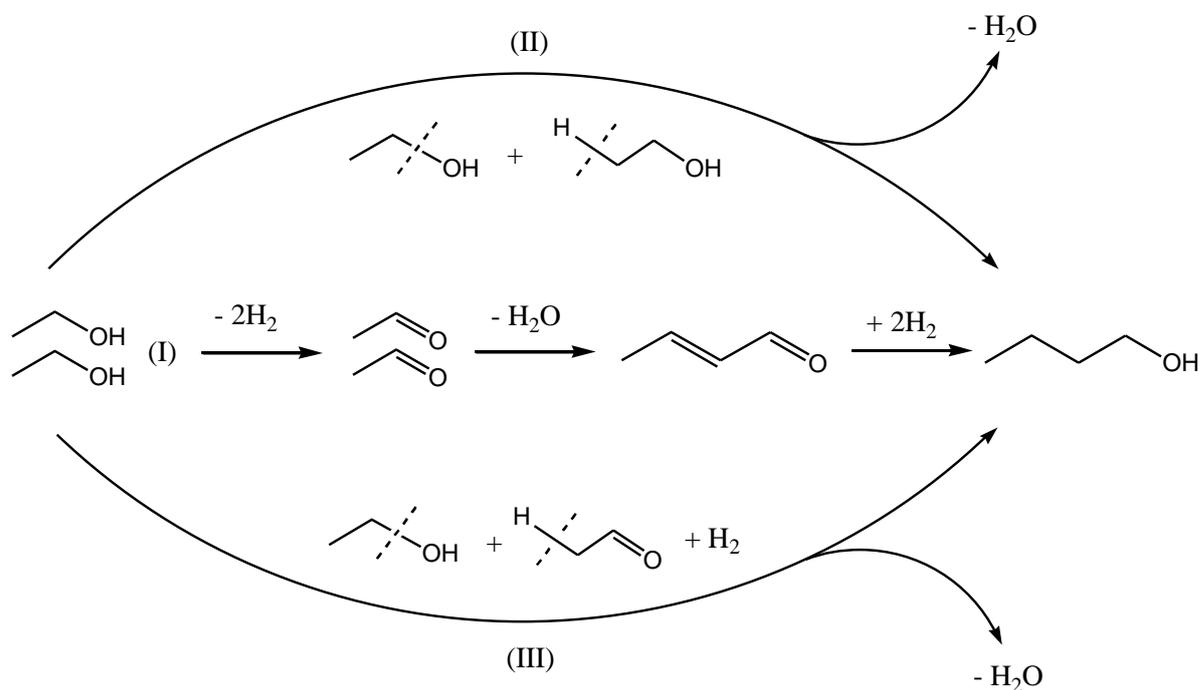


Схема 1. Превращение этанола в бутанол-1 по механизмам (I) – (III) по данным [2,3]

Механизм (I) реализуется при нагреве этанола и катализатора до 200 - 350 °С и состоит из последовательных стадий: дегидрирования этанола с образованием водорода и этаналь; альдольно-кратоновой конденсации молекул этаналь в 2-бут-2-еналь и воду; и гидрирования 2-бут-2-еналь в бутанол-1. В пользу протекания целевого процесса по механизму (I) приводятся следующие аргументы:

1) В присутствии многих оксидных и нанесенных катализаторов, нагретых до 200 - 350 °С, наблюдаются продукты реакций дегидрирования этанола, конденсации этаналь и гидрирования 2-бут-2-еналь [2, 3, 5, 6]. Следовательно нет оснований полагать, что при нагреве этанола и катализатора до 200 - 350 °С цепочка из последовательных реакций дегидрирования, конденсации и гидрирования не будет реализована (Схема 1);

2) Добавление меченного C_{13} этаналь к этанолу в присутствии катализатора $0.8\% \text{Cu-K/Mg}_x\text{CeO}_y$ приводит к большому количеству C_{13} -содержащих продуктов конденсации, таких как бутаналь и 2-бут-2-еналь, при этом скорость образования продуктов пропорциональна концентрации меченного C_{13} этаналь [5];

3) Из этаналь или 2-бут-2-еналь в присутствии MgO-CuO-MnO катализатора и молекулярного водорода [2] образуется именно бутанол-1;

4) Скорость образования бутанола-1 увеличивается при добавлении ацетальдегида в реакционную смесь [7].

Из выше представленных данных можно сделать вывод, что механизм (I) является относительно общим и экспериментально подтвержденным для большинства оксидных и нанесенных катализаторов.

Механизмы (II) и (III) предложены для конверсии этанола на катализаторах Rb_2O-M_2O /цеолит ($M = Li, Na, K$) при 420 – 480 °С [8]. Механизм (II) включает разрыв C–OH связи первой молекулы этанола и разрыв β -C–H связи второй молекулы этанола, с последующей рекомбинацией фрагментов C_2H_5 и C_2H_4OH в бутанол, а OH и H в H_2O . Механизм (III) подразумевает дегидрирование одной молекулы этанола до этанала и водорода, с последующим разрывом β -C–H связи этанала и C–OH связи молекулы этанола с образованием бутанола-1 и молекулы воды.

Основанием для формулировки механизмов (II) и (III) являлось следующее наблюдение: добавление к этанолу карбонильных интермедиатов механизма (I) приводило к резкому уменьшению скорости образования бутанола-1 [9]. При этом не принимался в расчет ряд факторов, которые могли привести к наблюдаемому результату в рамках механизма (I). Известно, что при 450 °С скорость дегидрирования этанола относительно высокая, поэтому можно ожидать высокую степень заполнения поверхности катализатора этаналем и продуктом его конденсации (2-бут-2-еналь). В этом случае добавление избытка карбонильных интермедиатов механизма (I) будет приводить к уменьшению свободных для сорбции водорода активных центров. Очевидно, что при этом будет наблюдаться снижение скорости гидрирования 2-бут-2-енала в бутанол-1.

Отдельно стоит отметить, что в условиях, для которых предложены механизмы (II) и (III) (температура 400 – 600 °С), конверсия этанола сопровождается высокой скоростью побочных реакций: дегидратация этанола, олигомеризация интермедиатов и их крекинг [10]. В результате селективность образования бутанола составляет 20-40 %. Для сравнения: при 200 – 350 °С конверсия этанола по механизму (I) может приводить к образованию бутанола-1 с селективностью до 80% (при использовании, например, Ni/Al_2O_3 катализатора) [2, 6]. Очевидно, что с точки зрения химической технологии, разработка процессов и катализаторов конверсии этанола по механизму (I) является более привлекательной.

На основании вышеприведенных данных можно считать, что в области средних температур (200 – 300 °С) конверсия этанола протекает по механизму (I) через стадии дегидрирования, конденсации и гидрирования. Очевидно, что катализатор конверсии

этанола по механизму (I) должен содержать как центры гидрирования-дегидрирования, так и кислотно-основные центры, которые необходимы для конденсации. В литературе приводится множество таких бифункциональных катализаторов [1, 2, 3]. Формально их можно разделить на две большие группы: оксидные системы (MgO , BaO/MgO ; $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, Mg_xCeO_y , Mg_yAlO_x и др.) и нанесенные катализаторы ($M^0/носитель$, M = металлы Ib и VIb групп; носитель = Mg_yAlO_x , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и др.). Особенности катализа отдельных стадий механизма (I), целевого и побочных процессов в присутствии оксидных M_2O_x и нанесенных M_1/M_2O_x катализаторов, а также эффективность, стабильность и механизмы дезактивации катализаторов конверсии этанола будут подробно рассмотрены в последующих разделах.

1.1.1. Механизм (I). Стадия 1. Дегидрирование этанола в этаналь

В данной главе рассмотрены особенности механизмов дегидрирования этанола в этаналь в присутствии металл-содержащих катализаторов и оксидных катализаторов.

Согласно теории Баландина [11] активными центрами дегидрирования этанола на металлах являются дублиеты атомов M_1-M_1 . Механизм дегидрирования на дублиетах приведен на рис. 1. Механизм состоит из пяти стадий: диффузии молекул этанола к атомам металла (1); адсорбции этанола с образованием поверхностного комплекса (2); перестройки поверхностного комплекса в переходное состояние (3); формирование адсорбированных на атомах металла продуктов реакции (4) и диффузии продуктов с поверхности катализатора (5) [12, 13].

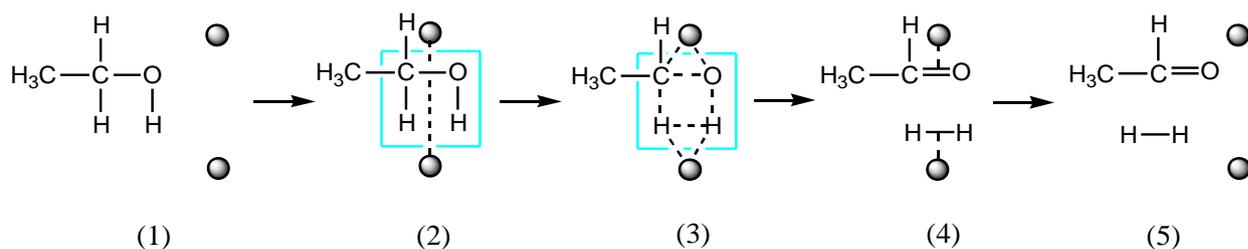


Рисунок 1. Дегидрирование этанола на дублиете атомов металла (●)

Активность дублиета M_1-M_1 в катализе дегидрирования этанола определяется в первую очередь геометрическим фактором [11]. Это означает, что для высокой активности дублиета необходимо соответствие геометрии индексной группы $H-C-O-H$ спирта и расстояния между атомами дублиета M_1-M_1 (Рис. 1). Экспериментально установлено, что для активных в катализе конверсии углеводородов металлов, расстояние M_1-M_1 должно находиться в интервале от 0.25 до 0.28 нм [12]. Это условие выполняется для большинства

элементов VIII группы, таких, как Pt, Ru, Rh, Pd, Ni, Fe, а также для металлов Ib группы, таких, как Cu и Ag. Если расстояние между атомами дублета M_1-M_1 выходит за рамки интервала 0.25-0.28 нм (Рис. 1), то формирование и конверсия адсорбированных на катализаторе комплексов будут затруднены. В результате стадии (2) – (4) будут протекать с низкой скоростью и дублет M_1-M_1 проявит низкую активность. Эта ситуация характерна для катализа на дублетах Au-Au (0.288 нм), Al-Al (0.289 нм), Ce-Ce (0.365 нм) [14]

При соблюдении принципа геометрического соответствия активность различных металлов в дегидрировании определяется энергией связи между M_1-M_1 и RH (Рис. 1). При физической адсорбции этанола поверхностные комплексы на стадии (2) не образуются. В этом случае металлический катализатор будет неактивен. При слабой адсорбции этанола на стадии (2) концентрация поверхностных комплексов C_2H_5OH будет мала, в результате стадии (2) - (5) будут протекать с маленькой скоростью. В этом случае катализатор будет проявлять низкую активность. При формировании прочных связей между M_1-M_1 и C_2H_5OH перестройка комплексов (2) в переходное состояние (3) потребует значительных энергетических затрат, и активность катализатора будет низкая. Например, энергия адсорбции этанола на Pt и Pd составляет 36 и 71 кДж/моль [15]. Поэтому активность Pt выше, чем активность Pd [16]. Формирование слабых связей M_1-M_1-RH на стадии (3) будет приводить к быстрой десорбции интермедиата реакции с поверхности катализатора. В результате стадия (4) будет протекать с низкой скоростью, и катализатор будет проявлять низкую активность. Формирование прочных связей между M_1-M_1 и RH на стадии (3) и/или (4) будет приводить к быстрому насыщению поверхности катализатора интермедиатами реакции, затрудняя диффузию исходного реагента к поверхности катализатора и десорбцию продуктов в реакционную среду. В этих случаях катализатор будет быстро терять активность.

Из приведенных выше данных следует, что для эффективного катализа дегидрирования этанола на дублетах металлов необходимы оптимальные расстояния между M_1-M_1 (0.25 до 0.28 нм) одновременно со средними значениями теплоты адсорбции поверхностных комплексов этанола (порядка 30-70 кДж/моль) и средними значениями теплот адсорбции продуктов реакции (< 70 кДж/моль). Наиболее полно такому набору критериев удовлетворяют дублеты M_1-M_1 металлов платиновой группы, железной триады, а также меди и рения. В ряду относительной активности дегидрирования этанола активные центры M_1-M_1 можно расположить как: Rh-Rh $>$ Ru-Ru $>$ Pt-Pt $>$ Pd-Pd $>$ Ni-Ni $>$ Co-Co $>$ Fe-Fe $>$ Re-Re \geq Cu-Cu [16].

В случае оксидных катализаторов активными центрами дегидрирования являются дублиеты M_2-O (Рис. 2).

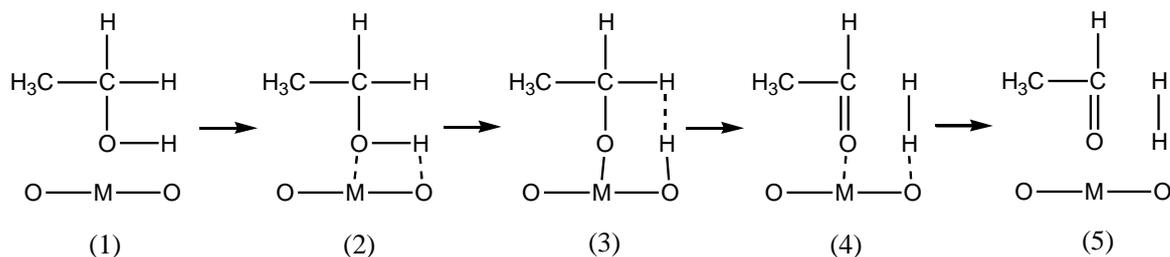


Рисунок 2. Дегидрирование этанола на дублете M_2-O [17]

Основные стадии механизма дегидрирования на дублетах оксидов и металлов похожи (Рис.2) и включают стадии: адсорбции (1) и формирования поверхностных комплексов между M_2-O и C_2H_5OH (2); конверсии адсорбированного спирта в переходное состояние (3); формирование адсорбированных продуктов (4); десорбцию продуктов с поверхности катализатора (5). В то же время есть и различия. Так, адсорбция этанола на поверхности оксидов происходит не через взаимодействие индексной группы $H-C-O-H$ и дублетов M_1-M_1 , а путем координации индексной группы $O-H$ спирта по атомам M_2 и O дублета M_2-O (Рис. 2).

В сравнении с высокоактивными металлами (такими как Pd, Pt, Rh, Ni) скорость дегидрирования на оксидах ниже. Например, при $300\text{ }^\circ\text{C}$ скорость дегидрирования этанола на MgO и $MgCeO_x$ [5, 18] равна $7.8 \cdot 10^{-11}$ и $4 \cdot 10^{-9}$ моль \times м⁻² \times с⁻¹, соответственно. Для сравнения при $200\text{ }^\circ\text{C}$ скорость дегидрирования этанола на Pd-содержащем катализаторе составляет $9.5 \cdot 10^{-8}$ моль \times м⁻² \times с⁻¹ [19].

Первой причиной относительно низкой активности оксидных систем является сильная сорбция органических оснований Льюиса (C_2H_5OH и C_2H_5O). Например, теплота адсорбции этанола на CaO , Al_2O_3 и Pd равна 107, 130 и 71 кДж/моль, соответственно. [15, 20, 21]. Видно, что в случае оксидов образуются более прочные связи между M_2-O и C_2H_5OH , что должно приводить к низкой активности катализатора за счет высоких энергетических барьеров перестройки поверхностных комплексов этанола. Теплота адсорбции C_2H_5O на Al_2O_3 и Pd составляет 210 и 125 кДж/моль, соответственно [21, 22]. Формирование прочных связей C_2H_5O -оксид будет приводить к быстрому насыщению поверхности катализатора интермедиатами реакции, затрудняя диффузию исходного реагента к поверхности катализатора и десорбцию продуктов в реакционную среду.

Вторая причина относительно невысокой активности оксидов в дегидрировании этанола заключается в протекании на кислых центрах M_2-O побочного процесса дегидратации этанола (Рис. 3).

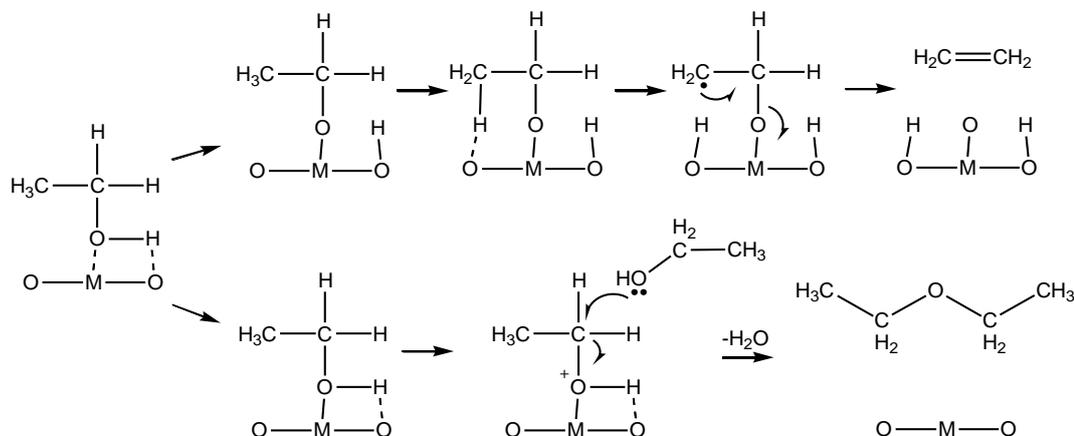


Рисунок 3. Дегидратация этанола в этилен и диэтиловый эфир [3]

Селективность образования этанала или продуктов дегидратации определяется кислотно-основными свойствами оксида (Табл. 1). На оксидах с выраженными кислыми свойствами, таких как Al_2O_3 , W_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , процесс идет в сторону образования эфира. На типичных основных оксидах, таких как MgO , CdO , MnO , образуется этаналь [17, 23]. На амфотерных оксидах TiO_2 , BeO , ZrO_2 , скорость образования этанала сопоставима со скоростью образования продуктов дегидратации.

Таблица 1. Селективность оксидов в дегидратации и дегидрировании этанола [23]

Оксид	Дегидратация, %	Дегидрирование, %
Al_2O_3 , W_2O_3	98.5	1.5
Cr_2O_3	91	9
SiO_2	84	16
TiO_2	63	37
BeO , ZrO_2	45	55
MnO , CdO , MgO	0	100

Подобные тенденции наблюдаются для смешанных оксидов. Так, введение в Al_2O_3 добавок MgO приводит к снижению кислотности (Табл. 2), что должно способствовать образованию из этанола этанала. Действительно, при $300\text{ }^\circ\text{C}$ скорости дегидрирования и дегидратации на преимущественно кислом $MgO-Al_2O_3$ ($Mg/Al = 0.5$) равны $7.2 \cdot 10^{-11}$ и $1.7 \cdot 10^{-11}$ моль \times м⁻² \times с⁻¹, соответственно [3]. При $300\text{ }^\circ\text{C}$ скорости дегидрирования и дегидратации на более основном $MgO-Al_2O_3$ ($Mg/Al = 8.1$) равны $1.3 \cdot 10^{-9}$ и $1.7 \cdot 10^{-12}$ моль \times м⁻² \times с⁻¹, соответственно.

Таблица 2. Кислотно-основные свойства MgO, Al₂O₃ и смешанных Mg/Al оксидов [10]

Катализатор	[Mg], % от Al	[Al], % от Al	CO ₂ , мкмоль×м ⁻²	NH ₃ , мкмоль×м ⁻²
MgO	100	0	1.63	0.48
MgO-Al ₂ O ₃	8.5	100	1.17	0.81
MgO-Al ₂ O ₃	0.5	100	0.73	1.39
Al ₂ O ₃	0	100	0.34	1.34

Из работ [2, 3] следует, что форма и расположение выделяющегося на стадии дегидрирования водорода оказывают влияние на скорость конверсии этанола в бутанол. Поэтому представляет интерес кратко остановиться на данных по формированию комплексов водорода на поверхности каталитически активных металлов и оксидов. Энтальпии образования гидридов металлов 3-10 групп представлены в табл. 3 [24, 25].

Таблица 3. Энтальпии образования гидридов переходных металлов [25]

Группа	Гидрид	ΔH (кДж/моль H ₂)
3	Sc-ScH ₂	-200.8
	Y-YH ₂	-221.7
4	α-Ti-TiH ₂	-144.3
	α-Zr-ZrH ₂	-190.3
	HfH ₂	-131
5	V-VH _{0.5}	-35.7
	NbH _{0.65}	-46.3
	Ta-TaH _{0.5}	-39.8
6	Cr-CrH _{0.5}	-16
	Mo-MoH _{0.5}	10
7	Mn-MnH _{0.5}	-16
8	Fe-FeH _{0.5}	20
9	Co-CoH _{0.5}	30
10	NiH	-30
	PdH _{0.5}	-37.4

Из табл. 3 видно, что металлы 3 и 4 группы образуют устойчивые комплексы M-H_x. В этом случае можно ожидать, что водород не выходит с поверхности катализатора. Металлы 5 и 10 групп имеют небольшие отрицательные энтальпии образования гидридов, поэтому можно ожидать, что часть атомов водорода будет адсорбирована на катализаторе, а часть будет находиться в газовой фазе. Гидриды элементов 6, 7, 8 и 9 групп относятся к метастабильным соединениям, которые разлагаются при нагреве, поэтому водород, вероятнее всего, будет находиться в газовой фазе в форме H₂. В случае оксидов металлов образовавшиеся в ходе дегидрирования атомы водорода находятся на поверхности в виде Mⁿ⁺-H⁻ и O²⁻-H⁺ [3]. Считается, что чем меньше расстояние между атомом металла и

кислорода в оксиде, тем активнее протекает миграция водорода с высвобождением H_2 [7, 26]. В целом изучение состояния водорода в системе “катализатор”-“реакционная среда” является актуальной и непростой задачей. Работы в этом направлении активно ведутся, в том числе с применением расчетных методов [1-3].

Анализ данных раздела 1.1.1. показал, что дегидрирование этанола протекает через ряд стадий с участием дублетов атомов на поверхности катализатора. При прочих равных условиях относительная активность металлов выше, чем оксидов. Наибольшую активность в катализе дегидрирования проявляют системы на основе Pd, Pt, Rh, Ni.

1.1.2. Механизм (I). Стадия 2. Конденсация этаноля в 2-бут-2-еналь

Второй стадией образования бутанола-1 из этанола, согласно механизму I (Схема 1), является альдольно-кетоновая конденсация молекул этаноля в 2-бут-2-еналь, которая может осуществляться в условиях кислотного или основного катализа.

Общепринятый механизм альдольно-кетоновой конденсации в условиях гомогенного основного катализа предложен в 1904 году [27] и подтверждён работами групп авторов [28, 29, 30]. Механизм представлен на рис. 4. Видно, что на первой стадии происходит атака гидроксил иона по $C_\alpha-H$ связи альдегида. В ходе этого процесса образуется енолят-ион и вода (1). Полученный енолят-ион выступает в роли нуклеофила и присоединяется к карбонильной группе второй молекулы этаноля (2), далее происходит отщепление анионом альдоля протона от воды (3) и дегидратация альдоля с образованием 2-бут-2-еналья (4). Легкое отщепление воды от альдоля объясняется подвижностью α -атома водорода, на который действуют -I-эффекты двух групп (ОН и C=O). При высокой концентрации альдегида скорость лимитирующей стадией является отщепление протона, однако при низких концентрациях реакция характеризуется вторым порядком по альдегиду [31, 32].

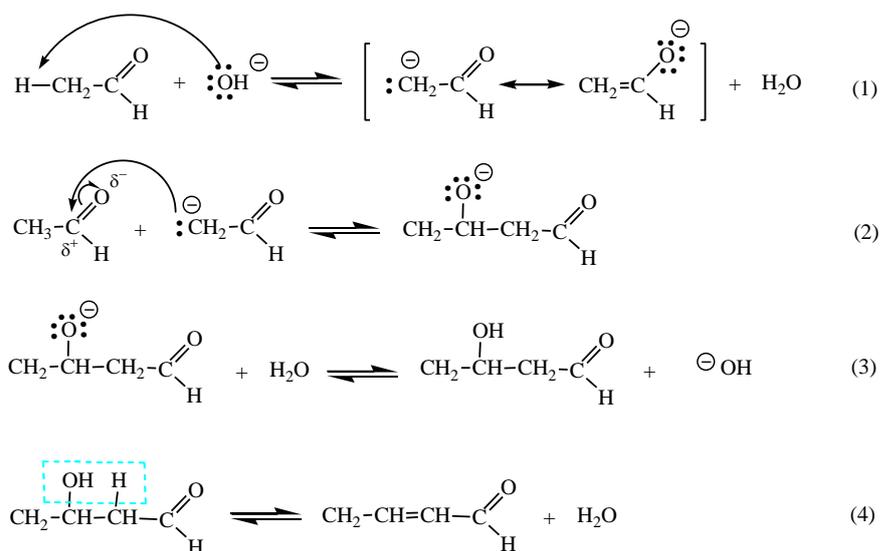


Рисунок 4. Механизм альдольно-кетоновой конденсации, катализируемый OH^- [28-30]

При использовании в качестве катализаторов растворов едких щелочей, карбонатов и гидрокарбонатов, солей слабых органических кислот, дающих при гидролизе щелочную реакцию, установлено, что принцип их действия идентичен, но различен по силе действия – скорость реакции повышается как с увеличением температуры проведения реакции, так и при использовании более сильных оснований [33].

Принятый механизм альдольно-кетоновой конденсации в условиях гомогенного кислотного катализа приведен на рис. 5 [34]. В этом случае происходит активация карбонильной компоненты путём протонирования. Метиленовая компонента превращается в енол (1), который обладает нуклеофильной реакционной способностью и на следующей стадии присоединяется к активированной карбонильной компоненте (2). Затем происходит дегидратация альдоля до α,β -непредельного соединения (3). Скорость всего процесса определяется скоростью второй стадии.

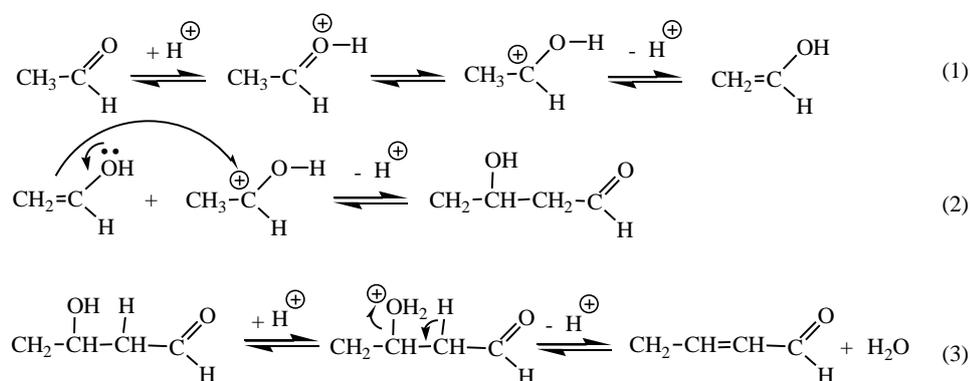


Рисунок 5. Механизм альдольно-кетоновой конденсации в условиях кислотного катализа [34]

Катализ альдольно-кетоновой конденсации на гетерогенных катализаторах описан в [1-10, 35, 36, 37]. Установлено, что переходные металлы (Pd, Pt, Rh и др.) не обладают ярко выраженными кислотными или основными центрами и проявляют низкую активность. В отличие от металлов оксиды обладают кислотными и основными центрами, и поэтому более активны. Наиболее изучены механизмы конденсации на TiO_2 [37] и гидроксиапатите (ГАП) [26, 36].

Механизм альдольной конденсации этанала на TiO_2 представлен на рис. 6. Суть механизма в следующем. На первых стадиях происходит адсорбция этанала на кислотных центрах Льюиса (*A) (1) и депротонирование этанала на соседнем основном центре (*B) с образованием енолят-иона (2). Далее за счет нуклеофильной атаки енолят-иона по этаналу образуется связь C-C (3). Последующее протонирование комплекса C_4 приводит к образованию альдоля (4). На финальной стадии альдоль подвергается дегидратации с образованием 2-бут-2-енала (5).

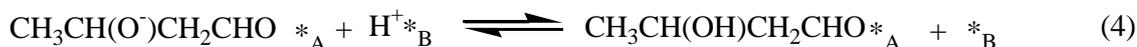
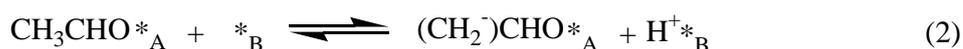


Рисунок 6. Механизм альдольно-кетоновой конденсации на TiO_2 [37]

Механизм альдольно-кетоновой конденсации на ГАП описан в [26, 38, 39] и приведен на рис. 7. Видно, что на первых стадиях альдегид адсорбируется $\text{C}=\text{O}$ группой на Ca^{2+} , что приводит к поляризации связи $\text{C}_\alpha\text{-H}$ и способствует отщеплению атома водорода на соседнем основном центре Льюиса O^{2-} в виде протона (H^+) с образованием енолят-иона (Рис. 7). Полученный енолят-ион выступает в роли нуклеофила и присоединяется к карбонильной группе другой молекулы, далее происходит отщепление анионом альдоля протона от катализатора и дегидратация альдоля с образованием 2-бут-2-енала. Из исследований кинетики при температурах 260-360 °C [36] установлено, что при низких концентрациях альдегида реакция имеет первый порядок, при высоких – порядок реакции приближается к нулевому. Альдольная конденсация дейтерированного этанала не имеет

кинетического изотопного эффекта, свидетельствующего о том, что стадия активации связи С-Н оказывает влияние на кинетику процесса.

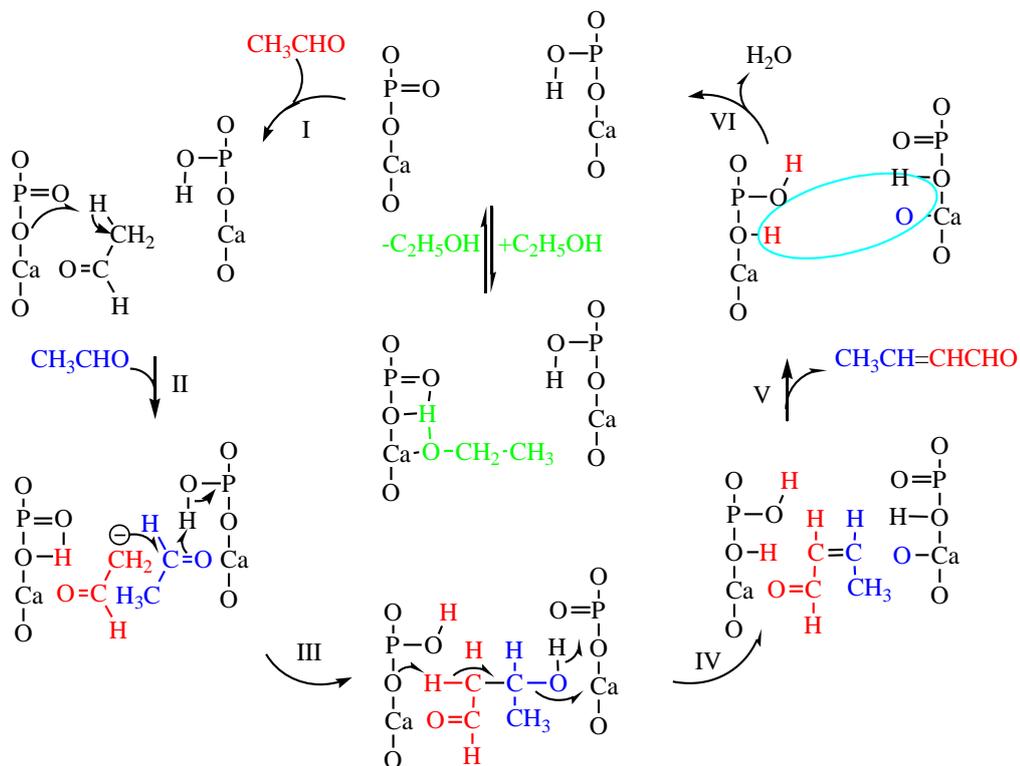


Рисунок 7. Механизм альдольно-кетоновой конденсации на ГАП [7]

В целом изучение механизмов альдольной конденсации на оксидах является сложной задачей из-за образования побочных продуктов, ведущих к относительно быстрой дезактивации катализаторов [40, 41]. Считается, что дезактивация происходит из-за образования сложного эфира по механизму Тищенко (Рис. 8.), который, наряду с водой и CO_2 , адсорбируются на поверхности катализатора и блокируют его активные центры [42].

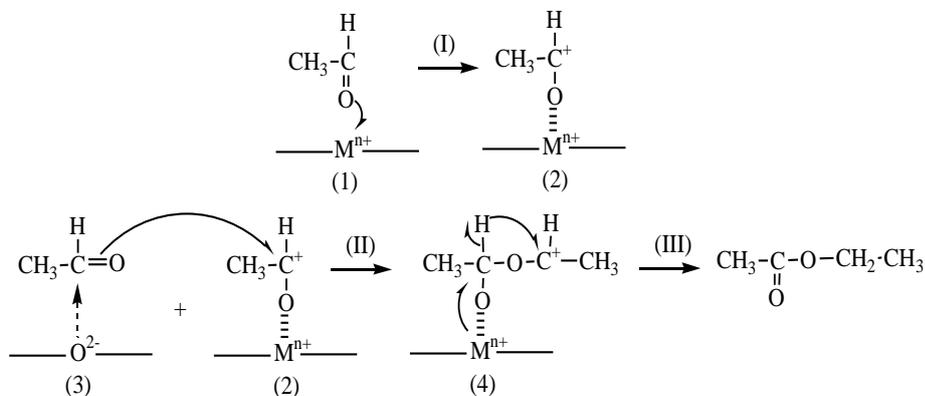


Рисунок 8. Механизм реакции Тищенко [43]

Такие оксидные катализаторы с сильными основными центрами как MgO, BaO и CaO дезактивируются в течение первых часов работы [44]. Авторами работы [45] предложено снизить силу и плотность основных центров путем введения в структуру катализаторов кислотных оксидов (TiO₂, Al₂O₃, V₂O₃). При этом зафиксировано ингибирование реакции Тищенко (Рис. 8), уменьшение выхода побочных продуктов и рост стабильности работы. Наибольший эффект повышения стабильности зафиксирован в случае MgO-V₂O₃ [45]. Выход 2-бут-2-енала на MgO-V₂O₃ при температуре 500 °С составил 72 %, в то время как на MgO выход продукта равен 5%.

Анализ данных раздела 1.1.2. показал, что альдольно-кратоновая конденсация молекул этанала в 2-бут-2-еналь протекает через ряд стадий с участием кислотно-основных центров на поверхности катализатора. В отличие от переходных металлов (Pd, Pt, Rh и др.), оксиды обладают кислыми и основными центрами, и поэтому более активны в этой реакции. Наибольшую активность в катализе альдольно-кратоновой конденсации показывают оксидные системы, такие как TiO₂, ГАП, MgO и MgO-V₂O₃.

1.1.3. Механизм (I). Стадия 3. Гидрирование 2-бут-2-енала в бутанол-1

Гидрирование 2-бут-2-енала в бутанол протекает через ряд стадий, приведенных на рис. 9. Видно, что процесс включает стадии гидрирования как карбонильной группы, так и двойной связи, поэтому выход бутанола-1 будет определяться способностью катализатора эффективно вести оба эти процесса.



Рисунок 9. Схема гидрирования кротонового альдегида [46]

Известно, что гидрирование С=С связи 2-бут-2-енала на металлах осуществляется последовательно по механизму Хориути — Поляни [47] (Рис. 10). На первой стадии (1) происходит адсорбция углеводорода и диссоциативная адсорбция H₂, затем на второй стадии (2) атом водорода мигрирует к β-углеродному атому двойной связи и образуется связь между металлом и α-углеродным атомом. Наконец, на третьей стадии (3) происходит восстановительное элиминирование продукта.

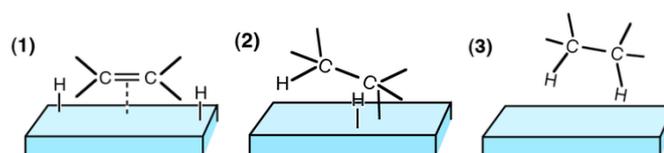


Рисунок 10. Механизм гидрирования двойной связи по Хориути-Поляни на металлах [47]

Активность металлических катализаторов в гидрировании $C=C$ связи изменяется в ряду [16]: $Pd > Pt > Ir > Ni > Co > Fe > Re > Cu$, что коррелирует с устойчивостью гидридов металлов, рассмотренной в Главе 1.1.1. На поверхности высокоактивных металлов (Pd , Pt и Ni) [48] H_2 диссоциирует спонтанно. В случае остальных металлов для диссоциации H_2 необходимо преодолеть активационный барьер, величина которого определяется электронной структурой поверхности конкретного металла [49, 50].

Гидрирование $C=O$ группы 2-бут-2-енала на поверхности металлов также протекает по механизму Хориути-Поляни. При этом, в отличие от $C=C$ связи, гидрирование $C=O$ группы альдегида происходит намного медленнее. Это объясняется тем, что гидрирование карбонильных групп менее экзотермично ($\Delta H^0 = -50$ кДж/моль), чем гидрирование двойных связей ($\Delta H^0 = -125$ кДж/моль) [51].

Как правило, для гетерогенного катализа используют не чистые металлы, а нанесенные катализаторы, что может приводить к появлению новых механизмов гидрирования. В качестве примера можно привести гидрирование этанала на Pt/CeO_2-ZrO_2 (Рис. 11). На первой стадии происходит адсорбция альдегида и гетеролитическая диссоциация молекулы H_2 на поверхности бифункционального катализатора. На второй стадии атом водорода $H^{\delta-}$ мигрирует к углеродному атому карбонильной группы, раскрывая двойную связь $C=O$, затем атом водорода $H^{\delta+}$ присоединяется к кислороду карбонильной группы образуя гидроксильную группу. В конце происходит десорбция продукта с поверхности [52].

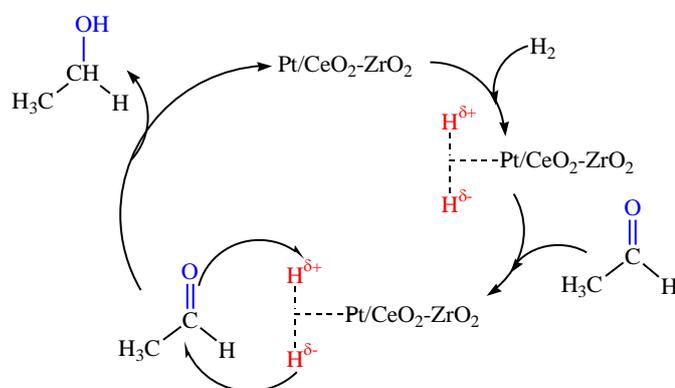


Рисунок 11. Механизм гетерогенного гидрирования карбонильной группы на металлах [52]

Известно, что наличие оксидного слоя на поверхности металла может привести к подавлению сорбции водорода и, следовательно, подавлению гидрирования С=С группы [53]. Так авторы работы [6] показали, что реакция кротонового альдегида с H_2 на оксидном катализаторе ГАП не дает продуктов гидрирования С=С связи, исключая тем самым возможность эффективного гидрирования 2-бут-2-енала в бутанол с помощью H_2 . В настоящее время считается [7], что гидрирование α,β -ненасыщенных соединений на оксидных системах преимущественно протекает без участия молекулярного водорода по механизму подобному механизму Меервейна — Понндорфа — Верлея (МПВ) (Рис. 12).

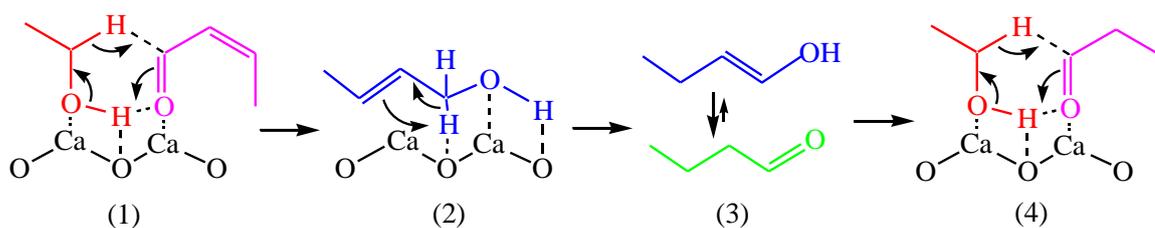


Рисунок 12. Гидрирование 2-бут-2-енала на оксидных катализаторах по МПВ [7]

Суть гидрирования на оксидах по МПВ заключается в переносе водорода ОН группы этанола на карбонильную группу, что приводит к гидрированию кротонового альдегида до кротилового спирта (1). Затем происходит изомеризация двойной связи (2) и кето-енольная таутомеризация до бутанала (3). Далее бутаналь гидрируется этанолом до бутанола (4) [7, 36, 37].

Анализ данных раздела 1.1.3. показал, что на металлах гидрирование в основном протекает по механизму Хориути-Поляни. На оксидах реакция может протекать по механизму МПВ. Наибольшую активность в гидрировании α,β -ненасыщенных соединений проявляют Pd-, Pt- и Ni-катализаторы.

1.2. Термодинамические и кинетические аспекты механизма (I)

Стадии механизма (I) – это обратимые реакции: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-C(O)H} + \text{H}_2$, $2\text{CH}_3\text{-C(O)H} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH-C(O)H} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-C(O)H} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$. Из химической термодинамики следует, что при постоянстве внешних воздействий (концентрации и давления) положение химического равновесия обратимой реакции определяется температурой (Т). Зависимости термодинамических параметров прямых реакций от Т приведены на рис. 13. Полученные из данных термодинамики зависимости логарифмов констант равновесия ($\lg K_p$) от Т приведены на том же рисунке.

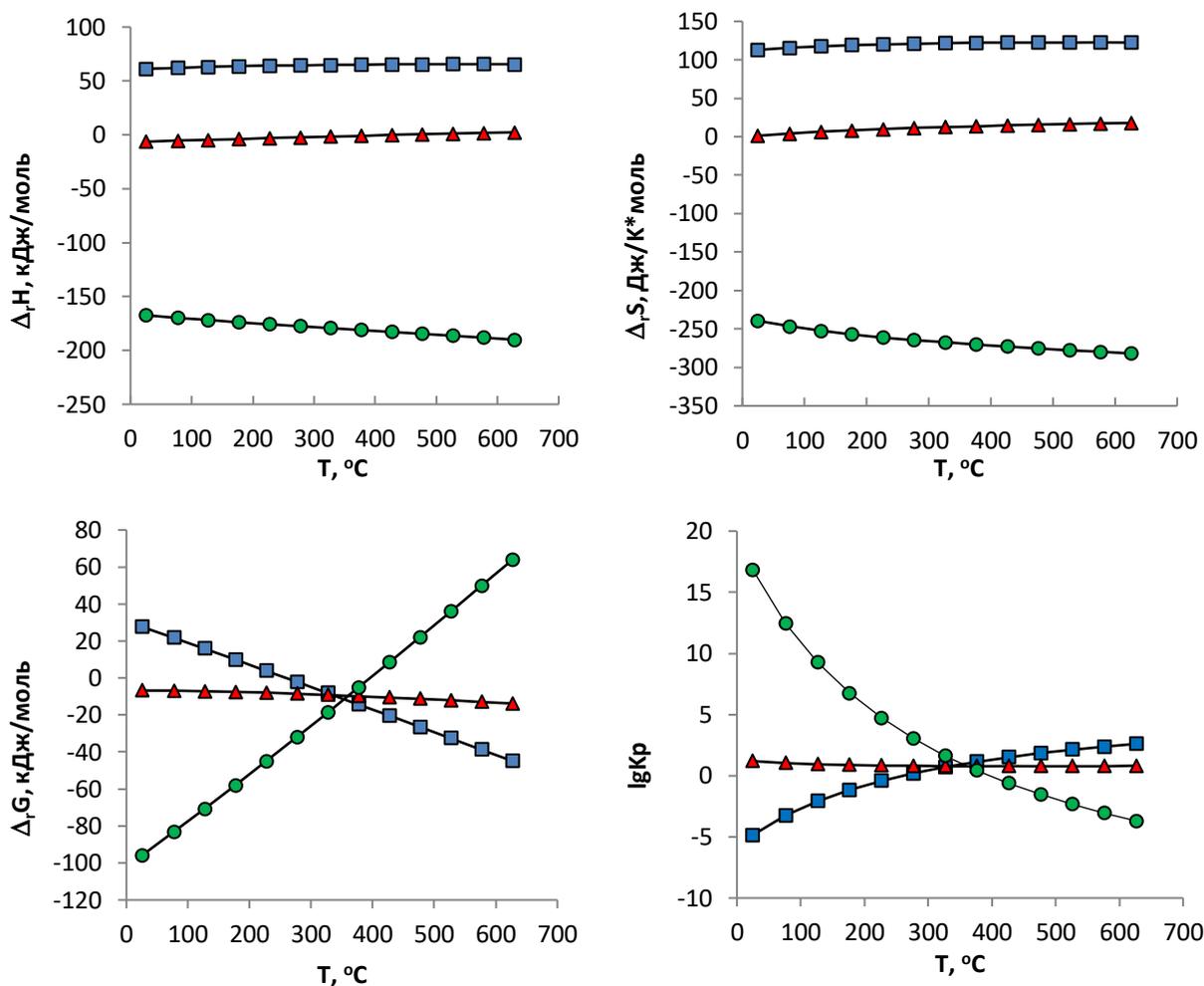


Рисунок 13. Зависимость изменений энтальпии ($\Delta_r H$), энтропии ($\Delta_r S$), свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G$) и логарифма константы равновесия ($\lg K_p$) от температуры (T) для реакций: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-C(O)H} + \text{H}_2$ (■); $2\text{CH}_3\text{-C(O)H} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH-C(O)H} + \text{H}_2\text{O}$ (▲); $\text{CH}_3\text{-CH=CH-C(O)H} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (●). Расчеты термодинамических параметров проведены для газов при $p = 1$ атм по формулам: $\Delta_r H = \Delta_r H_{298(\text{газ})}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$, $\Delta_r S = \Delta_r S_{298(\text{газ})}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot T^{-1} dT$, $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$ с учетом степенных зависимостей теплоемкости (C_p) реагентов и продуктов от температуры; $\lg K_p = 0.435 \cdot \ln(-\Delta_r G / (R \cdot T))$

1-я стадия механизма (I) – это дегидрирование этанола с образованием этаналь и водорода. Из рис. 13 видно, что в стандартных условиях $\lg K_p$ дегидрирования равен -4.85 что указывает на сильное смещение химического равновесия реакции $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-C(O)H} + \text{H}_2$ в сторону образования этанола. С ростом температуры равновесие начинает смещаться в сторону образования этаналь и водорода. При этом $\lg K_p$ дегидрирования принимает положительные значения и увеличивается. Из рис. 13 видно, что для получения

высоких равновесных концентраций продуктов дегидрирования этанола ($\lg K_p > 1$) необходимо использовать относительно высокие температуры ($T > 400\text{ }^\circ\text{C}$).

2-я стадия механизма (I) – это альдольно-кетоновая конденсация этанола с образованием 2-бут-2-енала и воды. В стандартных условиях $\lg K_p$ конденсации равен 1.19, что указывает на смещение химического равновесия реакции $2\text{CH}_3\text{-C(O)H} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH-C(O)H} + \text{H}_2\text{O}$ в сторону образования 2-бут-2-енала и воды. С ростом температуры $\lg K_p$ конденсации уменьшается, но незначительно. Из рис. 13 видно, что высокие равновесные концентрации продуктов конденсации этанола могут быть получены в интервале температур от $25\text{ }^\circ\text{C}$ и выше.

3-я стадия механизма (I) – это гидрирование 2-бут-2-енала в бутанол-1. В стандартных условиях $\lg K_p$ гидрирования равен 16.82 что указывает на сильное смещение химического равновесия реакции $\text{CH}_3\text{-CH=CH-C(O)H} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ в сторону образования бутанола-1. С ростом температуры равновесие смещается в сторону образования 2-бут-2-енала и водорода, а $\lg K_p$ гидрирования уменьшается. Из рис. 13 видно, что для получения высоких равновесных концентраций бутанола-1 ($\lg K_p > 1$) необходимо использовать низкие и средние температуры ($T < 400\text{ }^\circ\text{C}$).

Из рассмотренных выше данных следует, что, максимальная температура эффективной конверсии этанола в бутанол-1 ограничена термодинамическим равновесием на стадии гидрирования 2-бут-2-енала и составляет порядка $400\text{ }^\circ\text{C}$. Несмотря на высокие значения констант равновесия при гидрировании 2-бут-2-енала в бутанол-1 в области низких температур ($T = 25 - 100\text{ }^\circ\text{C}$), использование последних нежелательно. т.к. с уменьшением температуры скорости последовательных реакций превращения этанола в бутанол снижаются. В результате время накопления в смеси равновесной концентрации бутанола при $25 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ может занять неоправданно много времени. Поэтому можно сделать предположение, что для эффективной и относительно быстрой конверсии этанола в бутанол-1 следует использовать средний диапазон температур ($150 - 350\text{ }^\circ\text{C}$).

Эта гипотеза хорошо согласуется с экстремальными зависимостями выхода бутанола-1 от температуры, которые наблюдаются при конверсии этанола в присутствии различных гетерогенных катализаторов (Рис. 14).

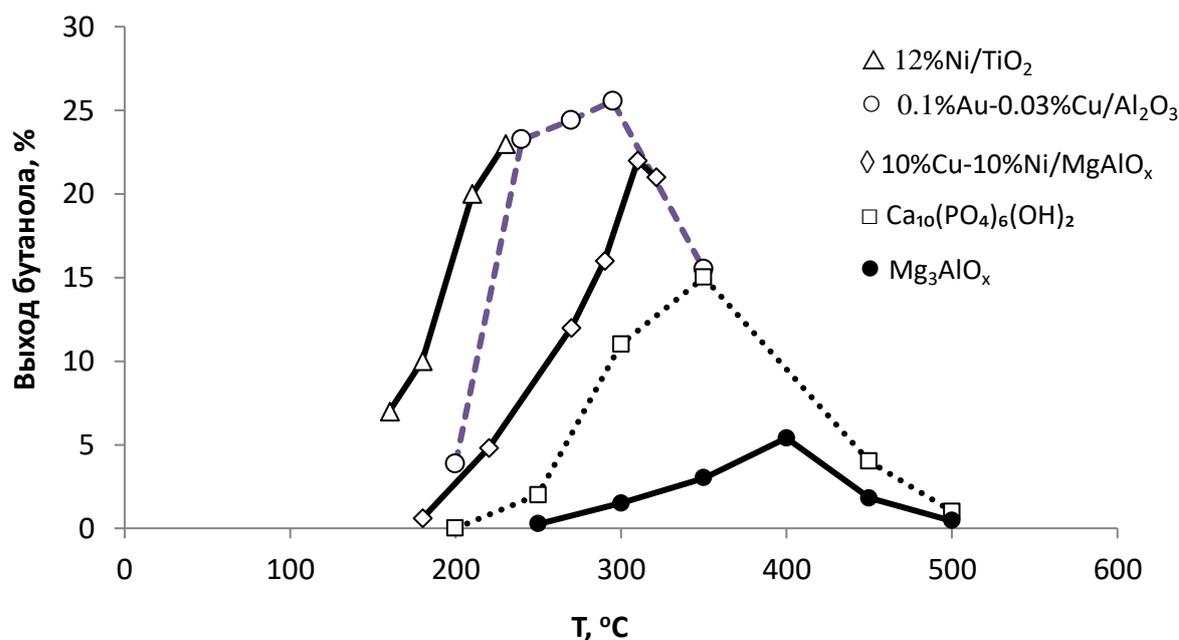


Рисунок 14. Зависимости выхода бутанола-1 от температуры (Т) при конверсии этанола на различных катализаторах. По данным работ [7, 10, 54, 55, 56]

Помимо температуры, на положение химического равновесия обратимой реакции может оказывать влияние концентрация исходных реагентов и внешнее давление. По правилу Ле Шателье, увеличение концентрации исходных реагентов будет всегда приводить к росту константы равновесия прямой реакции для каждой стадии механизма (I). Рост внешнего давления будет приводить к сдвигу равновесия в системе $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-C(O)H} + \text{H}_2$ в сторону образования этанола, а для $\text{CH}_3\text{-CH=CH-C(O)H} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ в сторону образования бутанола-1. В отличие от дегидрирования и гидрирования, стадия альдольно-кетоновой конденсации не сопровождается выделением или поглощением газа, поэтому, положение химического равновесия в системе $\text{CH}_3\text{-CH=CH-C(O)H} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ не зависит от внешнего давления.

При исследовании влияния состояния этанола на выход бутанола-1 на $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ катализаторе [57] показано преимущество использования сверхкритического этанола над обычным газообразным субстратом. По мнению авторов [57], экспериментально наблюдаемый рост выхода бутанола-1 в первом случае объясняется ростом числа эффективных соударений между молекулами в сверхкритическом состоянии.

В отсутствие катализатора конверсия этанола протекает с относительно низкой скоростью. Этот вывод можно сделать из данных работы [58], в которой описан следующий эксперимент. Пары этанола пропускали через трубчатый реактор и с помощью ГЖХ

определяли состав смеси на выходе из реактора. Установлено, что при нагреве от 25 до 390°C конверсия этанола равна 0. Использование активных катализаторов (например, 12%Ni/TiO₂) позволяет снизить кажущуюся энергию активации целевого процесса и повысить его скорость. В итоге уже при 160 °С становится возможным проводить конверсию этанола с выходом бутанола 7% (Рис. 14).

Из химической кинетики следует, что скорость последовательных превращений этанола в бутанол-1 определяется скоростью наиболее медленной стадии. Согласно данным большинства работ, посвященных изучению кинетики превращения этанола в бутанол-1 [2, 3, 7], - это стадия дегидрирования этанола в этаналь. Значения кажущихся энергий активации конверсии этанола в присутствии нанесенных катализаторов и катализаторов на основе смешанных оксидов приведены на рис. 15.

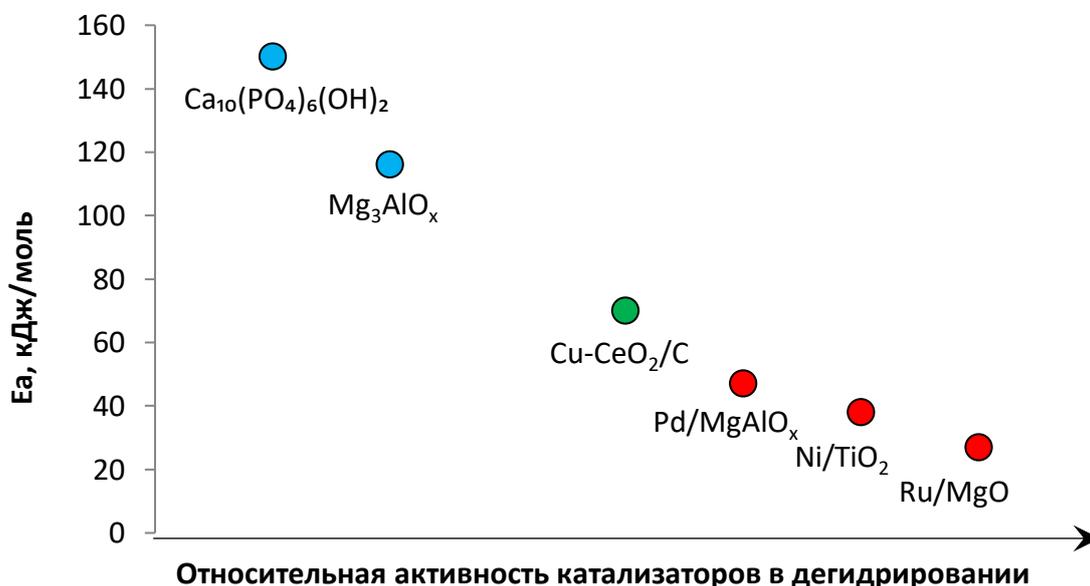


Рисунок 15. Зависимость кажущейся энергии активации (Ea) конверсии этанола в бутанол-1 от дегидрирующей способности катализатора. Расчет проведен по уравнению Аррениуса на основании данных работ [7, 10, 54, 56 - 59]

Из рис. 15 видно, что в присутствии кислотно-основных катализаторов, содержащих нанесенные металлы с высокой активностью в дегидрировании (Ru, Ni, Pd), кажущаяся энергия активации составляет 30 - 50 кДж/моль. Использование нанесенных катализаторов на основе компоненты с умеренной активностью в дегидрировании (Cu) приводит к росту энергии активации до 70 кДж/моль. Для массивных кислотно-основных катализаторов с относительно низкой активностью в дегидрировании (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ и Mg₃AlO_x) энергии активации конверсии этанола в бутанол-1 достигают 115-150 кДж/моль.

Из рассмотренных выше данных следует, что для эффективной каталитической конверсии этанола в бутанол-1 следует повышать поверхностную плотность активных центров дегидрирования (M^0). Для нанесенных катализаторов повышение числа активных центров дегидрирования может быть достигнуто за счет диспергирования металл-содержащей фазы, увеличения содержания металла или использования более активных металлов [19, 60]. Для катализаторов на основе оксидов, скорость реакции дегидрирования этанола зависит от соотношения числа кислотных и основных центров [1-3]. В этом отношении одними из наиболее интересных систем представляются смешанные оксиды магния и алюминия, кислотнo-основные свойства которых можно легко регулировать за счет отношения Mg/Al (Табл. 2).

Таблица 4. Скорости реакции дегидрирования этанола в этаналь и образования бутанола-1 на смешанных Mg/Al оксидах при температуре 300 °С [3, 10, 61, 62]

Mg/Al	Скорость дегидрирования этанола, нмоль \times м ⁻² \times с ⁻¹	Скорость образования бутанола-1, нмоль \times м ⁻² \times с ⁻¹
8.1	1.3	0.27
4.6	0.71	0.14
3.2	0.31	0.28
3.0	0.91	1.4
1.1	0.081	0.51
0.5	0.072	0.14
0*	0.022	0

* - чистый Al₂O₃

Из табл. 2 и 4 видно, что изменение отношения Mg/Al от 0 до 3 приводит к росту основности образца и увеличению скорости дегидрирования и образования бутанола. Однако, избыточная концентрация магния (Mg/Al > 3) нежелательна, т.к. в этом случае интенсивно выделяющийся этаналь блокирует поверхность катализатора и последующие реакции альдольно-кетоновой конденсации и гидрирования становятся затруднительными.

Кинетика превращения этанола в бутанол-1 в присутствии ГАП детально изучена в [7]. Установлено, что реакция протекает по механизму (I) и скорость лимитирующей стадией является дегидрирование этанола. Показано, что при увеличении парциального давления этанола с 0.1 до 9.4 кПа порядок реакции по этанолу меняется с 1 до 0.3, а по бутанолу-1 наблюдается первый порядок при низких парциальных давлениях (<1 кПа) и нулевой при высоких давлениях этанола. Во всех проведенных экспериментах реакция имеет отрицательный порядок по этанолу (от -0.4 до -0.7). В работе также предложено

уравнение связи между скоростью образования бутанола и парциальным давлением этанола и этанала:

$$r_{\text{BuOH}} = \frac{k_2 K_{\text{AA},2} P_{\text{AA}}}{1 + K_{\text{EtOH},2} P_{\text{EtOH}}},$$

где $P_{\text{AA/EtOH}}$ – парциальное давление этанала/этанола, k_2 – константа скорости образования этанола, $K_{\text{AA},2}$ – константа равновесия адсорбции этанала на кислотно-основных центрах, величины $k_2 K_{\text{AA},2}$ и $K_{\text{EtOH},2}$ отражают скорость образования бутанола-1 [7]

При исследовании кинетических закономерностей реакции в присутствии нанесенных катализаторов показано, что скорости образования бутанола-1 из этанола значительно выше, чем на оксидах. Так в работе [54] в качестве катализаторов конверсии этанола в бутанол-1 использовали нанесенные на $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ металлы, такие как Pd, Ag, Cu, Mn, Fe, Sm и Yb. Катализаторы Pd/MgO-Al₂O₃ и Cu/MgO-Al₂O₃ показали наилучшие результаты, при 200 °С скорость образования бутанола-1 составила 14.5 и 8.8 нмоль × м⁻² × с⁻¹, соответственно. Для сравнения: при 200 °С катализатор MgO-Al₂O₃ не проявляет измеримой активности (Рис. 14). При 300 °С скорость образования бутанола-1 на MgO-Al₂O₃ не превышает 1.4 нмоль × м⁻² × с⁻¹ (Табл. 4).

Кинетические особенности реакции в присутствии ряда систем M/Al₂O₃ (M = Ru, Rh, Pt, Pd, Ni, Au, Ag) и M/ MgO-Al₂O₃ (M = Pd, Ag, Cu, Mn, Fe, Sm, Yb) изучены в [4, 54]. Наличие в продуктах реакции этанала и 2-бутен-1-ола 1 указывают на то, что реакция протекает по механизму (I). Важно отметить, что при катализе конверсии этанола в бутанол-1 так же образуются побочные продукты межмолекулярной дегидратации этанола и промежуточных продуктов реакции (диэтиловый эфир, этилацетат, этилбутиловый эфир, этилбутират, бутилацетат, этилгексиловый эфир), продукты внутримолекулярной дегидратации (этилен, бутен) и конденсации этанола с бутанолом (гексанол-1) [4, 54, 57].

Содержание продуктов дегидратации может составлять до 80%. Помимо вышеперечисленных процессов протекают: гидрирование непредельных интермедиатов с образованием побочных алканов (этан, бутан и др.); разложение этанала до метана и окиси углерода, диспропорционирование окиси углерода до двуокиси углерода и кокса и обратимое взаимодействие окиси углерода с водой с образованием диоксида углерода и водорода. Скорости образования побочных продуктов определяются типом активных центров. На катализаторах с высокой концентрацией кислых центров (Al⁺³, H⁺ в составе –ОН групп) интенсивно протекают дегидратация, конденсация и крекинг. На металлических

центрах (Ni, Co, Pd, Pt и др.) осуществляются процессы гидрирования и диспропорционирования.

* * *

Из данных раздела 1.2, можно сделать выводы о том, что для эффективного катализа по механизму (I) необходимо учитывать ряд термодинамических и кинетических факторов. Оптимальная температура ($\approx 250^\circ\text{C}$), агрегатное состояние этанола (сверхкритическое) позволяют приблизиться к максимальной конверсии этанола в целевой продукт. Скорость лимитирующей стадией является дегидрирование, поэтому наиболее эффективные катализаторы – это нанесенные на оксиды металлы. Целевой процесс сопровождается побочными реакциями конверсии этанола и промежуточных продуктов на кислых, основных и металлических центрах.

1.3. Эффективность катализаторов конверсии этанола в бутанол-1

1.3.1. Гомогенные системы

Наиболее часто встречающимися в литературе гомогенными катализаторами конверсии этанола в бутанол-1 по механизму (I) (Схема 1) являются гомогенные основания и комплексы металлов 8-10 групп с различными лигандами [2, 63].

В работах [64, 65, 66] для синтеза катализаторов конверсии этанола использовали различные прекурсоры Ir. Наиболее активной оказалась система на основе $[\text{Ir}(\text{асас})(\text{COD})]$ (COD: 1,5-циклооктадиен; асас: ацетилацетонат). Катализатор представлял собой комбинацию прекурсора Ir с дифосфиновыми лигандами, 1,7-октадиеном, и этоксидом натрия в качестве основания (Рис. 16).

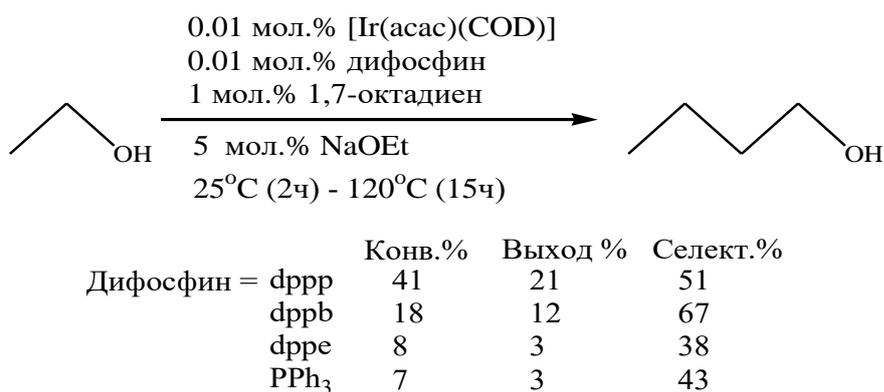


Рисунок 16. Некоторые результаты, представленные авторами с использованием в качестве катализатора $[\text{Ir}(\text{асас})(\text{COD})]$ /дифосфиновый лиганд [64]

В стандартных условиях тестирования (Рис. 16) наибольшая конверсия этанола (41%) достигнута на $[\text{Ir}(\text{асас})(\text{COD})]/\text{dppp}$, ($\text{dppp} = 1,3\text{-бис(дифенилфосфино)пропан}$). При этом селективность образования бутанола-1 составляет 51 % (Рис. 16). Значительное увеличение селективности по бутанолу-1 (67 %) достигнуто при использовании фосфинового лиганда dppb ($\text{dppb} = 1,4\text{-бис(дифенилфосфино)бутан}$). Однако при этом наблюдается почти двукратное снижение конверсии этанола. Авторы так же отмечают, что при использовании $[\text{Ir}(\text{асас})(\text{COD})]$ систем с фосфиновыми лигандами в реакционной смеси наблюдается высокое содержание ($\approx 30\%$) побочных продуктов, таких как 2-этил-1-бутанол, н-гексанол, 2-этил-1-гексанол и н-октанол.

В работе [67] авторы сообщили об использовании катализаторов на основе комплексов Ir и фентролина в качестве лиганда. Лучший результат показал катализатор $[\text{Ir}(\text{OAc})_3]$ с 10 эквивалентами (относительно Ir) лиганда (Рис. 17), гидроксидом калия (1,5 эквивалента относительно этанола) и ацетатом натрия (1 экв. относительно этанола). При 150°C , выход бутанола-1 составил 26 % (селективность по бутанолу-1 = 50 %).

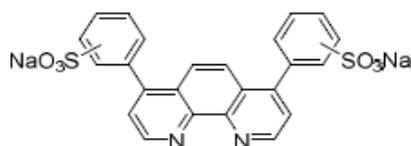


Рисунок 17. Лиганд на основе фентролина, используемый для получения Ir катализаторов конверсии этанола в бутанол-1 [67]

В работе [68] использовали в качестве катализатора конверсии этанола в бутанол-1 комбинацию комплекса на основе Ir (**1**) с комплексами Ni (**2**) или Cu (**3**) (Рис. 18) [69]. Авторы сообщили, что при 150°C -достигнута конверсия этанола 37% с селективностью по бутанолу-1 $> 99\%$ при использовании комбинации **1** + **2**.

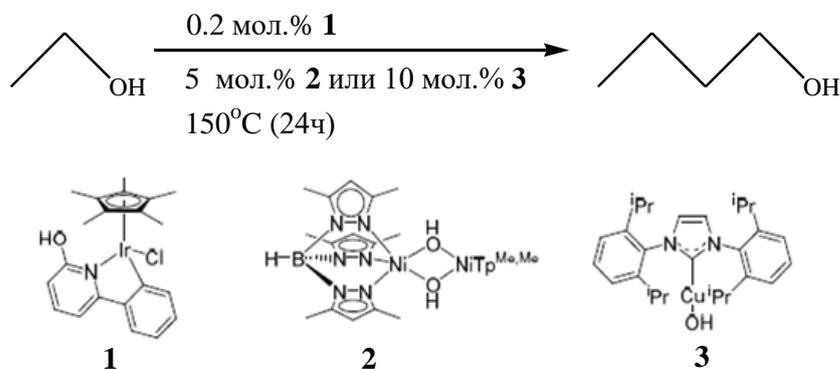


Рисунок 18. Условия реакции и структура Ir-, Ni-, и Cu-комплексов [69]

В патенте Mitsubishi Chemical Corporation (2010 г) описано использование комплексов металлов 8-10 групп с фосфиновыми лигандами для превращения этанола в бутанол-1 [70]. Авторами протестированы системы $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ и $[\text{RhCl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с избытком трифенилфосфина и сокатализатором на основе третбутоксид калия при различных давлениях водорода. Максимальный выход бутанола-1 (21%) с селективностью по бутанолу-1 (93%) достигнут при использовании 0.5 мол.% $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, 3.5 мол.% PPh_3 и 3.5 мол.% основания KOtBu (180 °C, 2 МПа водорода, время реакции 3 часа). Реакцию проводили с участием о-ксилола в качестве растворителя. Проведение катализа в отсутствие водорода отрицательно сказалось на выходе бутанола-1 (18%) и селективности (59%).

В работе [71] в качестве предшественника катализатора конверсии этанола в бутанол-1 выбраны системы $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-цимол})]_2$, с фосфиновыми лигандами (Рис. 19).

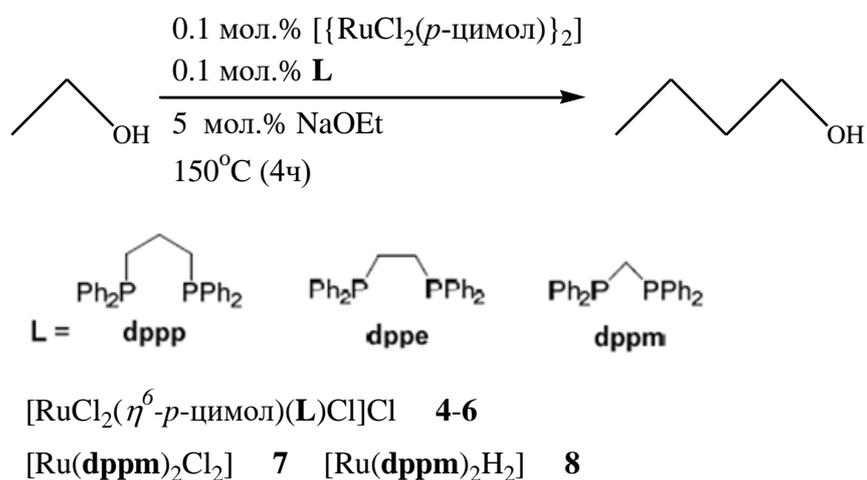


Рисунок 19. Условия реакции, лиганды и комплексы, протестированные в работе [71]

При использовании 1,1-бис(дифенилфосфино)метана (dppm) получены хорошие результаты (выход бутанола-1 = 17%, селективность 90%), но использование лигандов с более широким углом сцепки (dppe , dppp) привело к снижению выхода до 11%. Предварительно сформированные комплексы **4-6** показали схожие результаты, что и системы, полученные in-situ с небольшим увеличением выхода (21%) и селективности (94%). Добавление двух эквивалентов дифосфина или предварительно сформированных предшественников катализаторов типа $[\text{RuX}_2(\text{dppm})_2]$ **7-8** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$) привело к незначительному снижению активности катализатора, но при этом образовались более стабильные каталитические системы. Таким образом, конверсия более 40% достигалась за большой промежуток времени, но с высокой (85%) селективностью. Предварительные

испытания показали ключевую роль рутениевого катализатора в контроле образования связи С-С на стадии альдольной конденсации. Когда ацетальдегид подвергали действию основания в типичных условиях реакции в отсутствие рутения, получали смесь соединений с более высокой молекулярной массой и небольшим количеством продукта С₄. В то время как добавление рутениевого катализатора даже к чистому этанолу приводит к образованию продукта С₄. Однако механизм получения бутанола-1 и роль Ru-катализатора до конца не выяснены.

Из приведенных в разделе 1.3.1. данных, следует, что комплексы Ir, Ni, Cu и Ru показывают относительно высокие значения селективности по бутанолу-1 и умеренные конверсии этанола, однако такие системы имеют ограниченное время активной работы и сложны в синтезе. Стоит также отметить, что отделение гомогенного катализатора от продуктов реакции является отдельной и непростой задачей химической технологии.

1.3.2. Смешанные системы

Смешанные катализаторы конверсии этанола в бутанол-1 состоят из двух компонент: гетерогенного катализатора стадий дегидрирования-гидрирования и гомогенного катализатора стадии альдольной конденсации (Схема. 1, механизм (I)). В качестве гетерогенных катализаторов используют чистые металлы (Cu, Ni, Rh, Ru, Pd, Ir, Pt и др) или нанесенные катализаторы (Pt/C, Pd/C, Cu-Ni/Al₂O₃ и др.) [2]. В качестве гомогенного катализатора обычно используют гидроксиды щелочных или щелочно-земельных металлов. Некоторые примеры смешанных систем и их каталитическая эффективность приведены далее. В работе [72] использовали для конденсации этанола в бутанол-1 карбонат калия вместе с безводным оксидом магния и хромитом меди. На таком катализаторе при 230 °С выход бутанола-1 составил 8%. При температуре 160 °С выход бутанола-1 на смешанном катализаторе [Ir(OAc)₃]-Phen-C-KOH составил 7% [67].

В настоящее время исследованию смешанных систем конверсии этанола в бутанол уделяется относительно мало внимания. По всей вероятности, это связано со сложностью эксплуатации таких катализаторов и подбора оптимальных условий для достижения высокого выхода целевого продукта. К существенным недостаткам использования смешанных катализаторов можно также отнести: негативное воздействие гомогенной компоненты (щелочь) на корпус каталитического реактора; и выщелачивание некоторых оксидов металлов, что приводит к проблеме извлечения и разделения реакционной смеси.

1.3.3. Гетерогенные системы

В качестве гетерогенных катализаторов конверсии этанола в бутанол-1 используют оксидные системы (MgO , BaO/MgO ; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Mg_xCeO_y , Mg_yAlO_x и др.) или нанесенные на оксиды металлы ($\text{M}^0/\text{носитель}$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pt}$ и др; носитель = Mg_yAlO_x , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и др). В обзорных работах [3, 73, 74] сообщается о том, что для эффективного превращения этанола в бутанол-1 целесообразно использовать катализаторы состава $\text{M/Al}_2\text{O}_3$ или $\text{M/MgO-Al}_2\text{O}_3$. Такие системы содержат металлические центры, которые активны в стадиях дегидрирования этанола и гидрирования интермедиатов реакции, и кислотно-основные центры на поверхности оксида, которые необходимы для альдольно-кетоновой конденсации.

В работе [54] изучали конверсию этанола при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализаторов $\text{M/MgO-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Sm}$ и Yb ; $[\text{M}] = 5 \text{ мас.}\%$). Лучшие результаты получены для системы $5\%\text{Pd/MgO-Al}_2\text{O}_3$: конверсия этанола (12%), селективность по бутанолу (72%), выход бутанола (8.6%).

Авторы [4] проводили реакцию при $250\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализаторов $\text{M/Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Au}, \text{Ag}$). Из полученных в стандартных экспериментах ($250\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч) данных следует, что выход бутанола-1 изменяется в ряду нанесенных на оксид алюминия металлов: $\text{Ni} > \text{Au} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Ag}$ [4]. При $250\text{ }^\circ\text{C}$ на наиболее эффективном $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ катализаторе конверсия этанола составила 25%, а селективность по бутанолу-1 80%. Однако в длительных экспериментах Ni-катализатор быстро терял активность.

При использовании Cu/ZrO_2 катализатора при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдали относительно высокую конверсию этанола (40-50%), но низкую селективность по бутанолу-1 (6-13%). Селективность по бутанолу-1 оказалась напрямую связана с типом кристаллической структуры используемого ZrO_2 и распределением кислотных и основных центров в катализаторе [75]. При использовании $\text{Cu-CeO}_2/\text{AC}$ (AC-активированный уголь) катализатора ($T = 250\text{ }^\circ\text{C}$) с различным отношением Cu/Ce лучшие результаты конверсии этанола (46%) при селективности по бутанолу-1 42% получены для системы с отношением $\text{Cu/Ce}=4/1$ [59, 76].

Примеры использования в качестве катализаторов конверсии этанола оксидных систем будут описаны далее. Конверсия этанола и селективность по бутанолу-1 на ГАП с различными мольными соотношениями Ca/P , а также для катализаторов CaO и MgO представлены в табл. 5 [26, 38, 39]. Из представленных данных видно, что селективность по бутанолу-1 увеличивается при повышении мольного отношения Ca/P .

Таблица 5. Селективность по бутанолу-1 при конверсии этанола на оксидных системах [26]

Катализатор	ГАП-1		ГАП -2		ГАП -3		ГАП -4		CaO		MgO	
Мольное отношение Са/Р	1.59		1.62		1.65		1.67		-		-	
Конверсия этанола, %	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20
Температура реакции, °С	371	378	320	350	275	296	271	298	397	421	352	358
Селективность по бутанолу-1, %	0	0	49.6	39.2	67.3	68.8	70.7	69.8	2.7	2.3	31.3	27.9

В модифицированных карбонатами ГАП значения селективности по бутанолу-1 (71%) и конверсии этанола (14%) достигнуты в присутствии катализатора ГАП-СО₃. Отношение количества кислотных центров к числу основных в данном катализаторе составило 5. В присутствии катализаторов, для которых данное соотношение было меньше 5, конверсия этанола оказалась ниже, как и выход целевой фракции, в то время как для систем с отношением больше 5 характерна более высокая конверсия. Однако суммарная селективность по спиртам уменьшилась за счёт большего образования этилена. Таким образом, авторы подтверждают сильное влияние природы, количества и взаимного соотношения кислотных и основных активных центров в рассматриваемой реакции [77]. В замещенных ГАП, таких как Sr₁₀(PO₄)₆(OH)₂, Ca₁₀(VO₄)₆(OH)₂, Sr₁₀(VO₄)₆(OH)₂, наилучший результат по селективности бутанола-1 (82%) выявлен для Sr/P катализатора. Замена фосфора на ванадий увеличивает кислотность ГАП, в результате чего снижается селективность по целевым продуктам [6].

При 300 °С и использовании смешанных оксидов MgO-Al₂O₃ селективность образования бутанола-1 составляет 20-40%. В [62, 78] изучали системы с соотношением Mg/Al от 1:2 до 8:1. Было выявлено, что оптимальное отношение Mg/Al составляет 3:1. В [79] отмечалось, что на скорость целевого процесса негативно влияют карбоксилаты, образующиеся в результате взаимодействия ацетальдегида с кислородом Mg-Al систем. В работе [80] сообщалось, что замена Al³⁺ на Fe³⁺ в MgO-Al₂O₃ ведёт к значительному снижению количества кислотных центров. Система, в которой все атомы алюминия были заменены на атомы железа (Mg-Fe) проявила наибольшую селективность образования бутанола-1. Это связано с подавлением дегидратирующей активности, что привело к увеличению скорости дегидрирования этанола в этаналь. При использовании Cu-Mg-Al оксидов авторы [81] также отмечали, что селективность по отношению к бутанолу-1 возрастает, когда плотность основных центров увеличивается. Было определено

оптимальное содержание меди (5-10 ат.%). При таком составе катализатор показал 40% селективность по бутанолу-1, но при низкой конверсии этанола 4%.

* * *

Анализ данных раздела 1.3. показал, что использование гетерогенных систем в реакции конверсии этанола позволяет получать целевой продукт с относительно высоким выходом. При этом в отличие от гомогенных и смешанных систем, гетерогенные катализаторы обладают значительными преимуществами, такими как – простота синтеза и легкость отделения от продуктов реакции. Перспективными катализаторами конверсии этанола в бутанол-1 являются системы M/Al_2O_3 ($M = Ru, Rh, Pt, Pd, Ni$ и др.). Такие системы показывают высокий выход целевого продукта, однако, например, для наиболее активного Ni/Al_2O_3 наблюдается низкая стабильность работы. Так, скорость образования бутанола-1 на Ni/Al_2O_3 снижается на 80-95% спустя всего 12 ч непрерывной эксплуатации. Поэтому в следующем разделе будут подробно рассмотрены вероятные причины и механизмы дезактивации нанесенных катализаторов конверсии этанола.

1.4. Механизмы дезактивации нанесенных катализаторов

Выделяют три типа дезактивации нанесенных катализаторов: химическая, механическая и термическая [82]. Основная причина химической дезактивации — это взаимодействия между молекулами реакционной среды и катализатором, которые переводят его в неактивную форму. К причинам механической дезактивации относятся истирание, раздавливание и вымывание активной фазы с поверхности катализатора. Основная причина термической дезактивации – это спекание активной фазы. В этой главе будут рассмотрены основные механизмы дезактивации применительно к катализаторам, используемым в получении бутанола-1 из этанола.

В литературе описаны два механизма спекания нанесенных металлов: атомная миграция и миграция кристаллитов (Рис. 20) [83, 84, 85]. Первый механизм включает в себя отделение атомов металла от кристаллита, миграцию этих атомов по поверхности носителя и захват более крупными частицами. Второй механизм реализуется в ходе миграции частиц по поверхности носителя с последующим столкновением и слиянием. Как правило, процессы спекания протекают кинетически медленно (при умеренных температурах реакции) и необратимы.



Рисунок 20. Спекание частиц путем (А) атомной миграции и (В) миграции кристаллитов [82]

Известно несколько факторов, которые оказывают влияние на скорость спекания нанесенных частиц: температура, тип металла, среда реакции, тип носителя [83 - 85]. Скорость спекания возрастает с ростом температуры. В восстановительной среде подвижность частиц металла обычно снижается с понижением температуры плавления металла, то есть в порядке $Ru > Ir > Rh > Pt > Pd > Ni > Cu > Ag$, но на этот порядок могут влиять сильные взаимодействия металл-носитель. Например, для платины наблюдается изменение стабильности частиц в ряду $Pt/Al_2O_3 > Pt/SiO_2 > Pt/C$. В окислительной атмосфере стабильность кристаллитов металла зависит от летучести оксидов металлов и силы взаимодействия оксида металла с носителем [83 - 85]. Для благородных металлов стабильность металла на воздухе уменьшается в ряду: $Rh > Pt > Ir > Ru$. С ростом площади носителя процессы спекания нанесённых частиц протекают менее интенсивно.

Данные работы по изучению спекания катализаторов конверсии этанола приведены ниже. Авторы [86] использовали в качестве катализатора конверсии этанола $NiCu/MgO-Al_2O_3$ ($Ni = 7.5$ мас. %, $Cu = 8.2$ мас. %). Установлено, что исходные частицы $NiCu$ размером ≈ 40 нм укрупнились после первого цикла работы до 100 нм, при этом выход бутанола-1 во втором цикле тестирования снижался на 33%.

Механическая дезактивация катализаторов наблюдается при измельчении гранулированных, пеллетных или монолитных форм катализатора из-за нагрузки, истирания, уменьшении размера и/или разрушении гранул или пеллет катализатора с образованием мелких частиц, и размывании частиц катализатора или монолитных покрытий при высоких скоростях движения жидкости. Механическая дезактивация возникает из-за механического, термического и химического напряжения. Механическое напряжение может появиться в результате столкновений частиц друг с другом или со стенками реактора или сдвиговых сил, создаваемых турбулентными завихрениями или схлопывающимися пузырьками при высоких скоростях жидкости. Термическое

напряжение возникает при быстром нагревании и/или охлаждении частиц катализатора и усиливается из-за градиента температур в частицах и различий в коэффициентах теплового расширения на границе раздела двух разных материалов. Химическое напряжение появляется, когда фазы различной плотности образуются внутри частицы катализатора в результате химической реакции [82, 85]. Также к причинам механической дезактивации можно отнести вымывание частиц металлов с поверхности нанесенных катализаторов [87, 88]. Например, вымывание 4% от исходного содержания Ni и Cu с поверхности Ni/Al₂O₃ и Cu/Al₂O₃ наряду с другими факторами оказывает негативное влияние на стабильность работы катализаторов пиролиза лигноцеллюлозной биомассы [89]. Стоит отметить, что в литературе крайне редко встречаются исследования процессов механической дезактивации для катализаторов конверсии этанола в бутанол-1.

Химическая дезактивация нанесенного катализатора [90, 91, 92, 93] наступает в результате необратимой хемосорбции реагентов, промежуточных соединений или продуктов основной и побочных реакций на активных центрах. Можно выделить три основных механизма отравления: физическая блокировка активных центров; изменение в электронной или геометрической структуры активных центров; изменение скорости диффузии адсорбированных молекул интермедиатов [91, 92]. Соединения, приводящие к химической дезактивации, называются ядом. Применительно к конверсии этанола в бутанол-1 наиболее распространёнными ядами являются соединения с двойными и тройными связями (например, CO, ацетилен, ненасыщенные углеводороды, сложные эфиры), а так же кокс [1-3].

При использовании в качестве катализатора конверсии этанола Ni/Al₂O₃ и Ni/MgO–Al₂O₃ систем авторами [4, 59, 86] отмечена их низкая стабильность. Установлено, что в ходе реакции протекает крекинг этанола и органических продуктов с образованием предшественников кокса (CH₄, CO и C₂H₂). Ученые выдвинули предположение о вероятном механизме дезактивации катализатора за счет сорбции кокса на фазах Ni. Для снижения скорости крекинга использовали модификацию никеля медью NiCu/MgO–Al₂O₃ (Ni = 7.5 мас. %, Cu = 8.2 мас. %) [86]. В ходе тестирования композит показал низкую активность в крекинге, сохранив при этом высокую селективность образования бутанола (76%). В сравнении с NiCu/MgO–Al₂O₃ катализатор Cu–CeO₂/C (Cu = 10 мас. %, Ce = 20 мас. %) в реакции этанола в бутанол-1 показал более высокую стабильность работы [59]. Полученные результаты связаны с тем, что медь обладает низкой активностью в реакциях крекинга, поэтому дезактивация за счет образования кокса на поверхности металла была

относительно низкой. Однако, при стабильной высокой конверсии этанола (40%) селективность образования α -спиртов на Cu–CeO₂/C составляет всего 40%.

При 350 – 450 °С многими исследователями конверсии этанола в бутанол-1 отмечается дезактивация кислотно-основных центров катализаторов конверсии этанола [2, 9, 62] за счет сорбции побочных продуктов (эферы, тяжелые углеводороды), что приводит к снижению необходимых для стадии конденсации этаноля активных центров [2]. Так, авторы [62] сообщали, что катализаторы MgO-Al₂O₃ теряют 40-50% начальной активности через 7 ч непрерывной эксплуатации. На основании структурных исследований MgO-Al₂O₃ до и после катализа установлено, что причиной дезактивации оксидных катализаторов является отложение тяжелых органических продуктов (C₁₅₊), которые образуются в реакционной среде на кислых центрах.

* * *

Из данных раздела 1.4., можно сделать вывод о том, что дезактивация катализаторов конверсии этанола в бутанол-1 является актуальной проблемой. Наиболее часто такие катализаторы теряют свою активность в ходе спекания, отравления и вымывания металла с поверхности катализатора. Поэтому изучение механизмов дезактивации и разработка термически стабильных и устойчивых к химическим модификациям каталитических систем являются одним из важных направлений развития катализа конверсии этанола в бутанол-1.

1.5. Общее заключение по литературному обзору

Из литературного обзора следует, что в оптимальных условиях ($T = 240 - 280$ °С, сверхкритическое состояние этанола) конверсия этанола в бутанол-1 протекает по механизму (I) через стадии: дегидрирования этанола в этаналь; альдольно-кетоновой конденсации этанала в 2-бут-2-еналь; и гидрирования 2-бут-2-енала в бутанол-1. В большинстве случаев скорость лимитирующей стадией является дегидрирование.

Наиболее перспективными катализаторами реакции являются M/Al_2O_3 ($M = Ni, Pd, Pt$ и др.), которые содержат как металлические центры гидрирования-дегидрирования, так и кислотно-основные центры носителя, необходимые для конденсации. Одним из наиболее активных катализаторов является $20\%Ni/Al_2O_3$. Однако, эта каталитическая система обеспечивает выход бутанола-1 не более 20%. Так же большинство катализаторов конверсии этанола в бутанол-1 характеризуется низкой стабильностью работы. Например, на $20\%Ni/Al_2O_3$ скорость образования бутанола-1 снижается на 80-95% спустя всего 12 ч непрерывной эксплуатации. Образование побочных продуктов, агрегация и вымывание нанесенных фаз приводит как к дополнительной дезактивации активных центров катализаторов конверсии этанола в бутанол-1, так и снижает выход целевого продукта.

Из приведённых данных видно, что разработка новых активных и стабильных катализаторов конверсии этанола в бутанол-1 является актуальной задачей. Для решения данной задачи в настоящей работе выбраны моно- и полиметаллические Pd/Al_2O_3 -катализаторы. Выбор состава катализатора обусловлен двумя факторами. Палладий – это металл, который проявляет высокую активность в целевых процессах гидрирования и дегидрирования, и относительно низкую активность в побочных процессах крекинга и образования кокса. Оксид алюминия обладает необходимыми для катализа альдольно-кетоновой конденсации центрами, а за счет мезопористой структуры и довольно большой удельной площади поверхности обеспечивает высокую дисперсность нанесенного металла, а также является одним из немногих материалов, которые успешно используются в качестве носителей для промышленных катализаторов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные реагенты

Носитель γ - Al_2O_3 (ОАО «АЗКиОС», марка АОК-63-11, диаметр гранул = 0.2 мм).
Прекурсоры металлов: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (Реахим, 95%); $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%); $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%); $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%); $\text{HAuCl}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%); AgNO_3 (Реахим, 95%); $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%); $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (РусХим, 98%); $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (РусХим, 98%); $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (РусХим, 98%); $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (РусХим, 98%); NaOH (Реахим, 0.1 М); H_2O – дистиллят. Катализаторы сравнения: 0.3%Pt-0.3%Re/ Al_2O_3 (ОАО «АЗКиОС», марка РБ-35ЮКА), 5%Ni-10%Mo/ Al_2O_3 (ОАО «АЗКиОС», марка SGK-5), 0.2%Cu/0.3%Pd/ Al_2O_3 -ac (РХТУ им. Д.И. Менделеева, получен пропиткой носителя из раствора ацетилацетонатных комплексов металлов); 0.4%Pd-0.2%Cu/ Al_2O_3 -bim (ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, получен из биметаллического ацетатного комплекса). 0.08%Pd-0.04%Cu/ Al_2O_3 -LED, 0.05%Pd-0.01%Cu/ Al_2O_3 -LED, 0.04%Pd-0.001%Cu/ Al_2O_3 -LED (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, получены с помощью лазерного электродиспергирования PdCu сплава).

2.2. Синтез модельных катализаторов

Предшественник $\text{Au}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3^*$ (Au = 0.2 вес.%) с зародышами частиц Au размером 3-нм готовили осаждением прекурсора металла на носитель (deposition precipitation) (DP) [94]. Для этого 0.17 г HAuCl_4 ($\nu(\text{Au}) = 5 \times 10^{-4}$ моль) растворяли в 150 мл воды. С помощью NaOH доводили pH раствора до 7.0 и добавляли 50 г прокаленного при 350°C носителя Al_2O_3 . Смесь перемешивали при 70°C в течение 1 ч. При перемешивании раствор обесцвечивался, а гранулы Al_2O_3 окрашивались в желтый цвет, что свидетельствовало об осаждении золота на поверхность носителя. Далее гранулы промывали 4 л воды, сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали при 350°C в течение 1 ч.

Монометаллический катализатор $\text{Au}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Au = 0.2 вес.%) получали прокаливанием предшественника $\text{Au}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3^*$ при 350°C в течение 2 ч.

Монометаллические катализаторы $\text{Au}(\text{IM})/\text{носитель}$ (носитель = Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , С; Au = 0.5 вес. %) готовили пропиткой (impregnation) (IM) по влагоемкости. Для этого к 5 г носителя: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , С добавляли 5, 1.5, 2.5, 6.5, 6.5 мл водного раствора HAuCl_4 ($\nu(\text{Au}) = 1.3 \times 10^{-4}$ моль), соответственно. После пропитки предшественник $\text{Au}(\text{IM})/\text{носитель}$ сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали при 350°C в течение 3ч.

Предшественник **Pd(DP)/Al₂O₃*** (Pd = 0.1 вес.%) с зародышами наночастиц размером 1-3 нм готовили осаждением прекурсора металла на носитель [95]. Для этого 0.13 г Pd(NO₃)₂×2H₂O ($v(\text{Pd}) = 5 \times 10^{-4}$ моль) растворяли в 150 мл воды. С помощью NaOH доводили pH раствора до 7.0 и добавляли 50 г прокаленного при 350°C носителя Al₂O₃. Смесь перемешивали при 70°C в течение 1 ч. При перемешивании раствор обесцвечивался, а гранулы Al₂O₃ окрашивались в коричневый цвет, что свидетельствовало об осаждении палладия на поверхность носителя [96]. Далее гранулы промывали 4 л воды, сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали при 350°C в течение 1 ч.

Монометаллический катализатор **Pd(DP)/Al₂O₃** (Pd = 0.1 вес.%) получали прокаливанием предшественника Pd(DP)/Al₂O₃* при 350°C в течение 2 ч с последующим восстановлением H₂ при 200 °C в течение 2 ч.

Биметаллические катализаторы **M(IM)/Pd(DP)/Al₂O₃** (M = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn; Pd = 0.1 вес.%; мольное отношение Pd : M = 1 : 1) готовили пропиткой (IM) предшественника Pd(DP)/Al₂O₃* [95, 97]. В типовом синтезе к 5 г Pd(DP)/Al₂O₃* добавляли 5 мл водного раствора нитрата M ($v(\text{M}) = 5 \times 10^{-5}$ моль). После пропитки предшественник M(IM)/Pd(DP)/Al₂O₃ сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали при 350°C в течение 2 ч. Перед тестированием катализаторы восстанавливали H₂ при 200°C в течение 2 ч.

Катализаторы **Cu(IM)/Pd(DP)/Al₂O₃-T** (T = 50, 150, 250, 350) получали восстановлением Cu(IM)/Pd(DP)/Al₂O₃ в токе водорода при температурах 50, 150, 250 и 350 °C, соответственно.

Биметаллический катализатор **Cu(IM)/Pd(IM)/Al₂O₃** (Pd = 0.3 вес.% и Cu = 0.2 вес.%) готовили последовательной пропиткой носителя. Синтез включал пропитку 10 г Al₂O₃ раствором нитрата Pd ($v(\text{Pd}) = 3 \times 10^{-4}$ моль) с последующей сушкой при 25°C в течение 24 ч и прокалкой при 350°C в течение 1 ч. Далее предшественники пропитывали раствором нитрата Cu ($v(\text{Cu}) = 3 \times 10^{-4}$ моль) с последующей сушкой при 25°C в течение 24 ч и прокалкой при 350°C в течение 2 ч. Перед тестированием катализатор восстанавливали H₂ при 200°C в течение 2 ч.

Биметаллический катализатор **Pd(IM)/Cu(IM)/Al₂O₃** (Pd = 0.3 вес.% и Cu = 0.2 вес.%) готовили последовательной пропиткой носителя. Синтез включал пропитку 10 г Al₂O₃ раствором нитрата Cu ($v(\text{Cu}) = 3 \times 10^{-4}$ моль) с последующей сушкой при 25°C в течение 24 ч и прокалкой при 350°C в течение 1 ч. Далее предшественники пропитывали раствором нитрата Pd ($v(\text{Pd}) = 3 \times 10^{-4}$ моль) с последующей сушкой при 25°C в течение 24 ч и прокалкой при 350°C в течение 2 ч. Перед тестированием катализатор восстанавливали H₂ при 200°C в течение 2 ч.

Биметаллический катализатор **Pd(IM)+Cu(IM)/Al₂O₃** (Pd = 0.3 вес.% и Cu = 0.2 вес.%) готовили пропиткой носителя. Синтез включал пропитку 10 г Al₂O₃ раствором нитрата Pd ($\nu(\text{Pd}) = 3 \times 10^{-4}$ моль) и Cu ($\nu(\text{Cu}) = 3 \times 10^{-4}$ моль) с последующей сушкой при 25°C в течение 24 ч и прокалкой при 350°C в течение 3 ч. Перед тестированием катализатор восстанавливали H₂ при 200°C в течение 2 ч.

Модифицированные носители **MO(IM)/Al₂O₃** (M = Mg, Ca, Sr, Ba; [M] = 5 вес.%) синтезировали методом пропитки по влагеомкости. Для этого к 10 г Al₂O₃ добавляли 10 мл водного раствора нитрата M ($\nu(\text{Mg}) = 2.1 \times 10^{-2}$ моль, $\nu(\text{Ca}) = 1.3 \times 10^{-2}$ моль, $\nu(\text{Sr}) = 5.7 \times 10^{-3}$ моль, $\nu(\text{Ba}) = 3.7 \times 10^{-3}$ моль). После пропитки предшественник MO(IM)/Al₂O₃ сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали при 700°C в течение 3 ч.

Биметаллические катализаторы **Cu(IM)/Pd(IM)/MO(IM)/Al₂O₃** (M = Mg, Ca, Sr, Ba; [M] = 5 вес.%; Cu = 0.2 вес.%; Pd = 0.3 вес.%) получали путем последовательной пропитки модифицированных носителей MO/Al₂O₃ растворами нитратов Pd ($\nu(\text{Pd}) = 1.5 \times 10^{-4}$ моль) и Cu. Для этого к 5 г MO(IM)/Al₂O₃ добавляли 5 мл водного раствора нитрата палладия, затем гранулы сушили при 25°C в течение 24 ч, прокаливали при 350°C в течение 1 ч. После к предшественнику Pd(IM)/MO(IM)/Al₂O₃ добавляли 5 мл раствора нитрата меди ($\nu(\text{Cu}) = 1.5 \times 10^{-4}$ моль), сушили при 25°C в течение 24 ч, прокаливали при 350°C в течение 2 ч. Перед тестированием катализаторы восстанавливали H₂ при 200°C в течение 2 ч.

Монометаллические катализаторы **M(IM)/Al₂O₃** (M = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn, Ru, Rh, Pt; [M] = 0.1-0.6 вес.%) синтезировали методом пропитки по влагеомкости. Для этого к 5 г Al₂O₃ добавляли 5 мл водного раствора нитрата M. После пропитки предшественник M(IM)/Al₂O₃ сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали при 350°C в течение 3 ч. Перед тестированием катализаторы восстанавливали H₂ при 200°C в течение 2 ч.

2.3. Методы исследования структуры катализаторов

Весовое содержание металлов в катализаторах определяли с помощью атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе “Thermo iCE 3000 AA”. Методика подготовки образцов для анализа приведена в [55, 98]. Относительная погрешность измерения содержания металлов методом ААС не превышает 10% [99].

Исследование образцов методом низкотемпературной адсорбции N₂ проводили на приборе “NOVA 2000” (Quantachrome Instruments, США). Перед исследованием образцы дегазировали при 300°C в течение 2 ч. Суммарный объем пор V_s определяли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении P/P_s = 0.99. Объем микропор определяли t-методом. Расчет удельной поверхности проводили из изотерм адсорбции в

интервале относительных давлений $P/P_s = 0.05 - 0.3$ с помощью уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Размер пор определяли из дифференциальных кривых распределения диаметра пор по объему (ДКР). Для построения ДКР использовали изотерму десорбции азота и уравнение Баррета-Джойнера-Халенды. При расчетах использовали программное обеспечение, входящее в комплектацию прибора.

Микрофотографии поверхности образцов получали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6000 с ускоряющим напряжением электронов 15 кэВ и максимальной кратностью увеличения $\times 10^4$ раз. Перед анализом образец фиксировали на обзорном столе с помощью проводящего скотча. Съемку проводили в режиме детектирования вторичных электронов. Элементный состав поверхности определяли с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на входящем в комплектацию JSM-6000 рентгеновском спектрометре EX-230.

Микрофотографии катализаторов получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR с ускоряющим напряжением электронов 200 кэВ и разрешающей способностью 0.1 нм. Перед исследованием 0.2 г образца помещали в 10 мл C_2H_5OH и обрабатывали ультразвуком в течение 300 с. Каплю полученной смеси помещали на стандартную сетку ПЭМ, покрытую углеродом, сушили 1 ч, помещали в микроскоп и проводили исследования. Размер частиц определяли как максимальный линейный размер. Средний размер частиц определяли путем статистической обработки данных по 300 – 380 частицам [100, 101]. Определение химического состава частиц проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на входящей в комплектацию JEOL JEM 2100F/UHR приставке JED-2300. Относительное содержание индивидуальных и биметаллических частиц в катализаторах определяли с помощью ПЭМ-ЭДА картирования. Для каждого катализатора обрабатывали десять случайных областей с общим содержанием частиц 200-300 штук.

Дифрактограммы катализаторов получали методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборах Bruker D8 и Rigaku Rotaflex D/Max-RC (излучение - $Cu K\alpha$). Анализируемые образцы получали механическим измельчением гранул катализатора. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне 2θ от 10 до 90° с шагом $0.02-0.04^\circ$. Обработка экспериментальных дифрактограмм велась в программе MDI Jade 6.5, фазовый состав был идентифицирован с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭ-спектры) катализаторов регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием $Al K\alpha$ излучения (1486.6 эВ). Перед анализом гранулу образца помещали на проводящий скотч.

Съемку производили с использованием электронной пушки для компенсации статического заряда на гранулах катализаторов. Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 40 эВ с шагом 0.1 эВ. Для калибровки шкалы энергии использовали внешний стандарт – золотую фольгу с энергией связывания электронов Au $4f_{5/2} = (83.96 \pm 0.03)$ эВ и внутренний стандарт (пик углерода C 1s = 285.0 ± 0.05 эВ) [97].

Кислотность катализаторов измеряли на приборе USGA-101. Для этого в кварцевый реактор загружали 0.2 г гранул катализатора. Перед адсорбцией NH₃ образец прокаливали при 500 °С в потоке сухого He в течение 1 ч. Адсорбцию NH₃ проводили при комнатной температуре в потоке NH₃, разбавленного N₂ (1: 1). Полная насыщаемость образца NH₃ достигалась в течение 30 мин. Затем слабосвязанный NH₃ сдували потоком сухого He при 100 °С в течение 1 ч. Эксперименты ТПД-NH₃ проводили в потоке He (30 мл/мин). В типичном опыте температуру увеличивали с 22 до 700 °С и регистрировали зависимость количества выделяющегося аммиака от температуры. Общее количество десорбированного NH₃ рассчитывали по спектру ТПД-NH₃ с использованием калибровочных кривых [102].

Исследование невосстановленных катализаторов с помощью температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-H₂) проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101. Навеску образца массой 0.1 г помещали в кварцевый реактор и прокаливали в токе аргона (скорость подачи - 20 мл/мин) при температуре 400 °С в течение 1 ч. Образец охлаждали до 60 °С, замещали ток аргона на смесь (5% H₂ + 95% Ar, скорость подачи - 30 мл/мин) и осуществляли нагрев образца со скоростью 10 °С/мин. Поглощение водорода регистрировали детектором по теплопроводности.

Исследования методом Фурье ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИКС ДО) выполняли на Фурье-спектрометре InfraLUM FT-801 (“Люмэкс-Сибирь”, Россия), снабженном приставкой диффузного отражения, с разрешением 4 см⁻¹ в диапазоне 6000–900 см⁻¹ [103]. В типичном эксперименте в ячейку DRIFT (кварцевая кювета, оснащенная отростком с оптическим окошком из CaF₂) загружали 0,04 г катализатора, содержащего 1,2•10⁻⁴ г палладия и/или меди. Ячейку подключали к вакуумной системе, нагревали в вакууме при 350 °С в течение 2 ч и охлаждали до 25 °С. Затем кювету подключали к спектрометру и регистрировали фоновый спектр (А). После регистрации фонового спектра кювету с катализатором подключали к вакуумной системе, снабженной резервуаром для СО, и создавали в ячейке равновесное давление СО (0,1, 0,3 и 0,5 кПа) при 25 °С. Далее кювету подключали к спектрометру и записывали спектры (В). Спектры (С) регистрировали после дегазации ячейки, содержащей термообработанный катализатор, при давлении СО 0,1 кПа при 25 и 80 °С, что соответствует остаточному давлению СО 0,002 и

0,001 кПа. Спектры для анализа получены путем вычитания спектра А из спектра В или С. Спектры были построены как зависимость поглощения в единицах Кубелки-Мунка от волнового числа (единицы см^{-1}).

2.4. Методика проведения каталитических реакций

Подбор оптимальных условий реакции, каталитические тесты и анализ продуктов реакции проводили сотрудники лаборатории № 12 "Каталитических нанотехнологий" ИНХС РАН к.х.н. Чистяков А.В., к.х.н. Чистякова П.А. и д.х.н. Цодиков М.В. при непосредственном участии соискателя ученой степени. Основные результаты по подбору оптимальных условий опубликованы в статье [104]¹

Каталитические тесты осуществляли на установке автоклавного типа Parr 5000 Series с объемом реактора 45 мл. В стандартном эксперименте в реактор помещали 25 мл этанола и 5.0 г катализатора. Реактор закрывали и продували аргоном. Реакцию проводили при 275 °С и 100 атм в течение 1-5 ч. Перемешивание реакционной смеси обеспечивали магнитной мешалкой (частота вращения 1200 об./мин). В этих условиях этанол находится в сверхкритическом состоянии, что благоприятствует его каталитической конверсии [105, 106]. По завершении стандартного эксперимента реактор охлаждали, отбирали весь объем реакционного газа в газгольдер и проводили анализ газовой смеси. Далее проводили отбор жидкой фракции и анализировали ее качественный и количественный состав. Газообразные продукты анализировали методом газовой хроматографии: углеводороды C_1 – C_5 – на приборе “Кристалл-4000М” (ПИД, колонка HP-PLOT); CO , CO_2 и H_2 – на приборе “Кристалл-4000” (детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Состав жидких органических продуктов определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборах “Agilent MSD 6973” (ПИД, колонка HP-5MS) и “Delsi Nermag Automass-150” (ПИД, колонка CPSil-5) с EI равной 70 эВ. Количественное содержание жидких продуктов определяли методом газо-жидкостной хроматографии на приборе “Varian 3600” (ПИД, колонка Хромтэк SE-30, 0.25×250 см, $D_f = 0.3$ мм, 50 °С (5 мин), 10 град/мин, 280 °С, $t_{\text{инж}} = 250$ °С, $P_{\text{инж}} = 1$ бар, деление потока 1/200, внутренний стандарт – *n*-октан).

¹ При описании данного раздела диссертации использована следующая публикация, выполненная автором в соавторстве: Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., **Ezzgelenko D.I.** The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // Journal of Catalysis – 2019. – V. 369. – P. 501-517. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Эзжелеенко составил 40%. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

Конверсию этанола (α) рассчитывали по формуле $\alpha = [(C_2H_5OH)_i - (C_2H_5OH)_f] \times (C_2H_5OH)_i^{-1} \times 100\%$, где $(C_2H_5OH)_f$ - количество этанола в реакционной смеси после реакции в молях; $(C_2H_5OH)_i$ - исходное количество этанола в молях.

Селективность (S_i) органических соединений (i) рассчитывали через количество единиц углерода [105] по формуле $S_i = N/2 \times n_i \times [(C_2H_5OH)_i - (C_2H_5OH)_f]^{-1} \times 100\%$, где $[(C_2H_5OH)_i - (C_2H_5OH)_f]$ - количество превращенного в ходе реакции этанола в молях; n_i - количество i -го компонента в молях; N - число атомов углерода в органическом соединении (i).

Выход (η_i) органических соединений (i) рассчитывали по формуле $\eta_i = \alpha \times S_i \times 100^{-1}$.
Погрешность определения α , S_i и η_i составляет $\pm 5\%$.

Удельную активность (A) рассчитывали по формуле $A = \alpha \times S_i \times (C_2H_5OH)_i \times 10^{-4} \times \tau^{-1} \times m^{-1} \times \omega(Pd)^{-1} \times M(Pd)$, где τ - время реакции в часах, m - масса катализатора в граммах, $\omega(Pd)$ - весовое содержание палладия в %, $M(Pd)$ - молярная масса палладия в г/моль.
Погрешность определения A составляет $\pm 8\%$.

Параметр $A_{\text{э}}/A_{\text{б}}$ рассчитывали, как отношение активности по этоксиэтану к активности по бутанолу-1.

3. Обсуждение результатов

3.1. Выбор носителя и металла для синтеза модельного монометаллического катализатора

Результаты по исследованию влияния типа носителя и нанесенного металла на активность катализаторов конверсии этанола в бутанол-1 в полном объеме отражены в публикациях [104, 107]²

В недавних работах [55, 57, 106] показано преимущество проведения реакции получения бутанола-1 из этанола в сверхкритических условиях. Например, при прочих равных условиях (структура катализаторов, температура, скорость перемешивания, соотношение субстрат катализатор, время реакции) выход бутанола-1 в сверхкритических условиях на порядок выше, чем в субкритических условиях [55, 57, 106]. Поэтому в нашей работе использовали сверхкритическое агрегатное состояние этанола. Стандартный каталитический тест проводили при $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{этанола}) = 100\text{ атм}$.

В предварительных экспериментах установлено, что полученные методом осаждения из водного раствора золотые катализаторы, нанесенные на Al_2O_3 , содержат высокоактивные частицы Au размером 2-5 нм, что подтверждается данными ПЭМ-ЭД анализа (Рис. 21). На микрофотографии ПЭМ 0.2% Au(DP)/ Al_2O_3 образца (Рис. 21(a)) видны черные округлые пятна, распределенные по поверхности носителя. Проведенный ЭДА позволяет отнести черные пятна к осажденным на Al_2O_3 частицам золота. Измеренное из снимка ПЭМ-ВР межплоскостное расстояние (d) между группами упорядоченных атомов на поверхности частиц равно 2.3 \AA (Рис. 21 (б)), что близко к таковому для грани (111) металлического золота (COD ID 1100138).

Гистограмма распределения частиц Au по размеру в 0.2% Au(DP)/ Al_2O_3 катализаторе приведена на рис. 21. Гистограмма узкая и мономодальная. Размер детектируемых частиц варьируется от 1 до 10 нм. Средний размер частиц Au равен $3 \pm 1\text{ нм}$.

² При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., **Ezzhelenko D.I.** The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // Journal of Catalysis – 2019. – V. 369. – P. 501-517; Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., **Ezzhelenko D.I.**, Liberman E. Yu, Konkova T.V., Tsodikov M.V. Effects of Support on the Formation and Activity of Gold Catalysts for Ethanol Conversion to Butanol // Petroleum Chemistry – 2021. – V. 61. – P. 748-761; Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Эжжеленко составил 40 и 60 %, соответственно. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

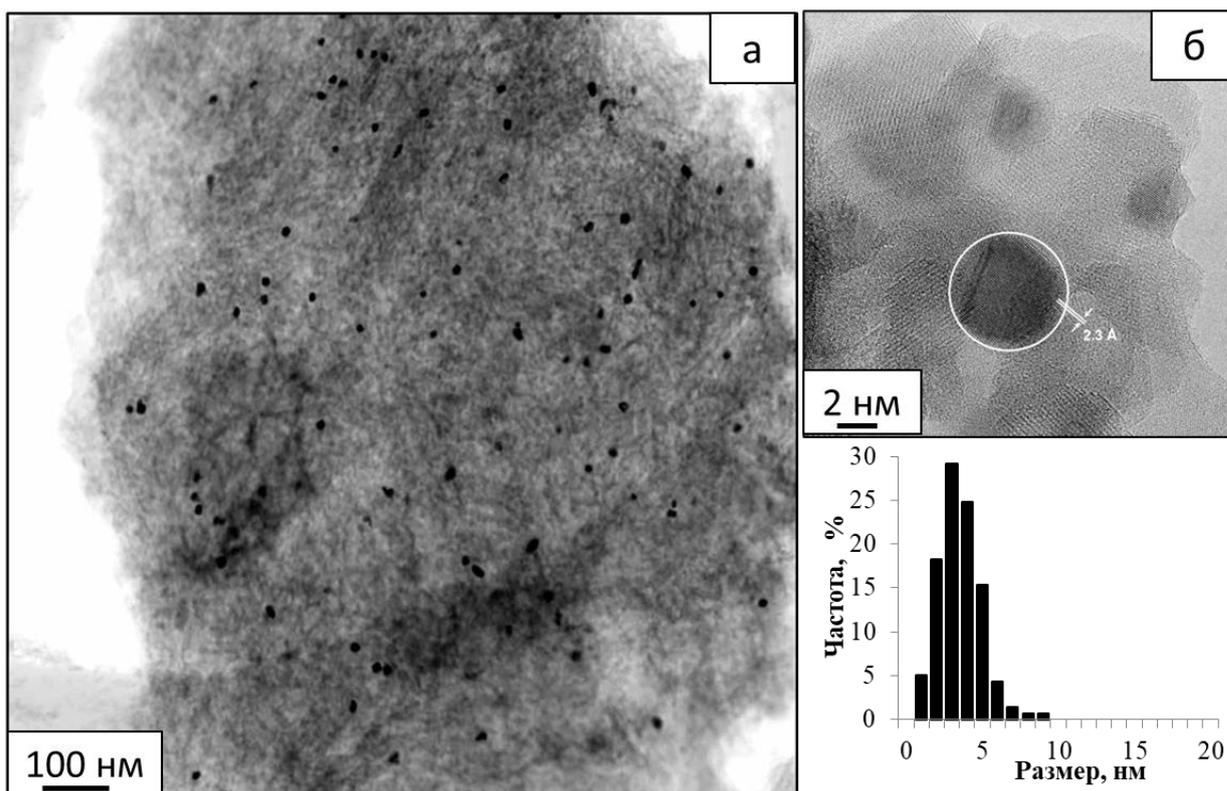


Рисунок 21. Микрофотография ПЭМ (а), ПЭМ-ВР (б) и гистограмма распределения частиц Au по размеру 0.2% Au(DP)/Al₂O₃ катализатора

Основной образующийся на 0.2% Au(DP)/Al₂O₃ продукт – это бутанол-1, содержание которого равно 62.56% (условия тестирования: объем этанола = 30 мл, масса катализатора = 5.0 г, T = 275 °C, τ = 5 ч). В составе жидких продуктов обнаружены следовые количества этанала, 2-бутен-1-ола и бутанала (0.1 – 0.54%). Эти соединения являются типичными интермедиатами конверсии этанола в бутанол-1 по механизму (I). Следовательно, есть основания полагать, что в присутствии 0.2% Au(DP)/Al₂O₃ превращение этанола реализуется по механизму (I) (Схема 1, механизм (I)).

Помимо бутанола-1 в образующихся на 0.2% Au(DP)/Al₂O₃ жидких продуктах содержатся гексанол-1 (8.1%) и этоксиэтан (7.19%). Этоксиэтан получается в ходе дегидратации этанола на кислотных центрах Al₂O₃, а гексанол-1, вероятно, образуется в ходе конденсации бутанола-1 и этанола. В смеси также обнаружены незначительные количества бутена-1, бутана, бутанола-2, этилацетата, этоксибутана, бутанола-2, этоксигексана и алифатических углеводородов C₈₊ различного строения.

Кинетические кривые расхода этанола и накопления основных продуктов на 0.2% Au(DP)/Al₂O₃ представлены на рис. 22.

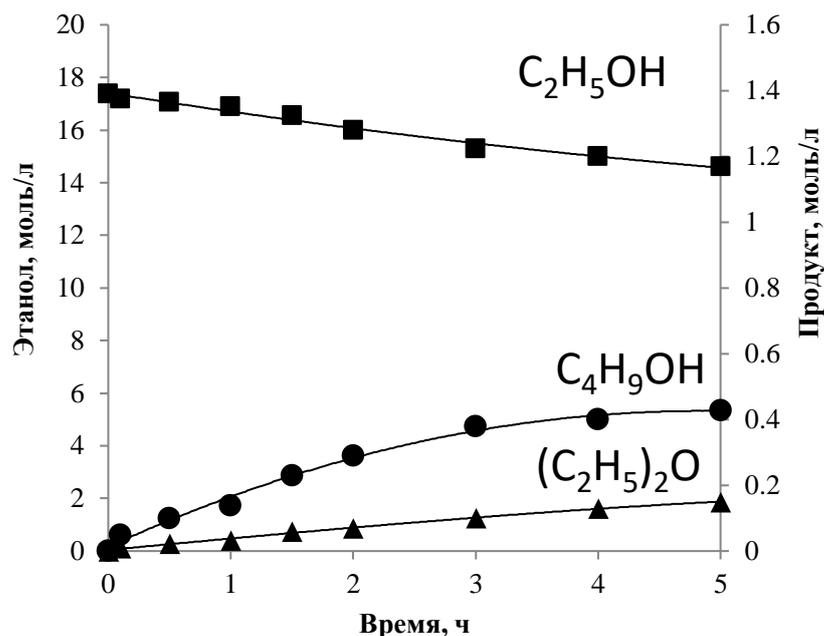


Рисунок 22. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов на 0.2% Au(DP)/Al₂O₃. Условия реакции: V этанола = 30 мл; m (кат) = 5 г; T = 275 °C

Из рис. 22 видно, что в интервале от 0 до 5 ч наблюдается уменьшение концентрации этанола от 17.4 до 14.6 моль/л, что свидетельствует о протекании реакций превращения этанола во всем временном интервале.

В интервале от 0 до 2 ч кривые накопления продуктов удовлетворительно линейризуются, что позволяет провести оценку начальных скоростей реакций. Обработка экспериментальных данных дает следующие величины начальных скоростей образования субстратов на Al₂O₃: бутанол-1 (0.15 моль·л⁻¹·ч⁻¹); этоксиэтан (0.04 моль·л⁻¹·ч⁻¹). При переходе от 2 до 5 ч скорость образования этоксиэтана практически не меняется, а скорость образования бутанола-1 снижается до 0.02 моль·л⁻¹·ч⁻¹. Снижение активности 0.2% Au(DP)/Al₂O₃ катализатора в образовании бутанола-1 обусловлено спеканием высокоактивных частиц Au в крупные малоактивные агломераты.

Поэтому дальнейшее исследование посвящено выбору оптимального носителя, позволяющего получать частицы нанесенного металла в определенном размерном диапазоне. Для выбора оптимального носителя синтезированы и протестированы в реакции получения бутанола-1 0.5% Au/носитель (носитель = Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, C) образцы. Полученные данные представлены в табл. 6.

Таблица 6. Средний размер частиц золота в 0.5% Au/носитель (носитель = Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, C) и выход бутанола-1 на данных системах. Условия реакции: V этанола = 30 мл; m (кат) = 5 г; T = 275 °C, τ = 5 ч

Образец	D_{Au} , нм	Выход бутанола-1, %
Au/Al ₂ O ₃	5	14.04
Au/SiO ₂	10	0.006
Au/C	30	0
Au/ZrO ₂	100	0.21
Au/TiO ₂	120	0.32

В стандартном тесте активность образцов Au/носитель в целевом процессе изменяется в ряду: Au/Al₂O₃ >> Au/TiO₂ > Au/ZrO₂ > Au/SiO₂ > Au/C. Наблюдаемый ряд обусловлен несколькими факторами. Так как механизм (I) состоит из цепочки реакций: дегидрирование, альдольно-кетоновая конденсация и гидрирование, то для катализа стадий гидрирования и дегидрирования необходимы центры Au⁰, активность которых зависит от среднего размера, а для конденсации этанола и дегидратации альдоля необходимы кислотно-основные центры Mⁿ⁺-O²⁻, сила которых зависит от природы носителя. В системе Au/C кислотно-основные центры отсутствуют, поэтому выход бутанола на данной системе равен 0. В отличие от Au/C, системы Au/оксид обладают центрами Mⁿ⁺-O²⁻ и катализируют реакцию с выходом бутанола-1 – 0.006-14.04 %. Среди Au-катализаторов, наибольшую эффективность в конверсии этанола в бутанол-1 продемонстрировал образец Au/Al₂O₃ (выход бутанола-1 составил 14.04 %). Высокая эффективность Au/Al₂O₃ обусловлена наличием высокой плотности необходимых для катализа бифункциональных центров Au⁰-Alⁿ⁺-O²⁻, сформированных на границе раздела фаз Au размером 2–4 нм и оксидного носителя. На основании проведенной работы, можно сделать вывод о том, что оптимальным носителем для формирования нанесенных катализаторов конверсии этанола в бутанол-1 является оксид алюминия.

Так как скорость лимитирующей стадией получения бутанола-1 по механизму (I) является стадия дегидрирования этанола, то для высокоселективного протекания всей реакции необходимо наличие в катализаторе металлических центров гидрирования-дегидрирования. Для выбора оптимального металла синтезирован ряд монометаллических низкопроцентных катализаторов, нанесенных на Al₂O₃: 0.3% Ru/Al₂O₃, 0.3% Rh/Al₂O₃, 0.6% Pt/Al₂O₃, 0.1% Pd/Al₂O₃, 0.2% Au/Al₂O₃, 0.1% Ag/Al₂O₃, 0.1% Fe/Al₂O₃, 0.1% Co/Al₂O₃,

0.2%Ni/Al₂O₃. Полученные системы состава M/Al₂O₃ протестированы в реакции получения бутанола-1 из этанола (Рис.23).

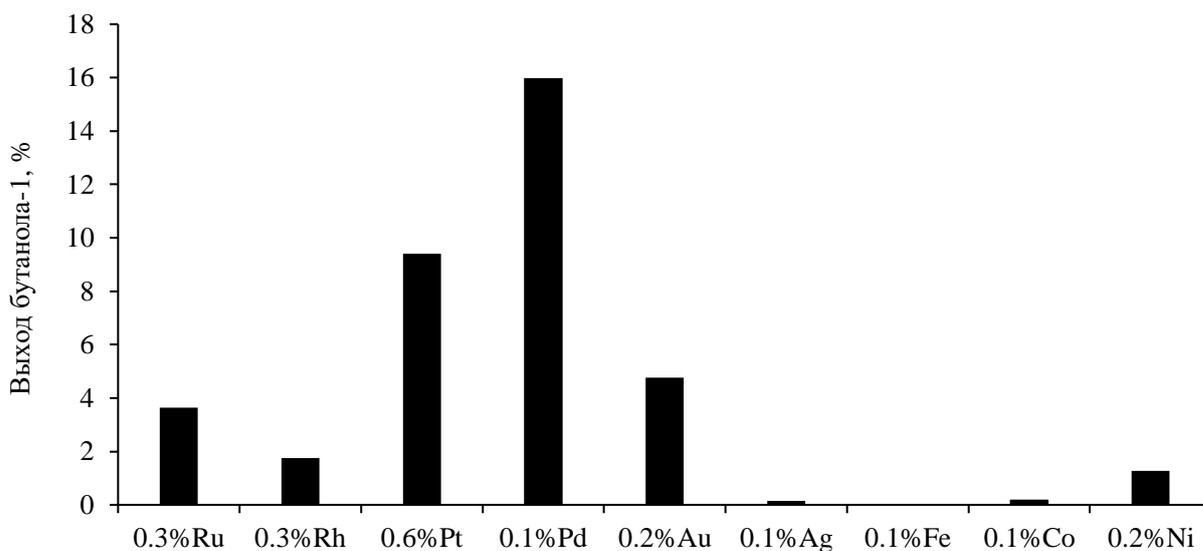


Рисунок 23. Выход бутанола-1 на монометаллических образцах M/Al₂O₃ (M = Ru, Rh, Pt, Pd, Au, Ag, Fe, Co, Ni). Условия реакции: V этанола = 30 мл; m (кат) = 5 г; T = 275 °C

Из рис. 23 видно, что выход бутанола-1 на катализаторах, содержащих металлы железной триады (Fe, Co, Ni) не превышает 1.3%, что, вероятно, обусловлено их низкой дегидрирующей способностью. Нанесенные на носитель металлы I(b) группы (Ag и Au) демонстрируют относительно невысокий выход бутанола-1 0.16 - 4.77%, который коррелирует с их дегидрирующей способностью. Катализаторы, содержащие металлы платиновой группы (Ru, Rh, Pt, Pd) показывают наибольшую активность в целевой реакции. Выход бутанола-1 на таких катализаторах составляет 1.76 – 15.97 %. Лучшие результаты конверсии этанола в бутанол-1 получены при использовании 0.1%Pd/Al₂O₃ катализатора.

* * *

На основании кинетических и структурных исследований ряда монометаллических систем выбран состав модельного монометаллического катализатора, обеспечивающий высокий выход бутанола-1 – это 0.1%Pd/Al₂O₃.

3.2. Структура модельного 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ и Al₂O₃

Результаты по исследованию структуры модельного 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ катализатора и носителя в полном объеме отражены в публикациях [108, 109]³.

Изотермы адсорбции и десорбции азота на Al₂O₃ приведены на рис. 24(а). Видно, что изотермы образуют петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса, что указывает на наличие у оксида алюминия пористой структуры. По классификации Де Бура [110] форма петли гистерезиса близка к типу А, который характерен для материалов с цилиндрическими порами. Дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам (ДКР) для Al₂O₃ приведена на рис. 24(б). Видно, что размер пор находится в интервале от 2 до 25 нм, что позволяет отнести Al₂O₃ к мезопористым материалам. Максимум ДКР приходится на поры размером 7.4 нм. Рассчитанные из экспериментальных данных величины общего объема пор (V_s) и объема микропор (V_m) для Al₂O₃ равны 0.507 и 0.001 мл/г, соответственно. Удельная поверхность по БЭТ равна 163 м²/г.

Изотермы адсорбции и десорбции азота на катализаторе 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (Рис. 24(в)), а также ДКР (Рис. 24(г)) имеют схожий с Al₂O₃ вид (Рис. 24(а) - (б)). Рассчитанные из экспериментальных данных величины общего объема пор (V_s) и объема микропор (V_m) равны 0.549 и 0.001 мл/г, соответственно; удельная поверхность по БЭТ равна 162 м²/г. Максимум ДКР для 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ приходится на поры размером 7.2 нм. Смещение максимума в сторону меньших значений обусловлено формированием в порах носителя наночастиц Pd.

Из сравнения текстурных параметров Al₂O₃ и 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ видно, что в ходе синтеза палладиевого катализатора структура носителя не претерпевает существенных изменений. Полученный результат объясняется малым весовым содержанием наносимого на поверхность Al₂O₃ металла (0.1 вес.%).

³ При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., **Ezzhelenko D.I.**, Shilina M.I. PdCu nanoalloy supported on alumina: A stable and selective catalyst for the conversion of bioethanol to linear α -alcohols // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 379. – P. 50-61; **Ezzhelenko D.I.**, Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Tsodikov M.V. Deactivation Mechanism of Palladium Catalysts for Ethanol Conversion to Butanol // *Petroleum Chemistry* – 2021. – V. 61. – P. 504-515; Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., **Ezzhelenko D.I.**, Liberman E.Yu, Konkova T.V., Tsodikov M.V. Effects of Support on the Formation and Activity of Gold Catalysts for Ethanol Conversion to Butanol // *Petroleum Chemistry* – 2021. – V. 61. – P. 748-761; Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Эжзеленко составил 60, 80 и 60 %, соответственно.

Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

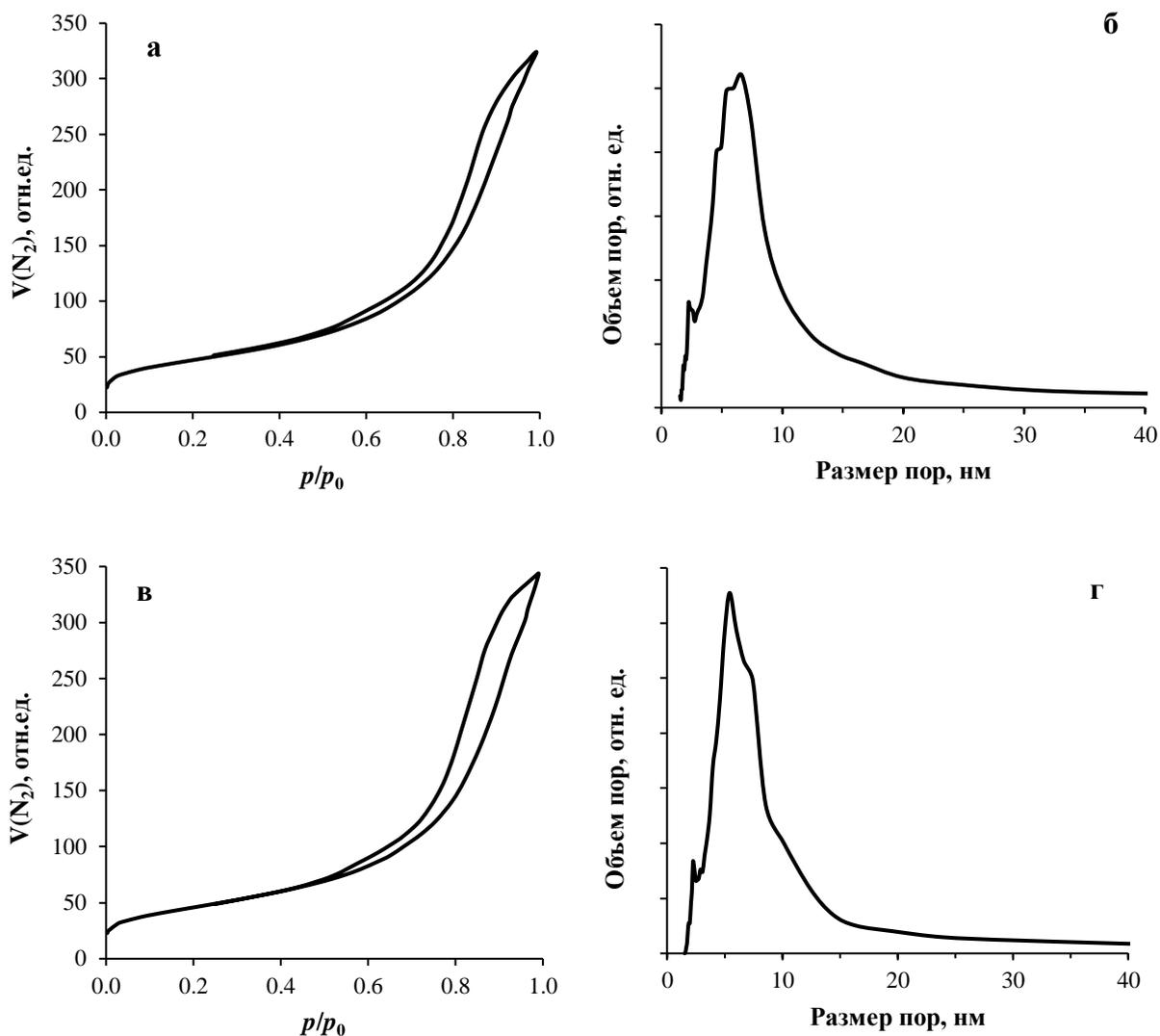


Рисунок 24. Изотермы адсорбции и десорбции азота на Al_2O_3 (а) и дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам для Al_2O_3 (б); изотермы адсорбции и десорбции азота на $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ (в) и дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам для $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ (г)

Дифрактограммы Al_2O_3 и $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 25(а) и 25(б). На дифрактограммах обоих образцов присутствуют рефлексы при 32.4 , 37.5 , 39.5 , 46.0 , 61.1 и 66.8° , которые указывают на наличие граней (220), (311), (222), (400), (511) и (440) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (карта JCPDS № 29-0063). В ходе РФА анализа $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ не обнаружено рефлексов от граней Pd и/или PdO. Полученный результат можно объяснить высокой дисперсностью металлических частиц и/или относительно низким содержанием металла в катализаторе [95].

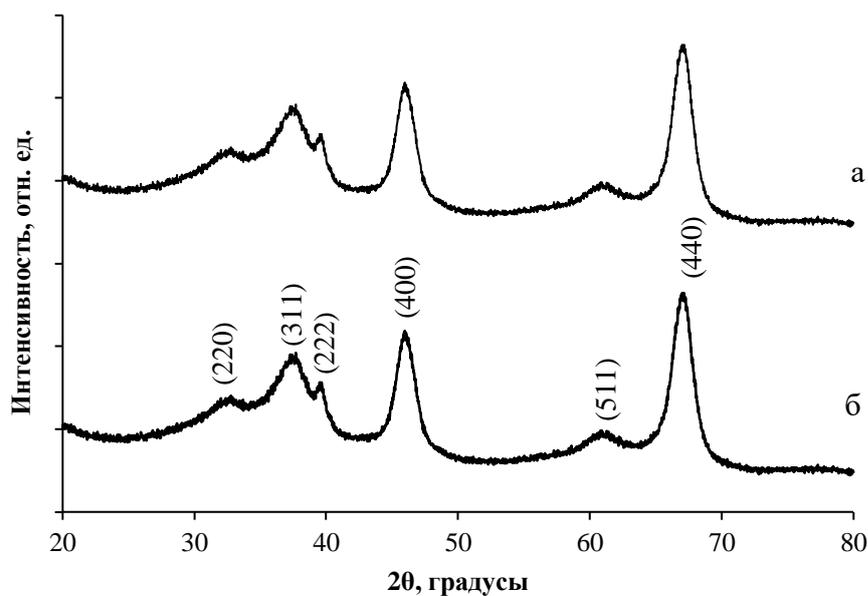


Рисунок 25. Дифрактограмма Al_2O_3 (а) и $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ (б)

Профили ТПД- NH_3 для Al_2O_3 и $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 26(а) и 26(б). Широкий пик при температурах 200-300 °С указывает на наличие в обоих образцах центров со слабыми и промежуточными по силе кислотными свойствами [54, 111]. Общая кислотность Al_2O_3 и $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ равна 230 ± 10 и 227 ± 10 $\mu\text{моль} \times \text{г}^{-1}$, соответственно. Полученные в ходе ТПД- NH_3 анализа результаты показывают, что нанесение 0.1 вес.% Pd не изменяет кислотные свойства носителя.

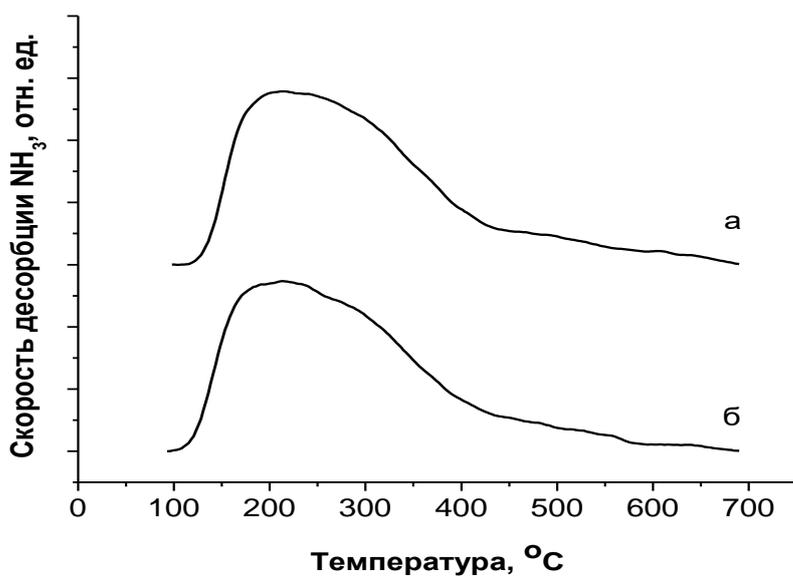


Рисунок 26. ТПД- NH_3 для Al_2O_3 (а) и $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ (б)

Микрофотографии СЭМ для Al_2O_3 и $0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 27(а) и 27(б).

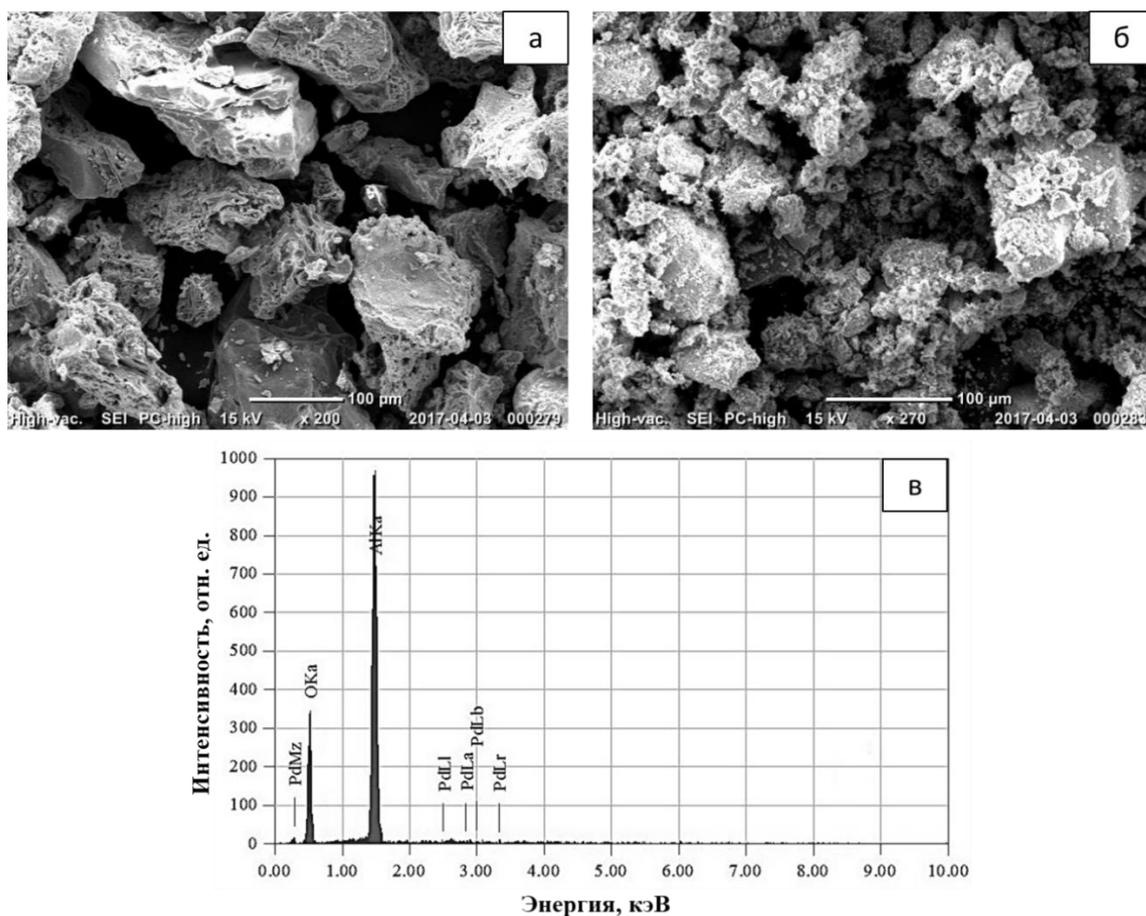


Рисунок 27. Микрофотографии СЭМ внешней поверхности Al_2O_3 (а) и $0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б); спектр ЭДА образца $0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в)

Из рис. 27(а) и 27(б) видно, что поверхность обоих образцов состоит из глобул размером 5-20 мкм, которые формируют развитую систему макро и мезо пор. Видно, что поверхность катализатора более рыхлая, что, вероятно, обусловлено механическим воздействием на образец в процессе синтеза. Из спектра ЭДА $0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Рис. 27(в)) видно наличие интенсивных полос Al и O, относящихся к носителю. Интенсивность полос Pd низкая и ее значения находятся на уровне погрешности детектирования прибора, что характерно для спектров катализаторов с низким содержанием металла.

Типичные микрофотографии ПЭМ и ПЭМ-ВР образца $0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 28(а) и 28(б), соответственно.

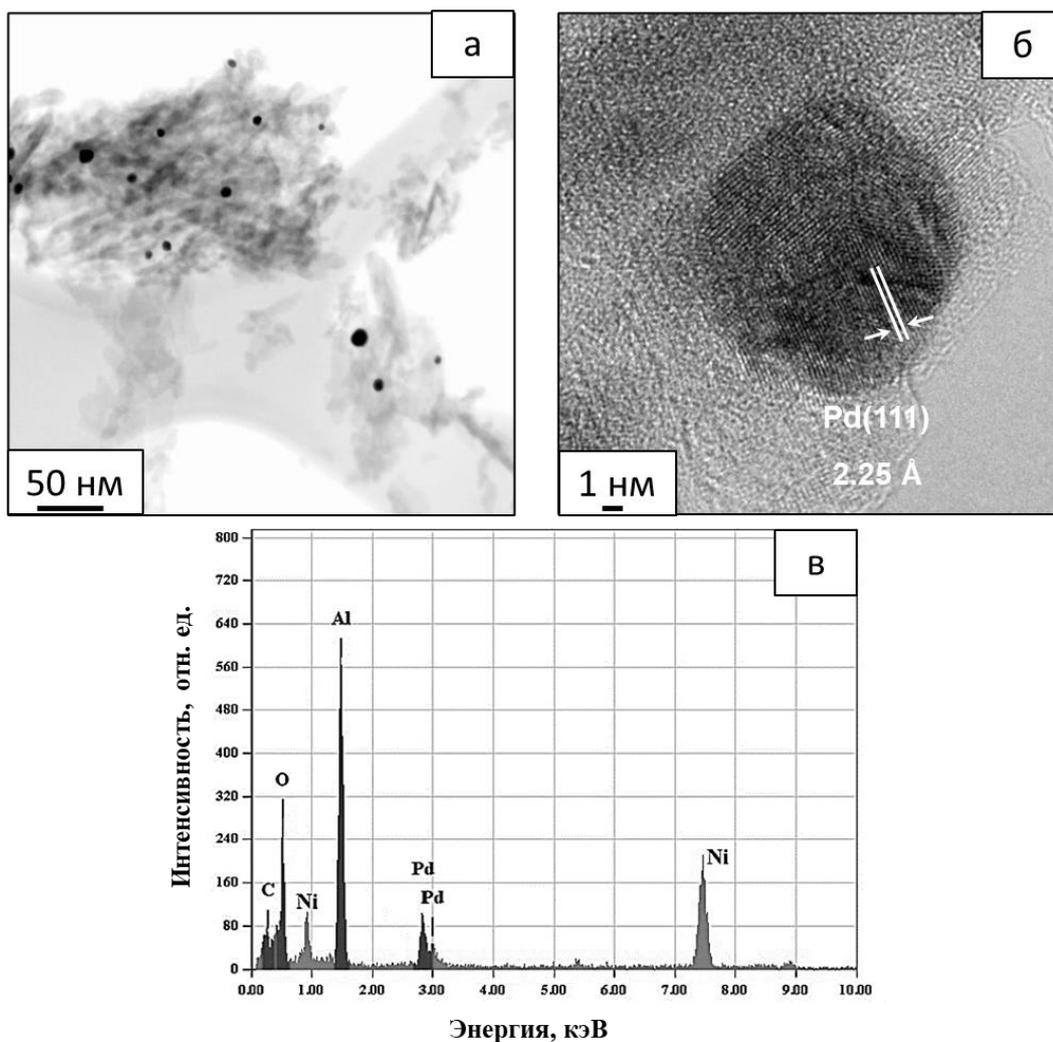


Рисунок 28. Микрофотографии ПЭМ (а) и ПЭМ-ВР (б) образца 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃; спектр ЭДА из центра видимой на рис. 28(б) черной частицы (в)

На микрофотографиях ПЭМ (рис. 28(а) и 28(б)) видны черные округлые пятна, распределенные по поверхности носителя. Полученный из центра черного пятна спектр ЭДА приведен на рис. 28(в). Спектр содержит пики С, Pd, Al, O и Ni. Наличие в спектре ЭДА пиков С и Ni обусловлено материалом сетки для ПЭМ. Присутствие в спектре пиков Pd, Al и O позволяет отнести черные пятна к осажденным на Al₂O₃ частицам палладия.

Измеренное из снимка ПЭМ-ВР межплоскостное расстояние (d) между группами упорядоченных атомов на поверхности частиц равно 2.25 Å (рис. 28 (б)), что близко к таковому для грани Pd(111) (JCPDS 65-6174). Рассчитанное по формуле $a = d(hkl) \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ значение постоянной решетки a составило 3.88 Å. Это значение с погрешностью менее 1% совпадает с величиной постоянной ГЦК решетки металлического палладия ($a = 3.89$ Å). Следовательно, есть основания полагать, что присутствующие на снимках ПЭМ частицы палладия состоят из атомов Pd(0).

Гистограмма распределения частиц Pd по размеру в исходном катализаторе приведена на рис. 29. Гистограмма узкая и мономодальная. Размер детектируемых частиц варьируется от 2 до 18 нм. Средний размер частиц Pd равен 9 ± 2 нм.

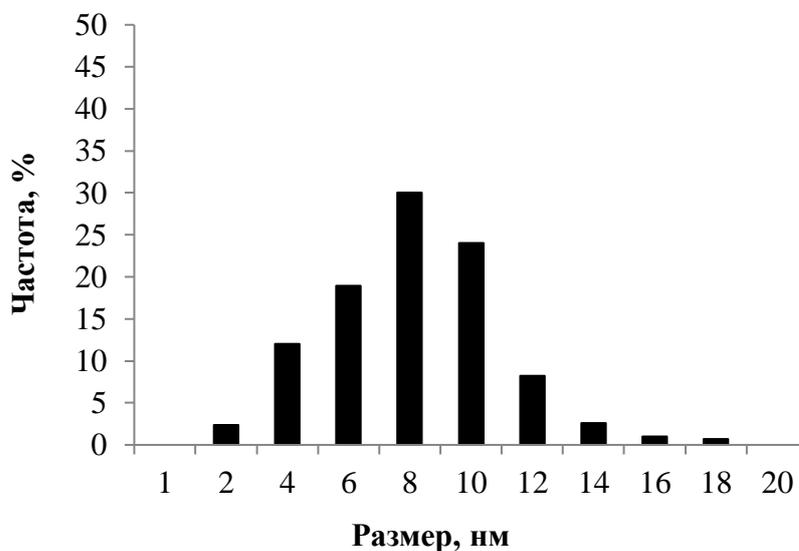


Рисунок 29. Гистограмма распределения частиц Pd по размеру для 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Для определения электронного состояния металлов на поверхности образцов использовали ИК-спектроскопию диффузного отражения (ИКС ДО). ИК-спектры ДО адсорбированного на Al₂O₃ и 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ монооксида углерода при 22 °С и различных давлениях СО представлены на рис. 30

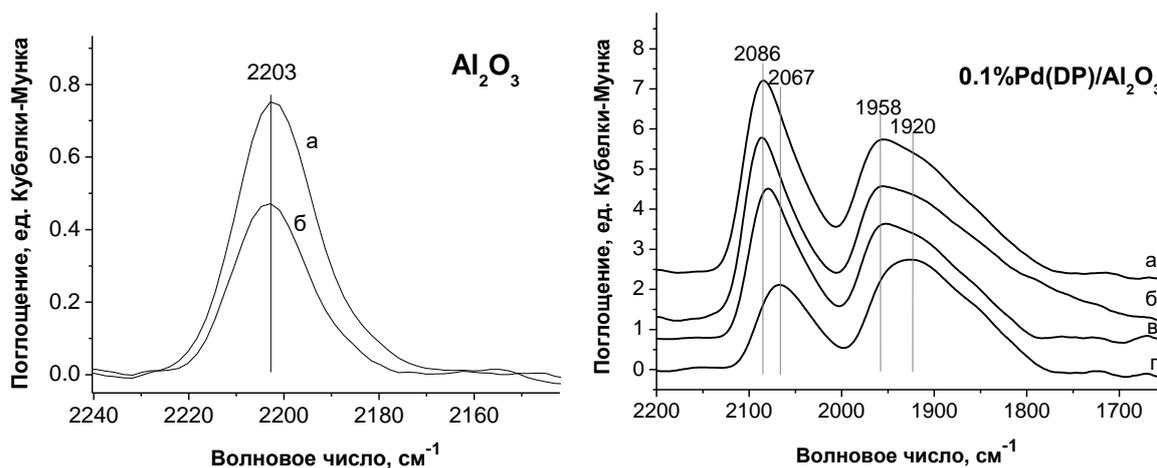


Рисунок 30. ИК-спектры ДО адсорбированного на Al₂O₃ СО при 22 °С и равновесном давлении СО 2.3 кПа (а) и 0.5 (б) кПа; ИК-спектры адсорбированного на катализаторе 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ СО (б) при 22 °С и равновесном давлении СО 0.5 кПа (а), 0.3 кПа (б) и после термической дегазации до остаточного давления СО 0.002 кПа (в) и 0.001 кПа (г)

На ИК-спектрах ДО адсорбированного на Al_2O_3 СО присутствует интенсивная полоса в области 2200 см^{-1} , соответствующая образованию комплексов СО с Al^{3+} . Уменьшение давления СО приводит к ожидаемому уменьшению интенсивности полосы (Рис. 30).

В ИК-спектрах ДО адсорбированного на $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ СО наблюдаются полосы около 2086 и 1958 см^{-1} , которые относятся к линейным ($\nu = 2050\text{--}2100\text{ см}^{-1}$) и мостиковым ($\nu = 1800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) карбонилам $\text{Pd}^0\text{-CO}$, образующимся на поверхности частиц [112, 113]. Уменьшение давления СО приводит к смещению полос карбониллов $\text{Pd}^0\text{-CO}$ в красную область на $19\text{--}38\text{ см}^{-1}$. Этот сдвиг обусловлен изменениями латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами СО, поскольку слой адсорбата становится все менее и менее плотным [112, 114]. Из ИК-спектров адсорбированного на $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ СО видно отсутствие полос $\text{Pd}^{n+}\text{-CO}$ в области $2150\text{--}2180\text{ см}^{-1}$. Этот результат свидетельствует о восстановлении металла на поверхности частиц палладия в готовом катализаторе [115, 116] и согласуется с данными анализа кристаллографических плоскостей на поверхности частиц, полученных методом ПЭМ (Рис. 28(б)).

РФЭ-спектр $\text{Pd } 3d$ для $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ представлен на рис. 31. Видно, что спектр содержит характерный для палладия дублет ассиметричных пиков $\text{Pd } 3d_{5/2}$ и $\text{Pd } 3d_{3/2}$. Энергия связывания электронов $\text{Pd } 3d_{5/2}$ в спектре катализатора равна 335.2 ± 0.1 эВ (Рис. 31). Данное значение энергии связывания является типичным для нанесенных на оксид алюминия фаз металлического палладия [95, 117]. Полученные методом РФЭС данные об электронном состоянии Pd в $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ согласуются с данными ПЭМ-ВР (Рис. 28(б)) и ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО (Рис. 30).

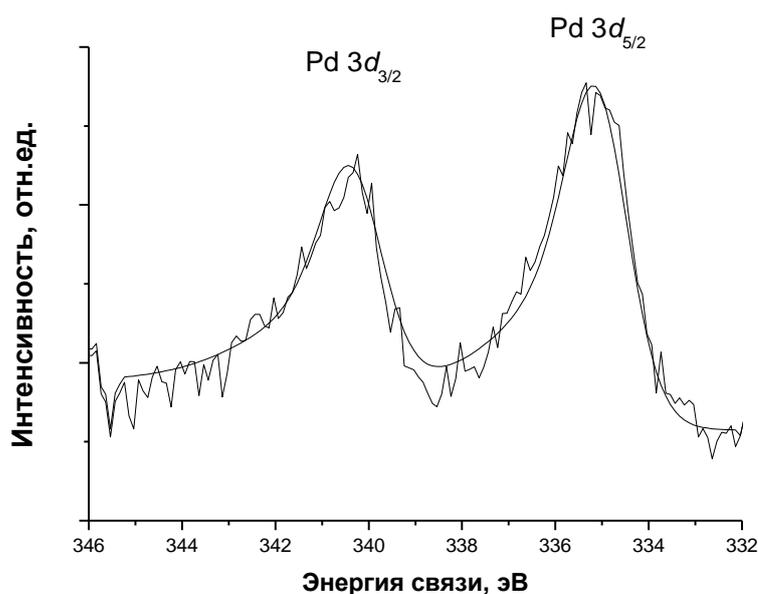


Рисунок 31. РФЭ-спектр $\text{Pd } 3d$ катализатора $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$

Измеренные в разделе 3.2. структурные характеристики Al_2O_3 и $0.1\%\text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 7.

Таблица 7. Структурные параметры Al_2O_3 и $0.1\%\text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ *

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	D , нм	V_s , мл/г	V_m , мл/г	[AS], мкмоль/г	Типы центров	[Pd] _v , вес. %	D_{Pd} , нм	Pd $3d_{5/2}$, эВ
Al_2O_3	163	7.4	0.507	0.001	230	Al^{3+} , H^+	-	-	-
$0.1\%\text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$	162	7.2	0.549	0.001	227	Al^{3+} , H^+ , Pd^0	0.09	9	335.2

* $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ, определенная из изотерм адсорбции N_2 ; D – основной размер пор; V_s – суммарный объем пор по азоту; V_m – объем микропор, определенные из кривых ДКР; AS – кислотность по NH_3 , определенная из профилей ТПД- NH_3 ; D_{Pd} – средний размер частиц палладия, определенный из снимков ПЭМ; Типы активных центров на поверхности образцов, определенные с помощью ИК-спектроскопии ДО адсорбированного CO ; Pd $3d_{5/2}$ – энергия связывания электронов, измеренная методом РФЭС; $[\text{Pd}]_v$ – весовое содержание металла в катализаторе, определенное методом ААС

3.3. Кинетика и механизм катализа на $0.1\%\text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3

Основные результаты кинетических закономерностей протекания реакции превращения этанола в бутанол-1 на Al_2O_3 и $0.1\%\text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ опубликованы в статьях [104, 108, 109]⁴. Каталитические тесты проводили в стандартных условиях: объем этанола = 30 мл, масса катализатора = 5.0 г, $T = 275$ °С, $\tau = 1-5$ ч. Качественный и количественный состав жидкой органической фракции продуктов после 2 ч конверсии этанола на Al_2O_3 и $0.1\%\text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ представлен в табл. 8.

⁴ При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., **Ezzhelenko D.I.** The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // Journal of Catalysis – 2019. – V. 369. – P. 501-517; Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., **Ezzhelenko D.I.**, Shilina M.I. PdCu nanoalloy supported on alumina: A stable and selective catalyst for the conversion of bioethanol to linear α -alcohols // Catalysis Today. – 2020. – V. 379. – P. 50-61; **Ezzhelenko D.I.**, Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Tsodikov M.V. Deactivation Mechanism of Palladium Catalysts for Ethanol Conversion to Butanol // Petroleum Chemistry – 2021. – V. 61. – P. 504-515. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Эзжеленко составил 40, 60 и 80 %, соответственно. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

Таблица 8. Состав жидкой фракции продуктов спустя 2 ч конверсии этанола на Al_2O_3 и $0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$. Условия реакции: V этанола = 30 мл; m (кат) = 5 г; $T = 275^\circ\text{C}$

Al_2O_3		$0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$	
Состав	%, ГЖХ	Состав	%, ГЖХ
Этоксиэтан	80.63	Бутанол-1	72.63
Бутанол-1	7.81	Этоксиэтан	8.62
Гексанол-1	1.19	Гексанол-1	6.88
Этоксипутан	0.11	Этаналь	0.22
Бутан	4.71	Бутан	2.17
Бутен	2.03	Бутен-1	2.61
Этилацетат	1.51	2-Бутен-1-ол	0.87
Бутанон-2	1.4	Бутаналь	0.43
C_{5+}	0.61	Бутанол-2	0.36
		Этилацетат	1.16
		Этоксипутан	0.94
		1,2-Диэтоксиэтан	0.29
		Этоксигексан	0.14
		C_{5+}	2.68

Основным продуктом конверсии этанола на Al_2O_3 , является этоксиэтан (80.63%). Это соединение образуется в результате межмолекулярной дегидратации этанола на кислых центрах Al^{3+} и H^+ , которые были выявлены при анализе структуры носителя (Табл. 7). Количество образующегося на Al_2O_3 бутанола-1 равно 7.81%, что примерно в 10 раз меньше, чем этоксиэтана. В ходе катализа на Al_2O_3 типичные интермедиаты механизма (I), такие как этаналь, 2-бутен-1-ол или бутаналь, не образуются (Табл. 8). Этот результат указывает на то, что вероятным путем образования бутанола-1 на Al_2O_3 является прямая конденсация молекул этанола с участием центров Al^{3+} и O^{2-} (Схема 1, механизмы (II) и (III)). Полученный вывод согласуется с данными обзорных работ [1-3].

Помимо этоксиэтана и бутанола-1 в жидкой фракции продуктов присутствуют следовые количества гексанола-1, этоксипутана, этилацетата, бутанона-2 и углеводородов C_{5+} различной структуры. Эти соединения образуются из интермедиатов конверсии этанола в ходе известных реакций [73, 118]. В составе образующихся на Al_2O_3 газов преобладают CO_2 , этен и этан (Табл. 9). Эти соединения образуются в ходе внутримолекулярной дегидратации и крекинга этанола на кислых центрах Al_2O_3 .

Таблица 9. Состав газовой фракции продуктов спустя 2 ч конверсии этанола на Al_2O_3 и $0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$. Условия реакции: V этанола = 30 мл; m (кат) = 5 г; $T = 275^\circ\text{C}$

Al_2O_3	
Состав	%, ГХ
CO_2	33.56
Этен	27.63
Этан	14.04
Пропан	9.11
Пропен	3.39
Метан	6.73
Бутан	0.67
Бутен-1	4.46
H_2	0.41

$0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$	
Состав	%, ГХ
H_2	33.06
CO_2	28.12
Метан	27.02
Этан	3.11
Этен	0.56
Пропан	6.22
Пропен	0.52
Бутан	0.33
Бутен-1	0.36
CO	0.7

Основной образующийся на $0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ продукт – это бутанол-1, содержание которого равно 72.63% (Табл. 8). В составе жидких продуктов обнаружены следовые количества этанала, 2-бутен-1-ола и бутанала (0.22 – 0.87%). Эти соединения являются типичными интермедиатами конверсии этанола в бутанол-1 по механизму (I). Как и в случае $0.2\% \text{Au}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора (см. раздел 3.1.), на $0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ превращение этанола реализуется по механизму (I) (Схема 1, механизм (I)). Полученные в настоящем исследовании результаты согласуются с данными работ по изучению механизма конверсии этанола в бутанол-1 на нанесенных катализаторах $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Au}, \text{Ag}$) [4] и $\text{M}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Sm}, \text{Yb}$) [54].

Помимо бутанола-1 в образующихся на $0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ жидких продуктах содержатся гексанол-1 (6.88%) и этоксиэтан (8.62%). Этоксиэтан получается в ходе дегидратации этанола на кислотных центрах Al_2O_3 , а гексанол-1, образуется в ходе конденсации бутанола-1 и этанола. В смеси также обнаружены незначительные количества бутена-1, бутана, этилацетата, бутилацетата, этоксибутана, бутанола-2, этоксигексана, 1,2-диэтоксиэтана и алифатических углеводородов C_{8+} различного строения. В составе газов преобладают H_2 , CH_4 и CO_2 (Табл. 9). Также в газах содержатся незначительные количества углеводородов C_2-C_4 и CO . Вероятные реакции образования этих веществ приведены на рис. 32.

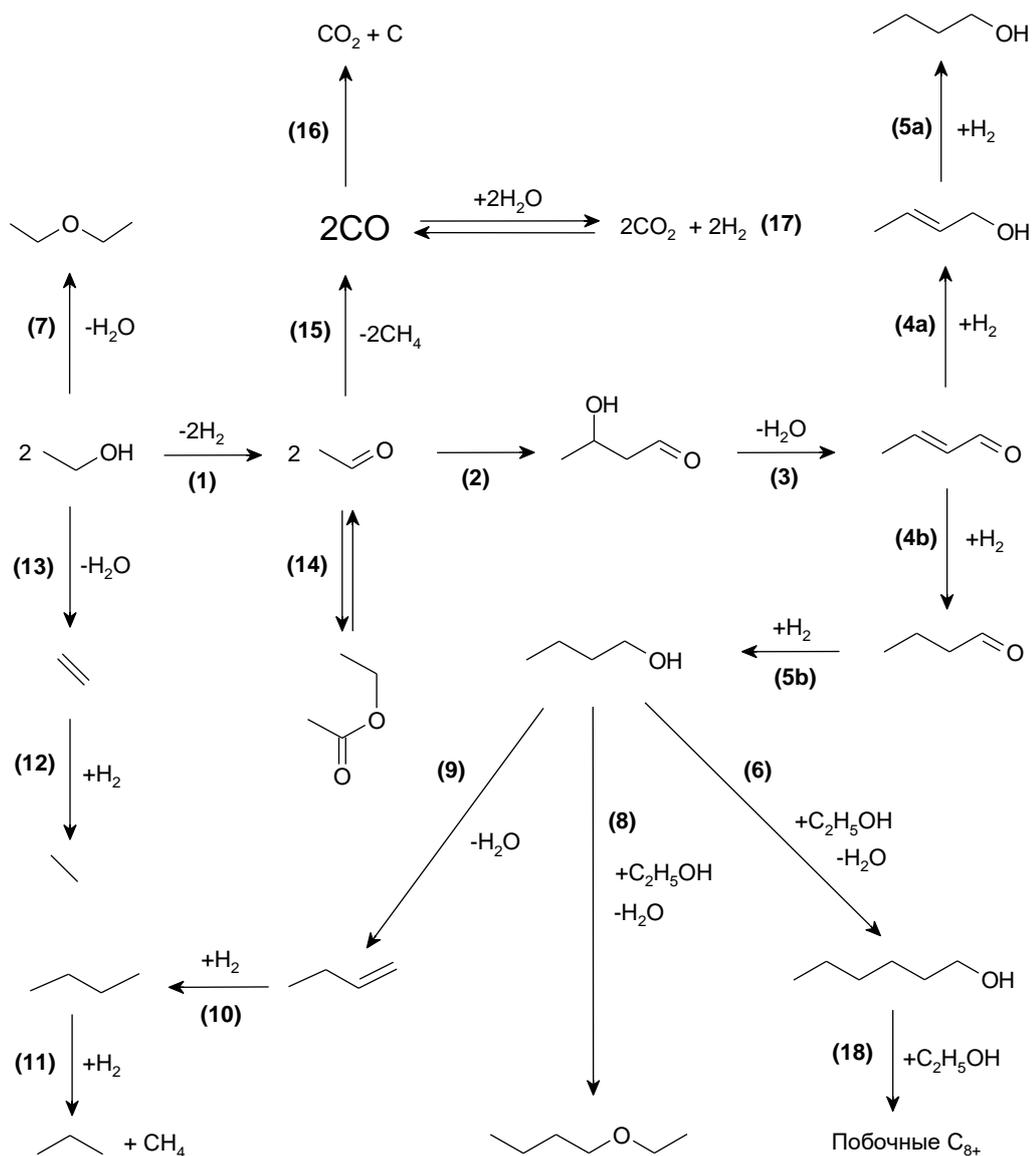


Рисунок 32. Превращение этанола в присутствии 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (маршруты реакций составлены по данным табл. 7 и 8 с учетом известных реакций органической химии)

Кинетические кривые расхода этанола и накопления основных продуктов на Al₂O₃ представлены на рис. 33. Из рис. 33 видно, что в интервале от 0 до 5 ч наблюдается уменьшение концентрации этанола от 17.4 до 16.6 моль/л, что свидетельствует о протекании реакций превращения этанола во всем временном интервале.

В интервале от 0 до 2 ч кривые накопления продуктов удовлетворительно линейризуются, что позволяет провести оценку начальных скоростей реакций. Обработка экспериментальных данных дает следующие величины начальных скоростей образования субстратов на Al₂O₃: бутанол-1 (0.0008 моль·л⁻¹·ч⁻¹); этоксиэтан (0.08 моль·л⁻¹·ч⁻¹). При переходе от 2 до 5 ч скорости образования этоксиэтана и бутанола-1 практически не меняются.

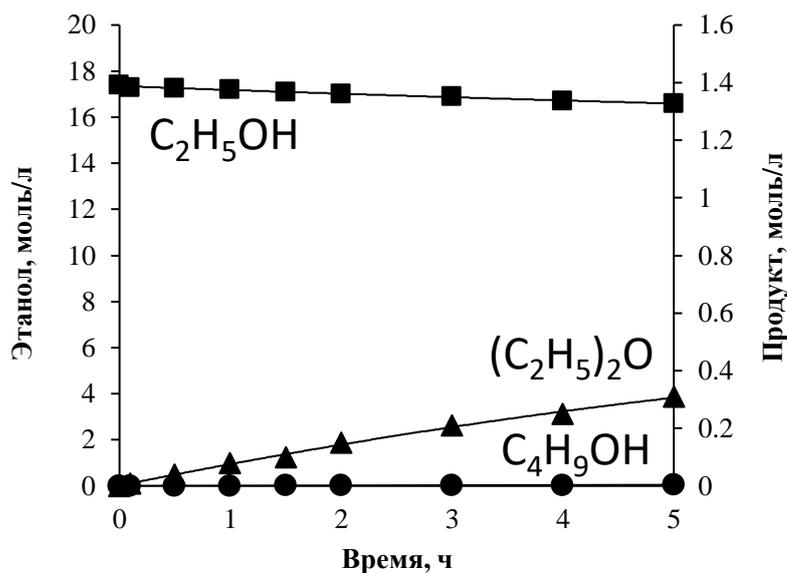


Рисунок 33. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов на Al_2O_3 . Условия реакции: V этанола = 30 мл; m (кат) = 5 г; $T = 275\text{ }^\circ C$

Кинетические кривые расхода этанола и накопления основных продуктов на $0.1\%Pd(DP)/Al_2O_3$ представлены на рис. 34.

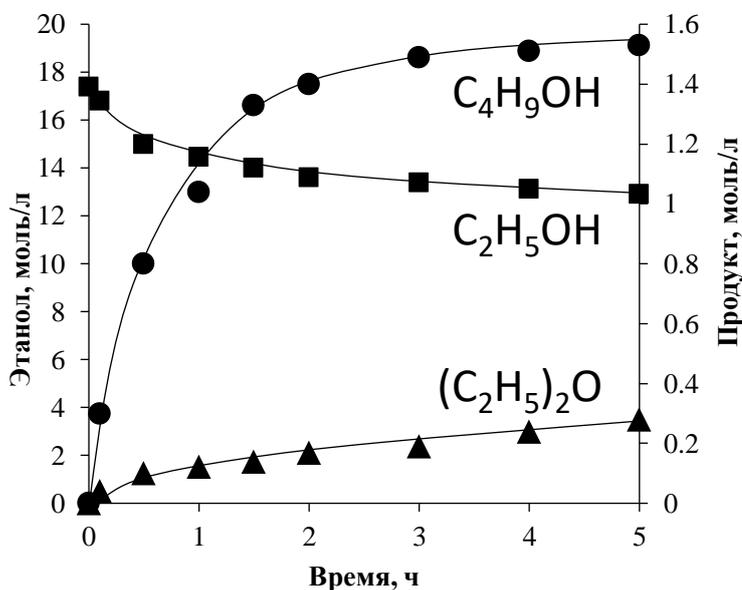


Рисунок 34. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов на $0.1\%Pd(DP)/Al_2O_3$. Условия реакции: V этанола = 30 мл; m (кат) = 5 г; $T = 275\text{ }^\circ C$

Из рис. 34 и 33 видно, что скорость расхода этанола на $0.1\%Pd(DP)/Al_2O_3$ существенно выше, чем на Al_2O_3 . Полученный результат объясняется наличием в

нанесенном катализаторе центров Pd⁰ (Табл. 7), которые благоприятствуют протеканию реакций с участием спирта. Данные настоящей работы согласуются с таковыми в [4, 54].

Измеренная в интервале от 0 до 5 ч скорость образования этоксиэтана на 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ составляет 0.08 моль·л⁻¹·ч⁻¹, что близко к скорости образования этоксиэтана на Al₂O₃. Полученный результат указывает на одинаковый механизм конверсии этанола в этоксиэтан как на Al₂O₃, так и 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. Активными центрами реакции в данном случае выступают одни и те же кислые центры носителя [1-4].

Измеренная в интервале от 0 до 2 ч начальная скорость образования бутанола-1 на 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ составляет 0.7 моль·л⁻¹·ч⁻¹, что примерно в 1000 раз выше, чем скорость образования бутанола-1 на Al₂O₃. Полученный результат объясняется изменением механизма конверсии этанола в бутанол-1 при формировании в нанесенном катализаторе новых активных центрах Pd⁰-Al₂O₃ (см. Табл. 7 и Схема 1).

При переходе от 2 до 3 ч процесс накопления бутанола-1 на 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ замедляется и в интервале от 3 до 5 ч практически останавливается (Рис. 34). Оценка скорости образования бутанола-1 в интервале от 3 до 5 ч дает величину 0.02 моль·л⁻¹·ч⁻¹, что примерно в 40 раз меньше начальной скорости образования бутанола-1.

Результаты анализа кинетических кривых накопления основных продуктов реакции конверсии этанола согласуются с данными последовательных 5 часовых циклов тестирования одной и той же навески катализатора (Рис. 35).

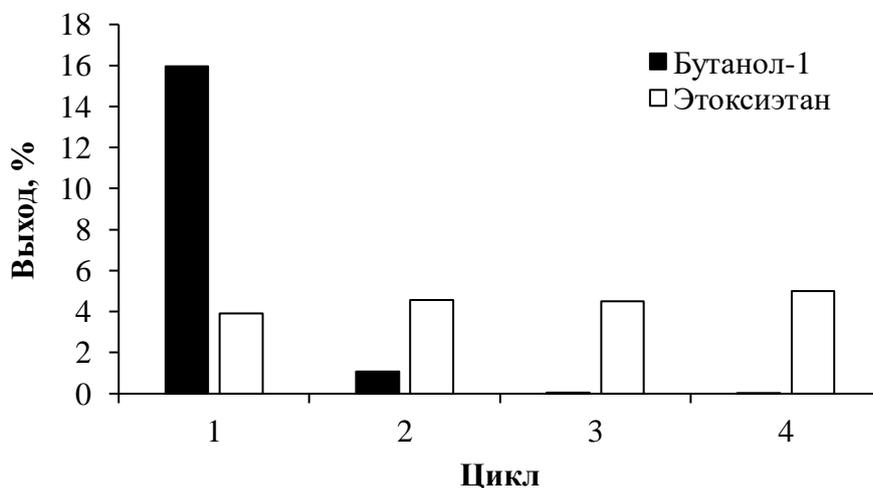


Рисунок 35. Выход продуктов в повторных циклах тестирования навески 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ катализатора. Условия реакции: V(C₂H₅OH) = 30 мл; m(0.1%Pd(DP)/Al₂O₃) = 5 г; T = 275 °C; τ = 5 ч

Так, в 1-м цикле тестирования 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ выход бутанола-1 и этоксиэтана составляет 16 и 3.92%, соответственно. Во 2-м цикле выход бутанола-1 уменьшается на 2 порядка, а выход этоксиэтана сохраняется неизменным. В 3-м цикле выход этоксиэтана тот

же, что и в первых двух циклах тестирования, при этом в 3-м цикле выход бутанола-1 уменьшается уже на 3 порядка. В 4-м цикле активность катализатора в синтезе бутанола-1 перестает меняться и составляет примерно 0.1% от начальной активности катализатора в конверсии этанола в бутанол-1.

* * *

В разделе 3.3. установлено, что при 275 °С основными продуктами конверсии этанола на Al_2O_3 и 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 являются бутанол-1 и этоксиэтан. Этоксиэтан образуется на кислых центрах носителя по реакции межмолекулярной дегидратации. Начальная скорость образования этоксиэтана составляет 0.08 моль·л⁻¹·ч⁻¹.

На Al_2O_3 бутанол-1 образуется по механизму прямой конденсации этанола (Схема 1, II и III) и с относительно низкой скоростью. Модификация Al_2O_3 палладием приводит к формированию новых центров Pd⁰- Al_2O_3 и изменению механизма конверсии этанола в бутанол-1 на механизм (I) с последующим ростом скорости образования бутанола-1. Начальная скорость образования из этанола бутанола-1 на 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 в 1000 раз выше, чем скорость образования из этанола бутанола-1 на Al_2O_3 (0.7 против 0.0008 моль × л⁻¹ × ч⁻¹). В течение 20 ч эксплуатации 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 теряет более 95% своей начальной активности в образовании бутанола-1.

3.4. Механизм дезактивации 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3

Для установления причин дезактивации 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 выдвинуты модели дезактивации и проведена их проверка путем анализа отличий свойств исходного и отработанного катализаторов. В качестве отработанного катализатора использовали образец после 20 ч работы с активностью в образовании бутанола-1 равной 0.1% от активности исходного катализатора. Результаты определения вероятных причин дезактивации 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 в полном объеме отражены в публикации [109, 119]⁵.

⁵ При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: **Ezzhelenko D.I.**, Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Tsodikov M.V. Deactivation Mechanism of Palladium Catalysts for Ethanol Conversion to Butanol // *Petroleum Chemistry* – 2021. – V. 61. – P. 504-515; **Ezzhelenko D.I.**, Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Tsodikov M.V. An Insight into Deactivation of Pd/ Al_2O_3 Catalyst for Bioethanol Conversion // *Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, Abstracts.* – Novosibirsk, Russia. 2021. – P. 300-301. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Эжжеленко составил 80 %. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

Деактивация за счет изменения пористой структуры 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

В ходе интенсивного перемешивания (1200 об/мин) гранулы 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ трутся друг об друга и стенки реактора. С течением времени механическое трение может приводить к изменению внутренней структуры катализатора и, в частности, к сужению пор [120]. Так как размер пор определяет скорость диффузии субстратов к активным центрам и от активных центров [121], то при сужении пор диффузия становится более энергозатратным процессом, что может приводить к уменьшению скорости реакции. В предельном случае сужение пор может приводить к инкапсуляции металла в объеме носителя с полной блокировкой доступа субстратов реакции к активным центрам Pd.

Если модель деактивации за счет изменения пористой структуры 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ верна, то должны наблюдаться отличия в следующих параметрах исходного и отработанного катализатора: удельная поверхность, размер пор и суммарный объем пор. Для измерения этих величин проведено исследование отработанного образца 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ методом низкотемпературной адсорбции N₂. Рассчитанные из изотерм адсорбции и ДКР текстурные параметры отработанного 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ приведены в Табл. 10 вместе с измеренными ранее параметрами исходного катализатора (см. раздел 3.2).

Таблица 10. Текстурные параметры исходного и отработанного 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃*

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	D , нм	V_s , мл/г	V_m , мл/г
Исходный	162	7.2	0.549	0.001
Отработанный	160	7.2	0.534	0.001

* $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ, D – основной размер пор, V_s – суммарный объем пор по азоту, V_m – объем микропор

Из табл. 10 видно, что отработанный и исходный катализатор характеризуются близким размером пор и величинами $S_{\text{ВЕТ}}$, V_s и V_m . Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в ходе катализа пористая структура катализатора не претерпевает явных изменений, поэтому рассматриваемая в настоящем разделе модель деактивации 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ не реализуется в наших условиях тестирования.

Дезактивация за счет блокировки кислотных центров 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Взаимодействие Al₂O₃ с кислородсодержащими интермедиатами конверсии этанола (Рис. 32) может приводить к формированию устойчивых комплексов типа Al³⁺...O–RH [120, 122, 123]. С течением времени содержание таких комплексов на поверхности катализатора может стать выше, чем концентрация кислотных центров Льюиса Al³⁺, участвующих в стадиях альдольной конденсации и дегидратации в цепочке синтеза из этанола бутанола-1 (Рис. 32, процессы (2) и (3)). Очевидно, что в этом случае будет наблюдаться снижение скорости всего целевого процесса.

Если модель дезактивации 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ за счет блокировки активных центров Al₂O₃ верна, то должны наблюдаться отличия в параметрах кислотности исходного и отработанного катализатора. Для измерения этой величины использован метод ТПД-NH₃. Профили ТПД-NH₃ для исходного и отработанного образца приведены на рис. 36.

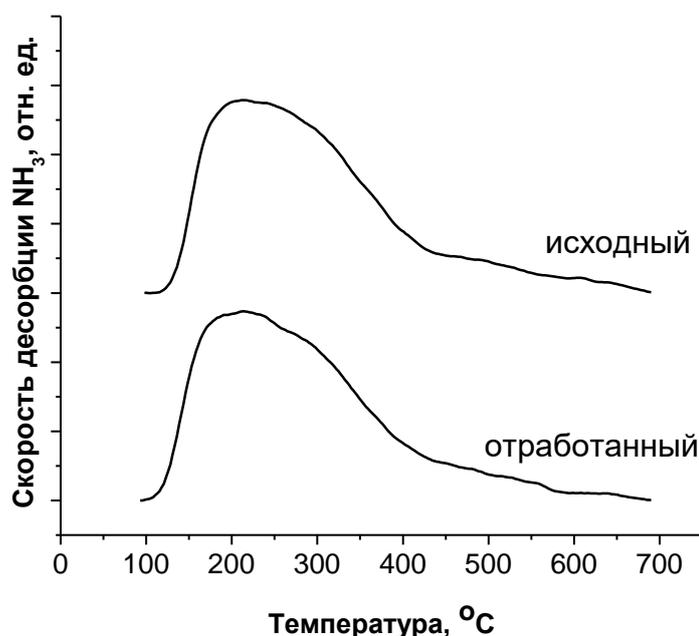


Рисунок 36. Профили ТПД-NH₃ исходного и отработанного 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Форма профилей идентична, что указывает на близкий качественный и количественный состав кислых центров Al₂O₃ как в исходном, так и отработанном катализаторе. Рассчитанная интегральная кислотность исходного образца равна 230 мкмоль/г. Кислотность отработанного образца равна 232 мкмоль/г. С учетом погрешности измерений можно сделать вывод об одинаковой кислотности обоих образцов. Следовательно, рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ не реализуется в наших условиях тестирования.

Деактивация за счет удаления Pd с поверхности 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Взаимодействие фаз палладия с органическими продуктами конверсии этанола может приводить к образованию растворимых соединений Pd (коллоидных частиц Pd), с последующим переходом фаз Pd из катализатора в объем реактора. Такие процессы описаны в [122, 123]. Очевидно, что при вымывании Pd из 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, число необходимых для катализа дегидрирования этанола центров будет уменьшаться (Рис. 32, процесс (1)), что должно приводить к снижению скорости конверсии этанола в бутанол-1.

Если модель дезактивации за счет удаления Pd из катализатора верна, то должны наблюдаться отличия в следующих параметрах исходного и отработанного катализатора: весовое ([Pd]_v) и поверхностное ([Pd]_s) содержание Pd. Для оценки этих величин с помощью метода ААС измерена концентрация металла в растворе навески катализатора известной массы (Рис. 37 (а)), а по обзорным спектрам РФЭС (Рис. 37(б)) вычислена концентрация металла на поверхности гранул катализатора.

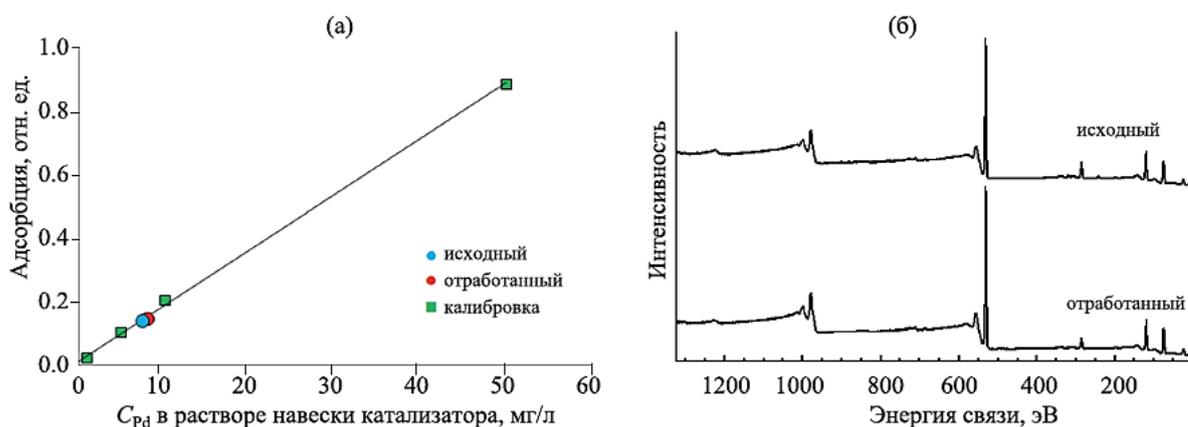


Рисунок 37. Калибровочная прямая ААС с экспериментальными значениями концентрации Pd (а) и РФЭС-спектры, полученных с поверхности катализаторов (б)

Полученные в ходе обработки данных ААС и РФЭС значения концентраций приведены в табл. 11.

Таблица 11. Объемные [Pd]_v и поверхностные [Pd]_s концентрации палладия в исходном и отработанном 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Образец	[Pd] _v , мас. %	[Pd] _s , ат. %
Исходный	0.09	0.1
Отработанный	0.1	0.1

Оказалось, что исходный и отработанный катализатор содержат одинаковое количество как объемного, так и поверхностного палладия (Табл. 11). Следовательно, рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ не реализуется в наших условиях тестирования.

Дезактивация за счет изменения степени окисления Pd в 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Известно, что наибольшую активность в процессах дегидрирования и гидрирования проявляют восстановленные фазы палладия [96, 124, 125]. Окисление палладия в составе навески катализатора (например, за счет кислорода, адсорбированного в порах носителя) может приводить к уменьшению скорости дегидрирования этанола (Рис. 32, процесс (1)) и гидрирования целевых интермедиатов реакции (Рис. 32, процессы (4) и (5)). В результате скорость конверсии этанола в бутанол-1 будет так же уменьшаться.

Если модель дезактивации за счет изменения электронного строения палладия верна, то должны наблюдаться отличия в РФЭ-спектрах основных электронов Pd 3d исходного и отработанного образца [95, 117]. Для записи этих спектров использован метод РФЭС. Данные приведены на рис. 38.

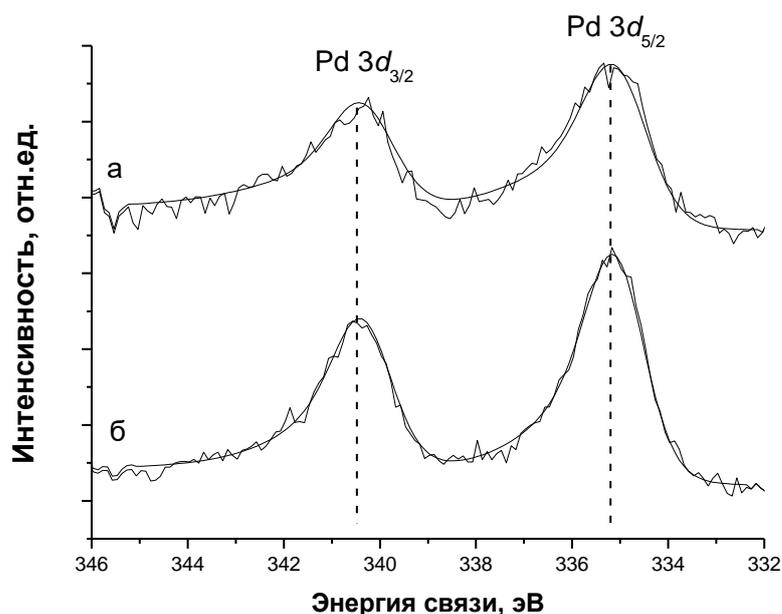


Рисунок 38. РФЭ-спектры Pd 3d исходного (а) и отработанного (б) 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Энергия связывания электронов Pd 3d_{5/2} в спектре исходного и отработанного катализатора равна 335.3±0.1 эВ (Рис. 38). Следовательно, можно сделать вывод о том, что рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ не реализуется в наших условиях тестирования.

Деактивация за счет спекания фаз Pd в 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Нагрев катализатора может приводить к агрегации нанесенных фаз палладия, что в свою очередь приводит к уменьшению активных центров Pd в объеме реактора [122, 123]. Если модель деактивации за счет укрупнения нанесенных фаз палладия в 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ верна, то должны наблюдаться отличия в гистограммах распределения частиц палладия и среднем размере частиц для исходного и отработанного образца. Для измерения этих параметров использован метод ПЭМ.

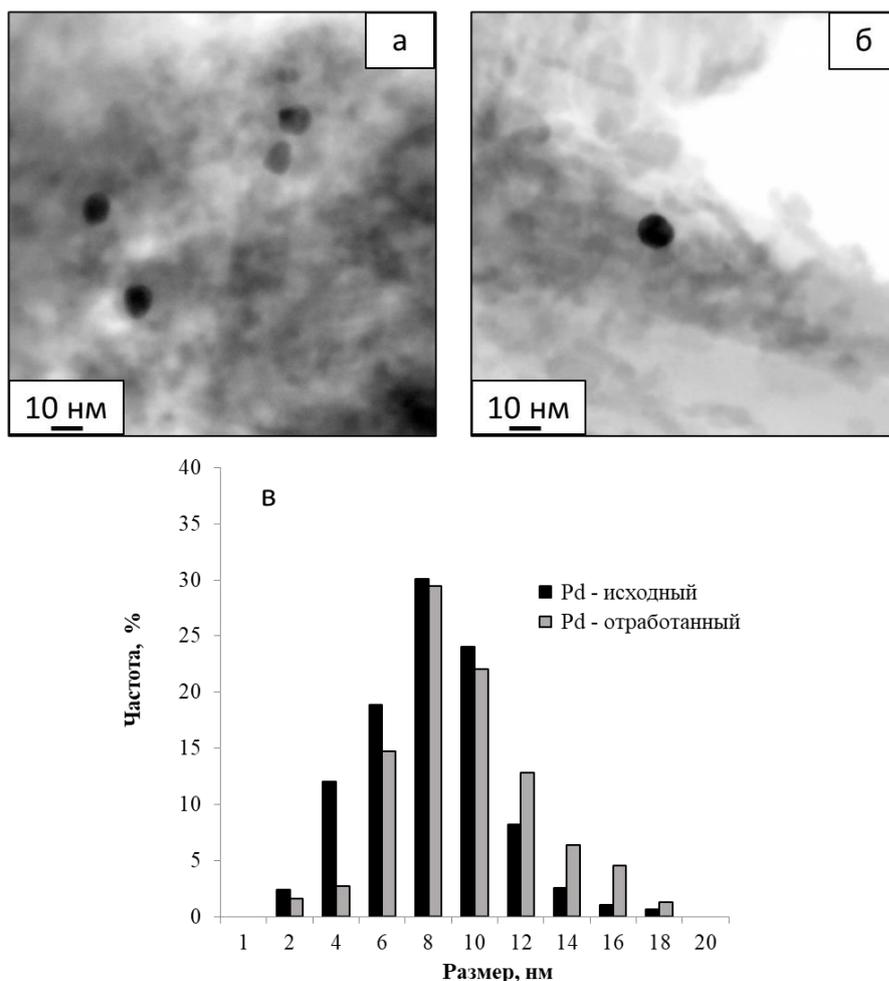


Рисунок 39. Микрофотографии ПЭМ исходного 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (а) и отработанного 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (б); гистограммы распределения частиц Pd по размерам в исходном и отработанном катализаторе (в)

Типичные микрофотографии частиц Pd и гистограммы распределения частиц по размерам приведены на рис. 39(а) - (в). Из рис. 39(в) видно, что средний размер частиц Pd в исходном и отработанном образце равен 9 ± 2 нм. Следовательно, рассматриваемая в настоящем разделе модель деактивации 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ не реализуется.

Химическая дезактивация 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Авторы работ [59, 86] отмечали низкую стабильность Ni-катализаторов конверсии этанола в бутанол-1. При этом в составе продуктов конверсии на Ni-катализаторах обнаружены предшественники кокса (CH₄ и CO). В результате авторы [59, 86] выдвинули гипотезу о дезактивации катализатора за счет сорбции кокса на фазах Ni. Аналогичную модель дезактивации следует проверить и в нашем случае, т.к. газовая фракция продуктов конверсии этанола на 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ содержала как CH₄, так и CO (Табл. 9) в количествах, сопоставимых с количеством палладия в навеске катализатора.

Известны следующие реакции образования кокса: CH₄ → C + 2H₂ и 2CO → CO₂ + C [2, 126]. Конверсия CH₄ в C протекает при 600 – 800 °С, что значительно выше температуры нашего теста (275 °С). Следовательно, этот канал образования кокса можно с высокой долей вероятности исключить из рассмотрения. В отличие от метана конверсия CO в C протекает уже при 245 °С [126], что делает CO наиболее вероятным предшественником кокса в нашем случае (Рис. 32, процесс (16)). Стоит также отметить, что даже при низкой скорости конверсии CO в C при 275 °С молекулы CO все равно следует рассматривать в качестве потенциального яда, который будет блокировать активные центры Pd за счет формирования прочных комплексов Pd–CO [127, 128].

В настоящей работе проверку модели дезактивации 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ за счет сорбции CO на активных центрах Pd проводили методом отравления. Суть проверочного эксперимента заключалась в следующем. В автоклав с этанолом и 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ добавляли 1 × 10⁻⁴ моль CO, что сопоставимо с общим количеством палладия в навеске 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. Далее проводили два цикла тестирования по 5 ч каждый. Оказалось, что уже в 1-м цикле выход продуктов на отравленном до реакции катализаторе в 16 раз ниже, чем при конверсии этанола с исходным Pd катализатором. Во 2-м цикле тестирования отравленный до реакции Pd катализатор полностью теряет свою активность.

* * *

Из данных раздела 3.4. следует, что 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ отравляется монооксидом углерода, который выделяется в ходе побочной реакции конверсии этанола в бутанол-1 (Рисунок 32, (15)). Механизм отравления – сорбция CO на центрах Pd⁰.

3.5. Оптимизация 0.1%(DP)Pd/Al₂O₃ катализатора

Результаты по оптимизации Pd/Al₂O₃ катализатора, а также структурные и кинетические данные полученных моно- и биметаллических систем в полной мере изложены в [104, 108, 129, 130, 131, 132, 133, 134] ⁶.

3.5.1. Промотирование Pd-компоненты металлом М (М = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn)

В разделе 3.4 установлено, что основной причиной дезактивации Pd/Al₂O₃ является блокировка активных центров Pd⁰ молекулами побочного продукта (СО). Для разработки устойчивых к сорбции СО катализаторов использовали лиганд-эффект в системах Pd–М (М = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn), подробно описанный Норсковым и Хаммером в [135]. Известно, что металлы М являются модификаторами электронной структуры Pd [135, 136] и смещают положение центра d-зоны Pd от уровня Ферми в ряду: Pd–Co (–3.2 эВ) < Pd–Fe (–3.1 эВ) < Pd–Ni (–2.8 эВ) < Pd–Cu (–2.5 эВ) < Pd–Zn (–2.45 эВ) < Pd–Ce (–2.3 эВ) < Pd (–1.8 эВ). В свою очередь смещение центра d-зоны Pd вниз от уровня Ферми приводит к снижению

⁶ При описании данного раздела диссертации использованы публикации, выполненные автором в соавторстве: Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., **Ezzhelenko D.I.**, Krotova I.N. Effect of promoter M (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) on the activity of Pd–M/Al₂O₃ catalysts of ethanol conversion into α -alcohols // *Kinetics and Catalysis* – 2020. – V. 61. – № 6. – P. 955-963 (вклад Эжжеленко Д.И. 50%); Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., **Ezzhelenko D.I.**, Shilina M.I. PdCu nanoalloy supported on alumina: A stable and selective catalyst for the conversion of bioethanol to linear α -alcohols // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 379. – P. 50-61 (вклад Эжжеленко Д.И. 60%); **Эжжеленко Д.И.** Влияние синтетических параметров на эффективность Pd–Cu/Al₂O₃ катализаторов в превращении этанола в бутанол-1 // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»*. – Москва, Россия. 2020 (вклад Эжжеленко Д.И. 90%); **Эжжеленко Д.И.**, Николаев С.А., Чистяков А.В., Чистякова П.А. Влияние метода синтеза биметаллических палладий-содержащих катализаторов на конверсию этанола в бутанол-1 // *Тезисы докладов X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии*. – Москва, Россия. 2020. – С.168 (вклад Эжжеленко Д.И. 80%); **Эжжеленко Д.И.**, Николаев С.А., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Цодиков М.В. Влияние модификации Al₂O₃ оксидами металлов Па группы на активность в конверсии этанола в целевой (бутанол-1) и побочный (эфиры) продукты // *Тезисы докладов XXXII Симпозиума Современная химическая физика*. – Туапсе, Россия. 2020. – С.182-183 (вклад Эжжеленко Д.И. 80%); **Эжжеленко Д.И.** Влияние промотирования носителя металлами Па группы на активность Pd–Cu/MO_x–Al₂O₃ (M=Mg, Ca, Sr и Ba) катализаторов превращения этанола в бутанол-1 // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»*. – Москва, Россия. 2021 (вклад Эжжеленко Д.И. 90%); **Эжжеленко Д.И.** Закономерности каталитического действия Pd–Cu/MO_x–Al₂O₃ (M=Mg, Ca, Sr и Ba) систем в превращении этанола в бутанол-1 // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»*. – Москва, Россия. 2022 (вклад Эжжеленко Д.И. 90%); Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., **Ezzhelenko D.I.** The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // *Journal of Catalysis* – 2019. – V. 369. – P. 501-517 (вклад Эжжеленко Д.И. 40%). Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад Эжжеленко указан в публикациях.

Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

энергии связывания CO с Pd. [135]. Из приведенных выше данных следует, что катализаторы Pd-M/Al₂O₃ должны обладать большей, чем Pd/Al₂O₃, устойчивостью к отравлению, а значит, их активность и стабильность в конверсии этанола в бутанол-1 должна быть выше.

Результаты по измерению активности приготовленных в настоящей работе катализаторов M(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (M = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn, v(M) = v(Pd)), 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ и 0.1%M(IM)/Al₂O₃ представлены в табл. 12. Из табл. 12 видно, что нанесенные промоторы M проявляют низкую активность в конверсии этанола [104], что позволяет корректно сравнивать активность моно- и биметаллических палладиевых катализаторов. В полном соответствии с ожиданиями модификация 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ добавками Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn приводит к росту выхода бутанола-1 (табл. 12).

Таблица 12. Активность M(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (M = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn, v(M) = v(Pd)), 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ и 0.1%M(IM)/Al₂O₃ в конверсии этанола в бутанол-1. Условия стандартного цикла: V(C₂H₅OH) = 30 мл; m(кат) = 5 г; T = 275 °C; τ = 5 ч. α – конверсия этанола; S – селективность образования бутанола-1; A – удельная активность по бутанолу-1.

Катализатор	Цикл	α, %	S, %	A × 10 ⁴ , моль × ч ⁻¹ × г ⁻¹
0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	24	65	27.1
0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	2	11.4	9.5	0.17
0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃ +CO *	1	12	8	0.16
0.1%Ce(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	32	64	42.8
0.1%Zn(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	59	53	65.3
0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	45.6	69.5	66.2
0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃ +CO *	1	41	73	62.5
0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	20	40.4	72	60.7
0.1%Ni(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	29	73	44.2
0.1%Fe(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	33	70	48.2
0.1%Co(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃	1	32	70	46.8
0.1%Co(IM)/0.1%Pd(DP)/Al ₂ O ₃ +CO *	1	31.4	69.3	45.4
0.1%M(IM)/Al ₂ O ₃	1	<5	<20	<2

*В автоклав с катализатором и этанолом добавляли 1 × 10⁻⁴ моль CO

Наибольшую активность в конверсии этанола в бутанол-1 продемонстрировал образец Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. В 1-м цикле его активность составила 66.2×10^{-4} моль \times ч⁻¹ \times г⁻¹, что примерно в 2 раза выше, чем у 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. В 20-и последовательных циклах тестирования активность Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ практически не меняется, что указывает на высокую стабильность работы катализатора (Табл. 12). Добавление избытка CO в смесь до начала реакции также не приводит к дезактивации катализатора (Табл. 12).

Как и Pd-Cu катализатор, образцы M(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (M = Ce, Fe, Ni, Co, Zn) не теряют активность и стабильность ни при добавлении в реактор CO, ни в повторных циклах тестирования (табл. 12). Однако, в отличие от наиболее эффективного Pd-Cu катализатора, эти системы характеризуются пониженной активностью по бутанолу-1, что, вероятно, обусловлено снижением сорбции и активации этанола на Pd в биметаллических фазах Pd-M.

Из данных раздела 3.5.1. следует, что оптимальным промотором палладиевой компоненты катализатора, который обеспечивает стабильную работу катализатора и высокий выход бутанола-1, является медь. Структурные особенности наиболее активного образца 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ рассмотрены в следующем разделе.

3.5.2. Структура промотированного 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Текстурные параметры (*S*, *D*, *V_s*, *V_m*) 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ соответствуют таковым для 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (Табл. 7). Дифрактограмма 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (не приведена) аналогична дифрактограмме 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (Рис. 25(б)) и содержит рефлексы от граней γ -Al₂O₃. Рефлексы от Pd и/или Cu и/или PdCu фаз не наблюдаются, что, вероятно, обусловлено высокой дисперсностью металлических частиц и/или относительно низким содержанием металлов в катализаторе [95]. Профиль ТПД-NH₃ для 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (не приведен) аналогичен профилю ТПД-NH₃ для 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (Рис. 26(б)). Кислотность биметаллического образца составляет 227 ± 10 мкмоль \times г⁻¹, что близко к таковой для монометаллического Pd катализатора. По данным СЭМ (не приведены) 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ катализатор имеет пористую структуру, сформированную глобулами размером 3-15 мкм.

Профили ТПВ-H₂ образца 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ и его монометаллических аналогов (0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ и 0.1%Cu(IM)/Al₂O₃) приведены на рис. 40. На профилях ТПВ-H₂ всех трех образцов присутствует широкий пик в области 400-500 °С, который обусловлен десорбцией воды, выделяющейся при нагреве с поверхности Al₂O₃. Так же на всех профилях присутствуют высокотемпературные пики в области 600 - 900 °С, которые

относятся к восстановлению примесей оксидов переходных металлов (Fe, Mn, Cr), содержащихся в исходном Al_2O_3 (ТУ 6-68-188-2004).

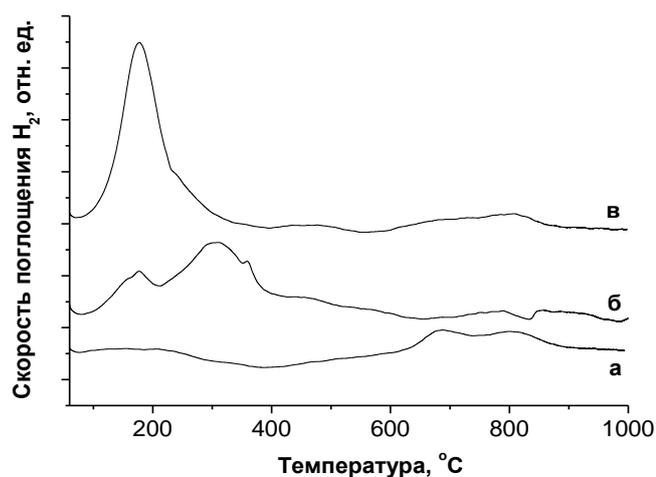


Рисунок 40. Профиль ТПВ- H_2 невосстановленных образцов $0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $0.1\% \text{Cu}(\text{IM})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) и $0.1\% \text{Cu}(\text{IM})/0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в)

На профиле ТПВ- H_2 $0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Рис.40(а)) пика восстановления Pd^{2+} в характерной области $30\text{-}50^\circ\text{C}$ не наблюдается [117]. Отсутствие пика обусловлено аппаратным несовершенством прибора USGA-101. В силу специфики прибора ТПВ- H_2 измерения могли проводиться в интервале температур от 70 до 1000°C , что существенно выше температуры восстановления оксида палладия [137].

На профиле ТПВ- H_2 $0.1\% \text{Cu}(\text{IM})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Рис.40(б)) присутствует низкоинтенсивный и высокоинтенсивный пик в области $180\text{-}200^\circ\text{C}$ и $200\text{-}400^\circ\text{C}$, соответственно. В литературе можно встретить несколько интерпретаций такого типа профиля ТПВ- H_2 медных катализаторов. Первая подразумевает наличие в катализаторе нано- и ультрадисперсных частиц оксидов меди, которые восстанавливаются при $\approx 200^\circ\text{C}$ и $\approx 300^\circ\text{C}$. Средний размер частиц в $0.1\% \text{Cu}(\text{IM})/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 4 ± 1 нм [108], поэтому первая интерпретация малоприменима для описания структуры $0.1\% \text{Cu}(\text{IM})/\text{Al}_2\text{O}_3$. Вторая интерпретация подразумевает наличие в катализаторе оксида CuO , а пики в профиле ТПВ- H_2 формируются в ходе реакций: $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ ($\approx 200^\circ\text{C}$); $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ ($\approx 300^\circ\text{C}$) [137, 138]. Так же существует интерпретация профилей ТПВ- H_2 медных катализаторов, которая предполагает восстановление сначала поверхностных атомов ($180\text{-}200^\circ\text{C}$), а затем объемных ($200\text{-}400^\circ\text{C}$) атомов частиц CuO . Две последние интерпретации могут быть использованы для описания механизмов восстановления оксидов меди $0.1\% \text{Cu}(\text{IM})/\text{Al}_2\text{O}_3$.

На профиле ТПВ- H_2 $0.1\% \text{Cu}(\text{IM})/0.1\% \text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Рис. 40(в)) присутствует высокоинтенсивный пик в области $180\text{-}300^\circ\text{C}$, который относится к восстановлению

оксидов меди (Рис. 40 (б)). Из рис. 40(б) и 40(в) видно, что в биметаллическом катализаторе оксиды меди восстанавливаются при более низкой температуре, чем их аналоги в составе монометаллического медного катализатора. Одним из объяснений такого результата может быть формирование PdCu структур [139, 140] в которых водород диссоциирует на поверхности палладия, а полученные атомы H с легкостью восстанавливают расположенные вблизи палладия оксиды меди. Если наше предположение верно, то в составе 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ должны присутствовать биметаллические структуры. Для проверки этой гипотезы были проведены исследования катализатора 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ методом ПЭМ-ЭДА. Результаты приведены ниже.

Микрофотография ПЭМ 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ и карты распределения Al, Pd и Cu по поверхности образца приведены на рис. 41. По данным ПЭМ-ЭДА (Рис. 41), видно наличие трех типов частиц: индивидуальные частицы Pd, индивидуальные частицы Cu и биметаллические частицы PdCu. Полученное в ходе статистической обработки данных по 300 частицам, относительное содержание моно- и биметаллических частиц составило 27 и 73 % соответственно. Наличие в составе 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ высокой концентрации PdCu частиц согласуется с результатами проведенного ранее исследования образца методом ТПВ-H₂ (Рис. 40).

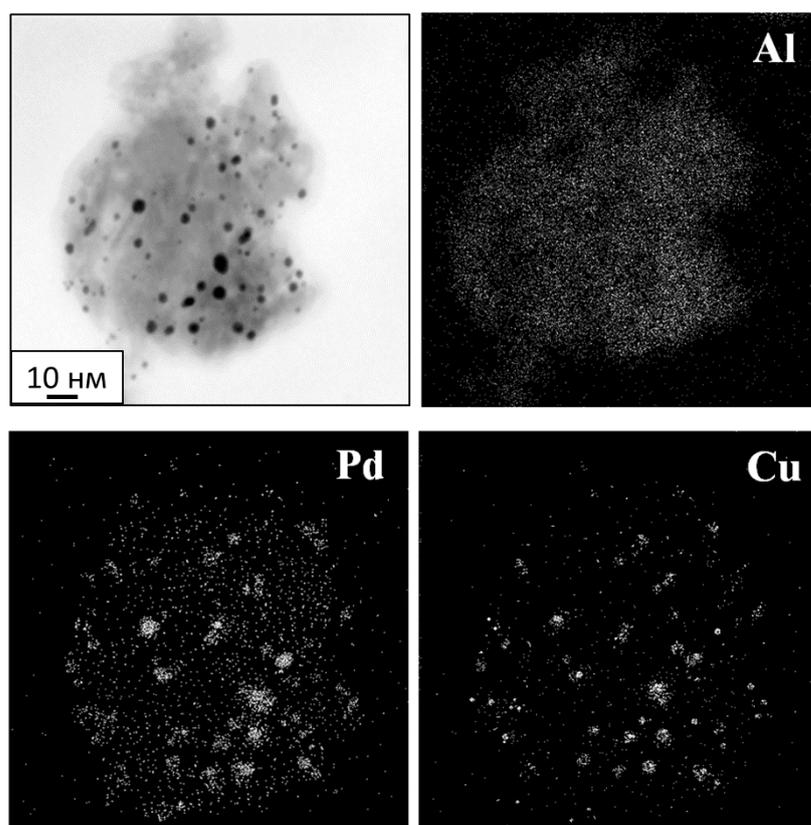


Рисунок 41. Микрофотография ПЭМ 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ и полученные с помощью ЭДА карты распределения Al, Pd и Cu по поверхности образца

Микрофотография ПЭМ-ВР 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ приведена на рис. 42.

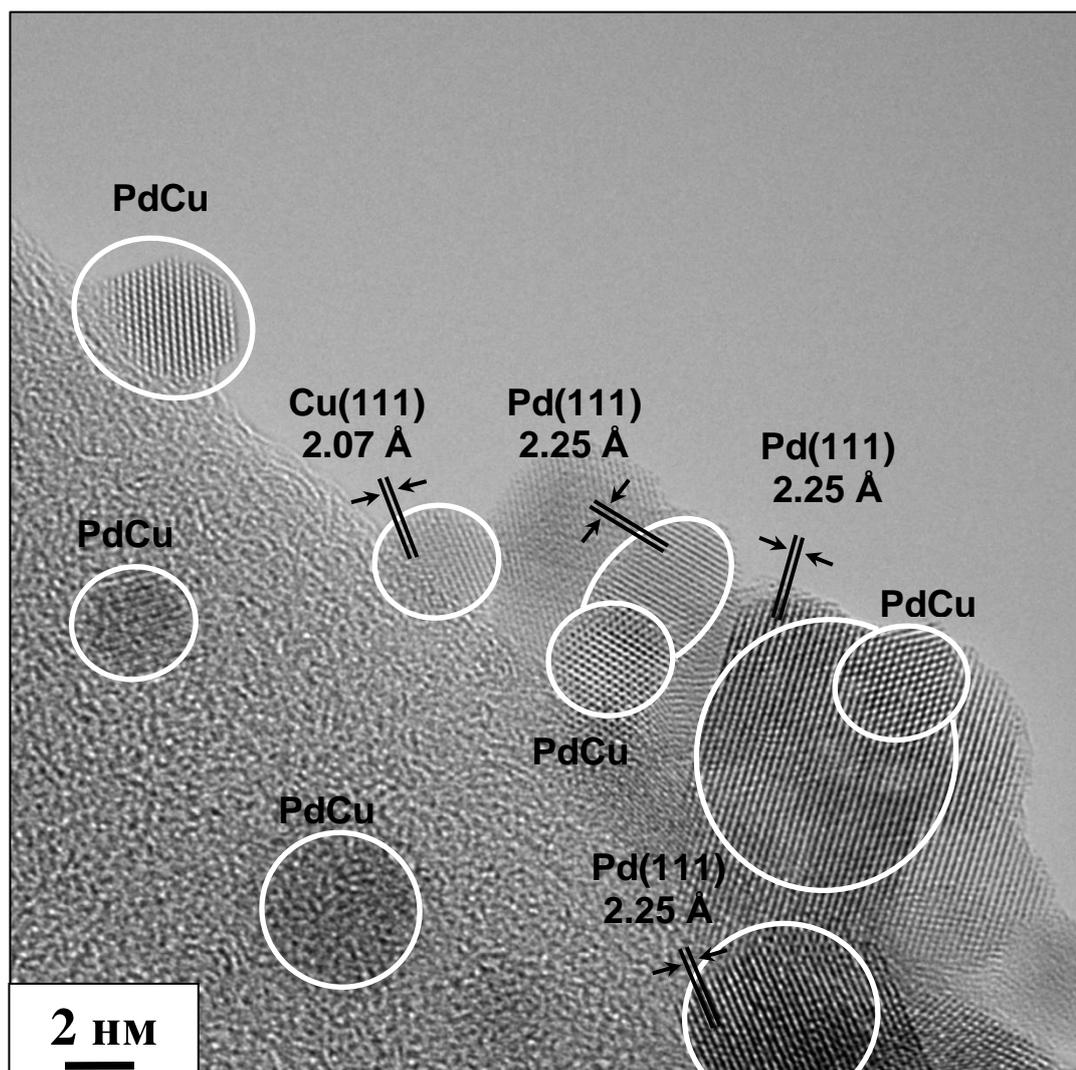


Рисунок 42. Микрофотография ПЭМ-ВР образца 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Из рис. 42 видно, что на поверхности Al₂O₃ присутствуют частицы Cu со средним размером 3 ± 1 нм, что близко к среднему размеру частиц в известном 0.1%Cu(IM)/Al₂O₃ [108]. Поверхность частиц меди представлена гранью с межплоскостным расстоянием 2.07 Å. Это значение близко к таковому для грани Cu(111) металлической меди (JCPDS 04-0836). Рассчитанная из рис. 42 постоянная решетки **a** составляет 3.56 Å, что близко к постоянной ГЦК решетки Cu⁰ (3.61 Å). Размер и структура отдельной Pd частицы схожи с размером и структурой монометаллического аналога (Рис. 28(б)). Поверхность частицы Pd с межплоскостным расстоянием 2.25 Å соответствует грани Pd(111) металлического палладия (JCPDS 65-6174). Рассчитанная из рис. 42 постоянная решетки **a** составляет 3.88 Å (**a** ГЦК Pd⁰ = 3.89 Å). Индивидуальные частицы Pd имеют средний размер 9 ± 2 нм.

Микрофотография ПЭМ-ВР одиночной PdCu частицы представлена на Рис. 43(а).

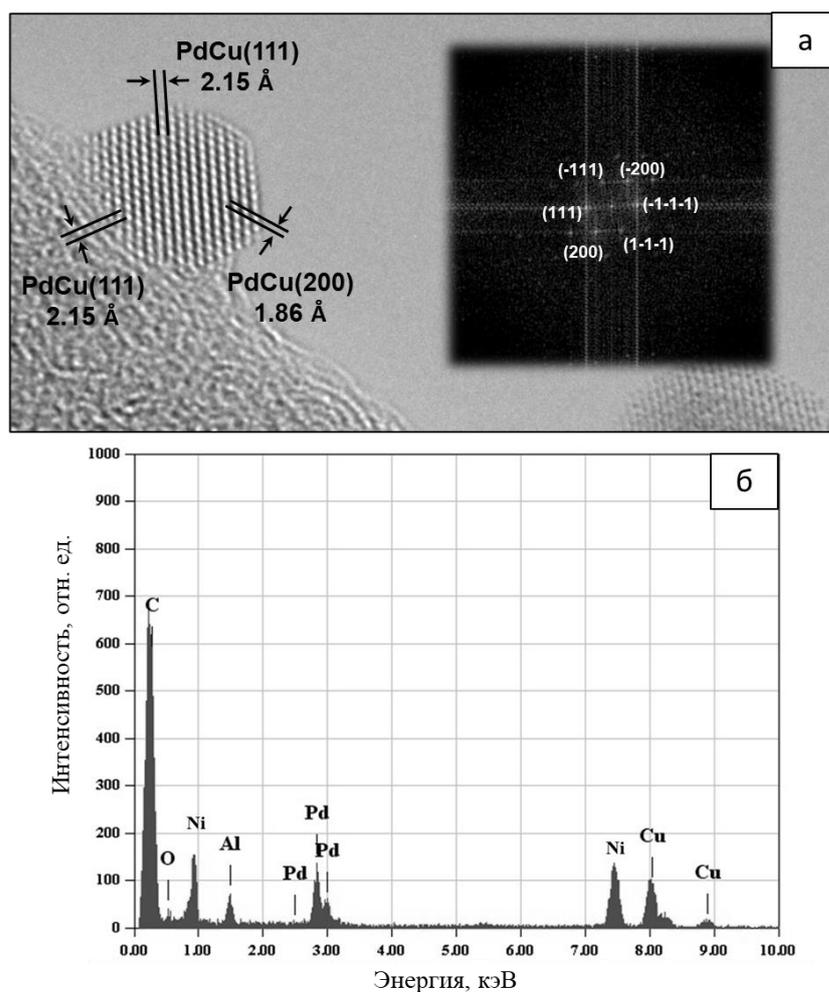


Рисунок 43. Микрофотография ПЭМ-ВР PdCu частицы в 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. с паттерном дифракции электронов (а); спектр ЭДА PdCu частицы (б)

Из паттерна дифракции электронов с поверхности частиц видно, что структура фазы PdCu близка к ГЦК. Рассчитанные из рис. 43 межплоскостные расстояния для граней (200) и (111) составляют 1.86 и 2.15 Å, соответственно. Рассчитанная постоянная решетки **a** ГЦК составляет 3.72 Å. Полученное из рис. 43 значение **a** находится между значениями постоянной решетки для чистых металлов (**a** Pd = 3.89 Å, **a** Cu = 3.56 Å), что указывает на возможность образования сплава [95]. Состав предполагаемого сплава может быть рассчитан с помощью правила Вегарда $a(\text{CuPd}) = (1-x) \times a(\text{Cu}) + x \times a(\text{Pd})$, где **a** – постоянная решетки, а *x* – мольная доля металла в сплаве. Согласно расчетам, содержание Pd и Cu составляет 41 и 59 % соответственно. Эти значения согласуются с данными ЭДА, полученными для частицы PdCu (Рис. 43 (б)). Согласно спектру ЭДА, массовое отношение Pd к Cu составляет 50:50 (мольное отношение Pd к Cu равно 38:62).

Гистограмма распределения PdCu частиц по размеру приведена на рис. 44.

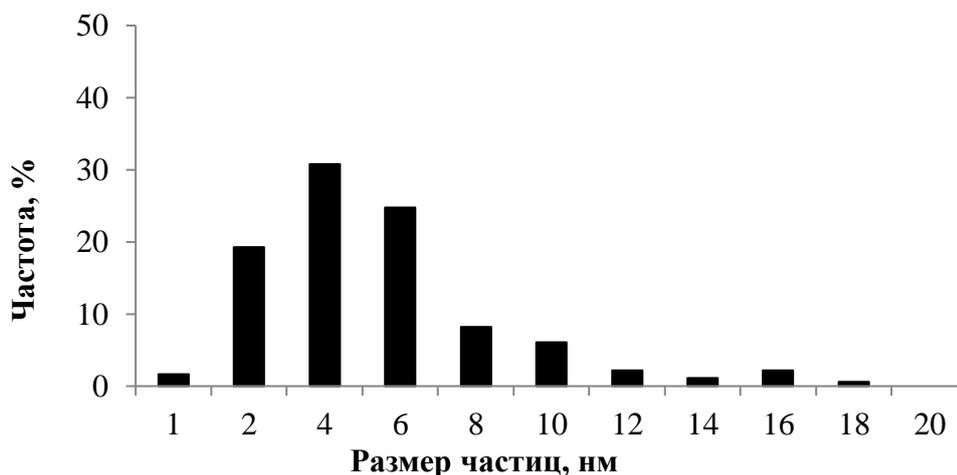


Рисунок 44. Гистограмма распределения PdCu частиц по размеру для 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Из рис. 44 видно, что гистограмма мономодальная. Размеры детектируемых частиц варьируются от 1 до 18 нм. Средний размер частиц равен 4 ± 2 нм. Из рис. 44 и 29 видно, что средний размер PdCu частиц в 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ примерно в два раза меньше, чем средний размер частиц Pd в 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. Причины наблюдаемого эффекта можно объяснить с учетом физико-химических процессов, которые протекают при формировании катализаторов. Первым этапом синтеза 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ является пропитка предшественника Pd/Al₂O₃* раствором Cu(NO₃)₂. В результате пропитки происходит адсорбция молекул Cu(NO₃)₂ на поверхность сформированных в Pd/Al₂O₃* зародышей частиц PdO размером 1-3 нм. Дальнейшее прокалывание приводит к разложению Cu(NO₃)₂ до 1-3 нм частиц CuO, часть из которых остается на поверхности PdO, а часть мигрирует на границу раздела между частицами PdO и Al₂O₃. При контакте малых частиц CuO с носителем протекает реакция $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuAl}_2\text{O}_4$ [141], которая приводит к формированию химической связи CuO_x...Al₂O₃ и обуславливает высокую устойчивость нанесенных частиц меди к агрегации, а так же препятствует спеканию частиц PdO. В ходе восстановления катализатора при 200 °С малые частицы PdO и CuO формируют сплав Pd⁰Cu⁰. При этом связь CuO_x...Al₂O₃ сохраняется, поэтому входящие в состав биметаллического катализатора PdCu частицы практически не увеличиваются в размере. В случае отсутствия стабилизации зародышей наночастиц нанесенные частицы PdO восстанавливаются до частиц Pd, которые быстро агрегируют до относительно крупных частиц. Последнее мы и наблюдаем при синтезе образца 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃.

ИК-спектры ДО адсорбированного на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ СО при 22 °С и равновесном давлении СО от 0.001 до 0.5 кПа представлены на рис. 45.

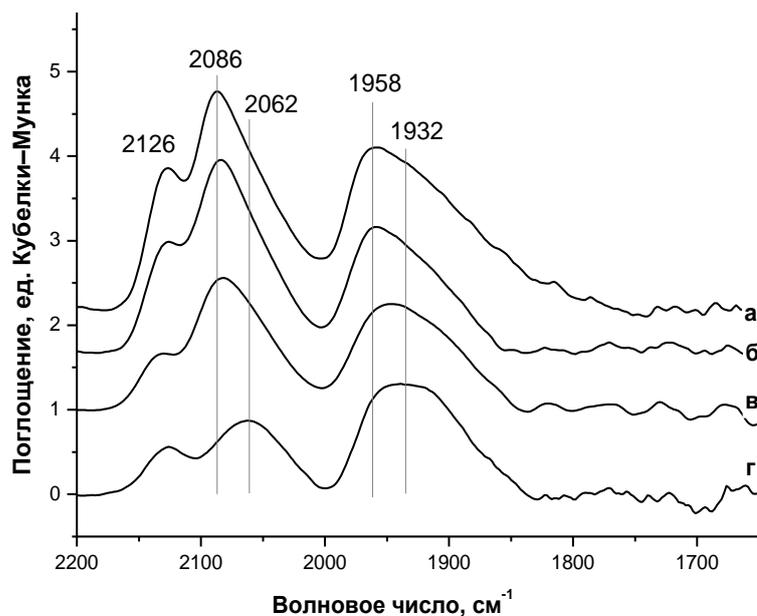


Рисунок 45. ИК-спектры ДО адсорбированного на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ СО при 22 °С и равновесном давлении СО 0.5 кПа (а), 0.3 кПа (б) и 0.1 кПа (в) и после термической дегазации до давления 0.001 кПа (г)

При высоком давлении СО в спектре 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ наблюдаются три полосы при 2126, 2086 и 1958 см⁻¹ (Рис. 45(а)). Эти полосы относятся к линейной связи ($\nu = 2126\text{--}2129\text{ см}^{-1}$) карбониллов Cu⁰-СО, линейной ($\nu = 2050\text{--}2100\text{ см}^{-1}$) и мостиковой связям ($\nu = 1800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) карбониллов Pd⁰-СО [112, 113, 116]. Следовательно, есть основания полагать, что поверхность нанесенных частиц состоит из атомов Cu⁰ и Pd⁰. Уменьшение покрытия СО приводит к уменьшению интегральной интенсивности полос, соответствующих карбонилам палладия и меди (Рис. 45(а)-(г)). Также наблюдается смещение полос Pd⁰-СО в красную область на 19–38 см⁻¹ (Рис. 45(а)-(г)). Аналогичные эффекты зафиксированы ранее при анализе монометаллического образца 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (Рис. 30). Причины их проявления описаны в разделе 3.2.

В сравнении с 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ на поверхности 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ образуется меньшее количество карбониллов палладия (см. интенсивности полос при 2050–2100 см⁻¹ и 1800–2000 см⁻¹ и одинаковых давлениях, Рис. 30(а) и 45(а)). Этот эффект обусловлен смещением центра d-зоны Pd от уровня Ферми и, как следствие, снижением энергии связывания СО с Pd (см. раздел 3.5.1).

Электронное состояние металлов восстановленного 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ катализатора изучено с помощью РФЭС (Рис. 46(а) и (б)).

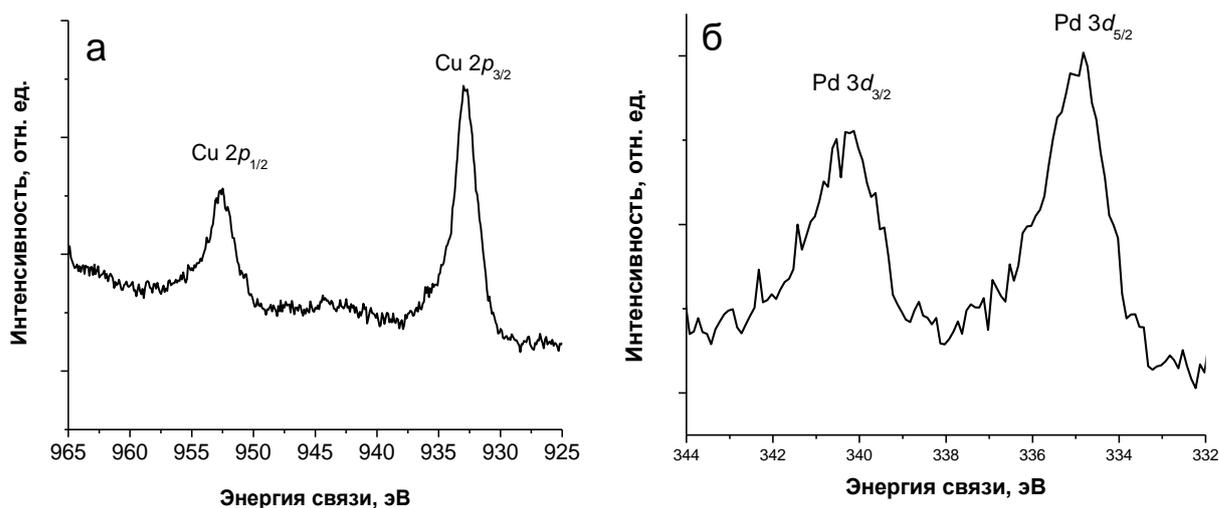


Рисунок 46. РФЭ-спектры Cu 2p (а) и Pd 3d (б) в 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

В РФЭ-спектре меди присутствует пик Cu 2p_{3/2} с энергией связи электронов 932.8±0.1 эВ (Рис. 46 (а)), что указывает на присутствие в образце соединений ноль-валентной меди [142]. Отсутствие в спектре меди “shake-up” сателлита в области 944 эВ указывает на отсутствие в образце соединений меди (+2). В РФЭ-спектре палладия присутствует пик Pd 3d_{5/2} с энергией связи электронов 334.9±0.1 эВ (Рис. 46(б)), который указывает на присутствие в образце соединений ноль-валентного палладия [95, 117].

В сравнении с 0.1%Cu(IM)/Al₂O₃ [108] и 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (Рис. 31) в спектре 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ наблюдается сдвиг пика Pd 3d_{5/2} в сторону меньших энергий (-0.3 эВ) и сдвиг пика Cu 2p_{3/2} (0.2 эВ) в сторону больших энергий. Наблюдаемые сдвиги указывают на формирование контакта между металлами с последующим переносом заряда от менее электроотрицательной Cu (1.9) к более электроотрицательному Pd (2.2) [143]. Полученные с помощью РФЭС данные о степени окисления металлов в 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ согласуются с рассмотренными в настоящем разделе данными ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО и ПЭМ.

Из проведенных в разделе 3.5.2. исследований можно сделать вывод о том, что введение в состав 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ добавок меди не приводит к изменению кислотности или пористой структуры 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. Биметаллический катализатор состоит из осажженных на поверхность носителя 3-нм частиц Cu⁰, 9-нм частиц Pd⁰ и 4-нм биметаллических частиц Pd⁰Cu⁰. Доля биметаллических частиц составляет 73% от всех частиц. Биметаллические частицы представляют собой сплав с ГЦК структурой и мольным отношением Pd к Cu = 40:60.

3.5.3. Кинетика и катализ на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

Качественный состав продуктов, которые образуются в ходе конверсии этанола на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, идентичен составу продуктов, который образуется на 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (Табл. 8 и 9). Следовательно, конверсия этанола на биметаллическом и монометаллическом образцах протекает по единому механизму (I) (Схема 1).

Кинетические кривые расхода этанола и накопления основных продуктов на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ представлены на рис. 47.

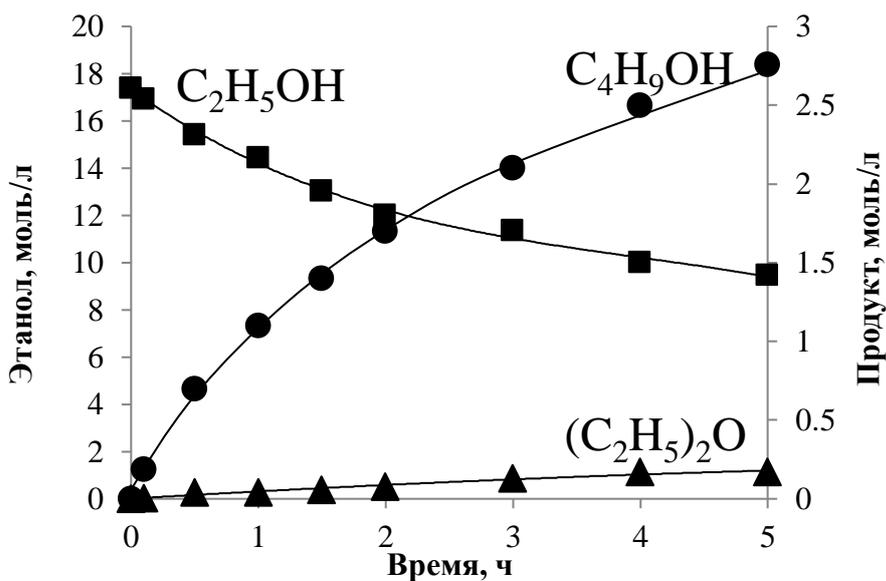


Рисунок 47. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. Условия реакции: V этанола = 30 мл; m (кат) = 5 г; T = 275 °C

Из Рис. 47 видно, что основные образующиеся на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ продукты – это бутанол-1 и этоксиэтан. В интервале от 0 до 2 ч начальные скорости образования продуктов на биметаллическом образце равны: бутанол-1 (0.9 моль·л⁻¹·ч⁻¹); этоксиэтан (0.04 моль·л⁻¹·ч⁻¹). Начальная скорость образования бутанола-1 на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ сопоставима с таковой для 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (0.7 моль·л⁻¹·ч⁻¹), что обусловлено наличием в образцах одинакового числа наиболее активных центров Pd⁰-Al₂O₃. В то же время, начальная скорость образования этоксиэтана на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ в два раза ниже таковой для 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (0.08 моль·л⁻¹·ч⁻¹, Рис. 34), что можно объяснить снижением активных центров Al₂O₃ за счет формирования на поверхности носителя малоактивных частиц Cu (см. раздел 3.5.2.).

С ростом конверсии этанола скорость образования бутанола-1 на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ несколько снижается. Оценка скорости образования

бутанола-1 в интервале от 3 до 5 ч дает величину $0.46 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, что в 2 раза меньше начальной скорости образования бутанола-1, но на 2 порядка больше, чем на $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ за тот же временной интервал ($0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, Рис. 34). Скорость накопления этоксиэтана на $0.1\% \text{Cu(IM)}/0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ изменяется незначительно.

* * *

Из данных разделов 3.5.1.-3.5.3. следует, что оптимальным промотором Pd компоненты катализатора, который обеспечивает стабильную работу катализатора и высокий выход бутанола-1, является медь. Биметаллический $0.1\% \text{Cu(IM)}/0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ катализатор состоит из осажденных на носителе 3-нм частиц Cu^0 , 9-нм частиц Pd^0 и 4-нм частиц Pd^0Cu^0 . Доля биметаллических частиц составляет 73% от всех частиц. Биметаллические частицы представляют собой сплав с ГЦК структурой и отношением $\text{Pd}:\text{Cu} = 40:60$.

При $275 \text{ }^\circ\text{C}$ основными продуктами конверсии этанола на PdCu катализаторе являются бутанол-1 и этоксиэтан. Модификация $0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ медью не приводит к изменению механизмов конверсии этанола в бутанол-1 и/или этоксиэтан. На $0.1\% \text{Cu(IM)}/0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ вероятный механизм образования из этанола бутанола-1 – это механизм (I). Начальная скорость образования бутанола-1 и этоксиэтана на $0.1\% \text{Cu(IM)}/0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ равна 0.9 и 0.04 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, соответственно. Наличие в катализаторе интерфейсов $\text{Pd}^0\text{Cu}^0\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к стабильной работе катализатора $0.1\% \text{Cu(IM)}/0.1\% \text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ без потери активности в синтезе бутанола-1 в длительных экспериментах.

3.5.4. Оптимизация условий синтеза Pd-Cu/Al₂O₃ катализатора

Влияние T восстановления на состав и активность PdCu частиц

На примере модельного 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ исследовано влияние температуры восстановления предшественника катализатора на состав нанесенных PdCu частиц и их активность в конверсии этанола в бутанол-1 (Рис. 48).

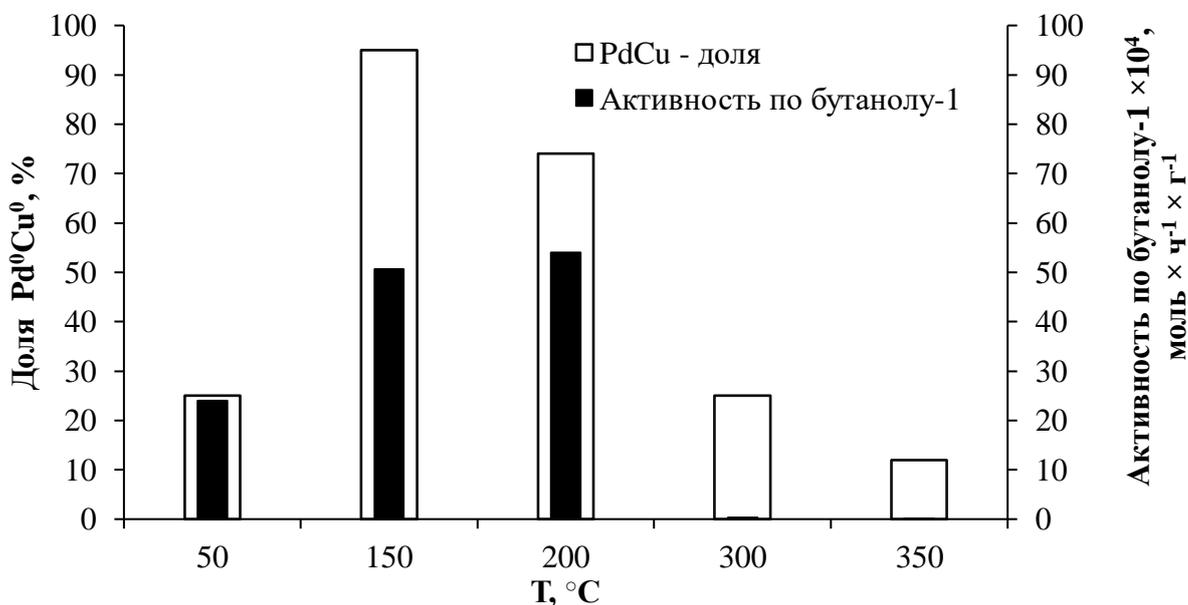


Рисунок 48. Активность по бутанолу-1 ($\times 10^4$, моль \times ч⁻¹ \times г⁻¹) и доля (%) Pd⁰Cu⁰ частиц в 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ катализаторе как функция от температуры восстановления предшественника катализатора. Условия тестирования: V(C₂H₅OH) = 30 мл; m(кат) = 5 г; T = 275 °C; τ = 5 ч

Из рис. 48 видно, что зависимость активности PdCu катализатора от температуры восстановления его предшественника носит экстремальный характер. Природа наблюдаемой зависимости выявлена с помощью ПЭМ-ЭДА. Оказалось, что при 50 °C доля высокоактивных Pd⁰Cu⁰ частиц в готовом PdCu катализаторе составляет 25%, а остальные 75% биметаллических частиц из-за неполного восстановления прекурсоров Pd и Cu имеют малоактивный состав (PdO)_n-(CuO_x)_m (Рис. 49 (a)). В результате образец 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃-50 проявляет низкую активность (Рис. 48). При 150 - 200 °C наблюдается полное восстановление оксидов MO_x в составе биметаллических частиц. При таких температурах 70 - 90% биметаллических частиц в готовом PdCu катализаторе имеют высокоактивный состав Pd⁰Cu⁰ и регулярное строение с чередованием атомов Pd и Cu (Рис. 49(б)). В результате активность катализаторов 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃-150 и 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃-200 максимальная (Рис. 48).

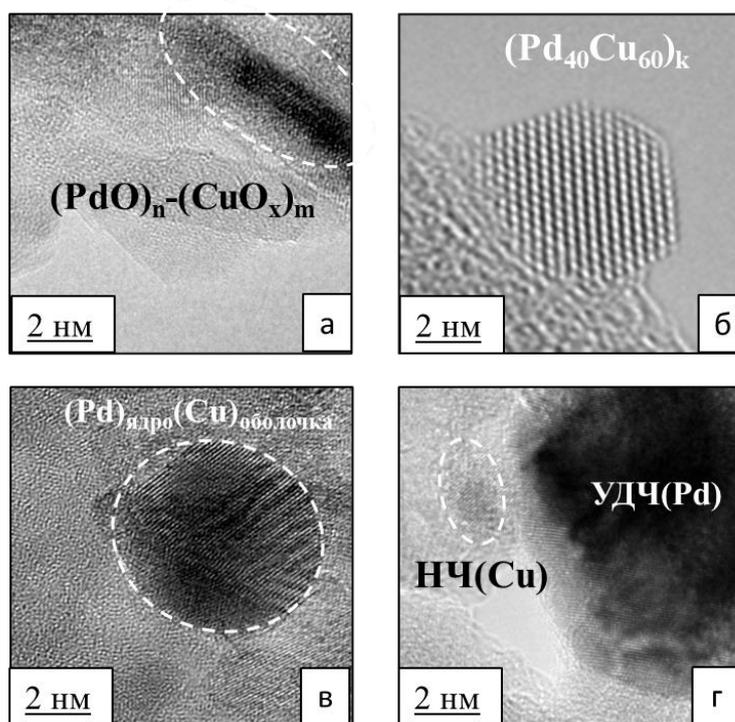


Рисунок 49. Микрофотографии ПЭМ 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ катализатора, восстановленного при 50 °С (а), 200 °С (б), 300 °С (в) и 350 °С (г)

При повышении температуры восстановления до 300 °С атомы меди начинают выходить из объема частиц сплава Pd⁰Cu⁰, образуя при этом малоактивные структуры Pd_(ядро)Cu_(оболочка) (Рис. 49 (в)). В результате активность PdCu катализатора резко уменьшается (Рис. 48). При восстановлении предшественника катализатора свыше 350 °С происходит полная сегрегация частиц сплава (Рис. 49 (г)) с образованием быстро дезактивируемых частиц Pd и малоактивных частиц Cu (Табл. 12). В результате процесс синтеза из этанола бутанола-1 практически останавливается (Рис. 48). Таким образом, для формирования в катализаторе максимальной плотности наиболее активных Pd⁰Cu⁰ частиц необходимо использовать оптимальную температуру в области 150-200 °С. В настоящей диссертации при восстановлении катализаторов использована температура 200 °С.

Влияние способа нанесения PdCu частиц на активность катализаторов

Для исследования влияния метода формирования нанесенных PdCu частиц на их активность в образовании бутанола-1 с использованием различных прекурсоров Pd и Cu и методов нанесения металлов получены пять оригинальных образцов (см. раздел 2.1.-2.2.). Активность образцов представлена на рис. 50 вместе с измеренной в разделе 3.5.1. активностью эталонного катализатора 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃.

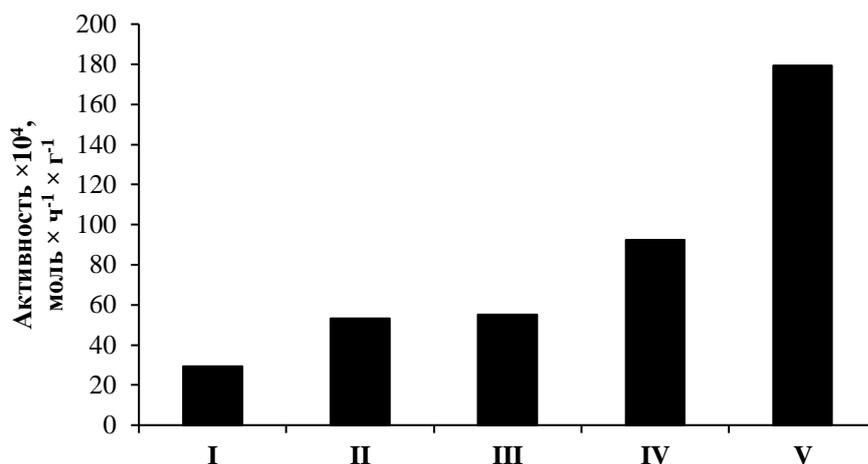


Рисунок 50. Активность по бутанолу-1 биметаллических катализаторов: (I) 0.08%Pd-0.04%Cu/Al₂O₃-LED, (II) 0.4%Pd-0.2%Cu/Al₂O₃-bim; (III) 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃; (IV) 0.2%Cu/0.3%Pd/Al₂O₃-ac; (V) 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃. Условия тестирования: V(C₂H₅OH) = 30 мл; m(кат) = 5 г; T = 275 °C; τ = 5 ч

Катализатор 0.08%Pd-0.04%Cu/Al₂O₃-LED, полученный осаждением на внешнюю поверхность гранул PdCu частиц методом лазерной электродисперсией металлов, проявил меньшую активность чем эталонный 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, в котором PdCu частицы были сформированы в порах из нитратов металлов с использованием методов пропитки и осаждения (Рис. 50 (I) и (III)). Вероятной причиной низкой активности 0.08%Pd-0.04%Cu/Al₂O₃-LED является распределение частиц исключительно на внешней поверхности гранул Al₂O₃, что приводит к быстрому удалению активной фазы PdCu в ходе перемешивания в реакторе. Образец 0.4%Pd-0.2%Cu/Al₂O₃-bim, в котором PdCu фазы были сформированы в порах носителя методом пропитки из раствора гетероатомного ацетатного комплекса Pd-Cu в метаноле, так же показал меньшую активность по бутанолу-1, чем реперный катализатор (Рис. 50 (II) и (III)). Более низкая активность 0.4%Pd-0.2%Cu/Al₂O₃-bim, по-видимому, обусловлена сорбцией на поверхности образца продуктов разложения ацетатного комплекса и органического растворителя. Образец 0.2%Cu/0.3%Pd/Al₂O₃-ac, полученный пропиткой Al₂O₃ раствором ацетилацетонатов Pd и Cu в хороформе, продемонстрировал несколько более высокую активность по бутанолу-1, чем эталонный (Рис. 50 (IV) и (III)). В случае 0.2%Cu/0.3%Pd/Al₂O₃-ac на активность влияют два фактора: увеличение содержания металлов в образце благоприятствует росту активности, в то время как сорбция на поверхности PdCu частиц продуктов разложения органических прокуроров приводит к снижению активности катализатора.

Наибольшую активность среди всех испытанных образцов показал образец 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃, в котором PdCu частицы были сформированы в порах носителя методом пропитки носителя из водных растворов нитратов Pd и Cu. Активность 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ оказалась примерно в 3 раз выше, чем у эталонного 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (Рис. 50 (V) и (III)). Более высокая активность 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃, вероятно, обусловлена низкой сорбцией продуктов разложения прекурсоров металлов на PdCu фазах и отсутствием модификации поверхности носителя раствором щелочи, который использовался при синтезе 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (см. раздел 2.2.).

Влияние отношения Pd:Cu на активность катализаторов

Зависимость активности по бутанолу-1 от мольного соотношения Pd:Cu в биметаллических катализаторах показана на рис. 51.

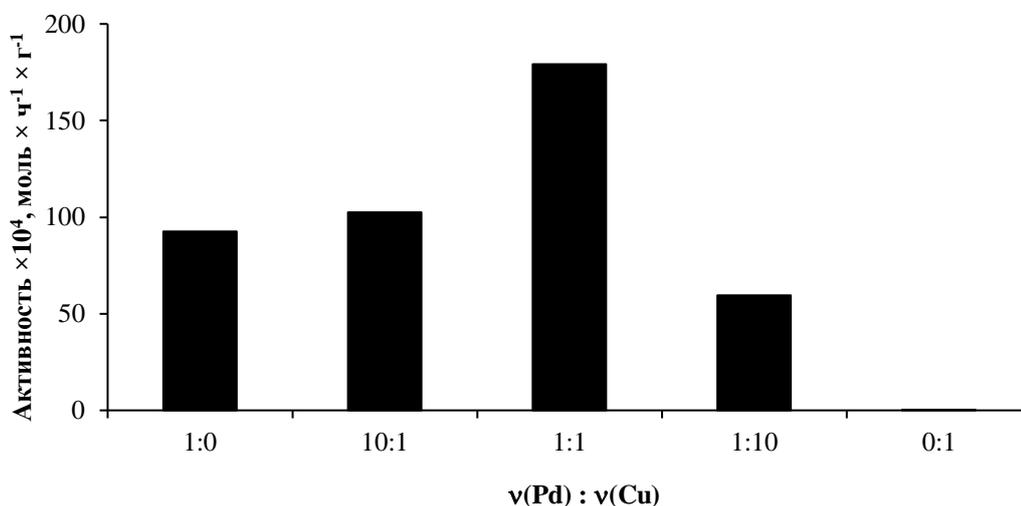


Рисунок 51. Активность по бутанолу-1 катализаторов с различным мольным отношением Pd:Cu. Содержание Pd = 0.3 вес. %. Условия тестирования: V(C₂H₅OH) = 30 мл; m(кат) = 5 г; T = 275 °C; τ = 5 ч

Из рис. 51 видно, что зависимость активности по бутанолу-1 от мольного отношения Pd:Cu в катализаторе имеет экстремальный характер. Активность катализатора с соотношением Pd:Cu=10:1 немного выше, чем у монометаллического палладиевого аналога (Pd:Cu=1:0). Незначительный прирост в активности связан с формированием на его поверхности небольшого количества биметаллических PdCu частиц.

Катализатор с соотношением Pd:Cu=1:1 показывает наибольшую активность, что связано с формированием на его поверхности большого числа активных частиц PdCu и, как следствие, активных центров реакции Pd⁰-Al₂O₃. В PdCu образце с повышенным

содержанием меди (Pd:Cu=1:10) происходит частичная блокировка поверхности биметаллических частиц примесными частицами малоактивной меди (Табл. 12), что приводит к резкому снижению скорости образования бутанола-1. Из полученных данных следует, что оптимальное мольное отношение металлов в PdCu катализаторе равно 1:1.

Влияние содержания Pd и Cu на активность катализаторов

Зависимость активности по бутанолу-1 как функции от весового содержания металлов в биметаллических катализаторах показана на рис.52.

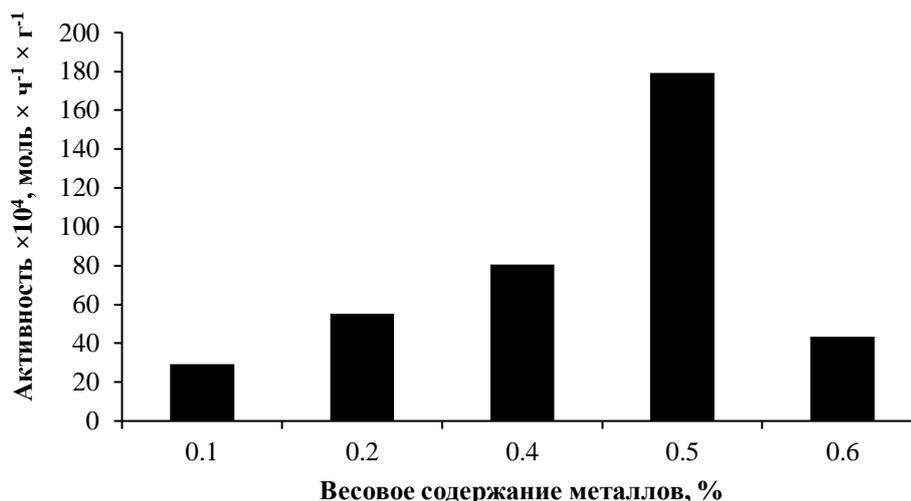


Рисунок 52. Активность по бутанолу-1 биметаллических катализаторов с различным весовым содержанием металлов. Отношение $\nu(\text{Pd}):\nu(\text{Cu}) = 1:1$. Условия тестирования: $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 30$ мл; $m(\text{кат}) = 5$ г; $T = 275$ °C; $\tau = 5$ ч

Из рис. 52 видно, что с увеличением суммарного содержания металлов от 0.1 до 0.5 вес % активность катализатора возрастает примерно в 5 раз. Наблюдаемый результат обусловлен тривиальным увеличением числа активных центров $\text{Pd}^0\text{-Al}_2\text{O}_3$ в катализаторе. Дальнейшее увеличение содержания металлов (свыше 0.6 вес.%) ведет к снижению активности катализатора, что вероятнее всего связано с блокировкой активных центров Al_2O_3 большим числом металл-содержащих частиц и/или спеканием НЧ металлов в малоактивные агломераты. Из представленных данных следует, что оптимальным содержанием металлов, обеспечивающим высокий выход бутанола-1, является 0.5 вес.%.

Влияние порядка нанесения металлов на активность катализаторов

Зависимость активности по бутанолу-1 катализаторов от порядка нанесения металлов показана на рис. 53.

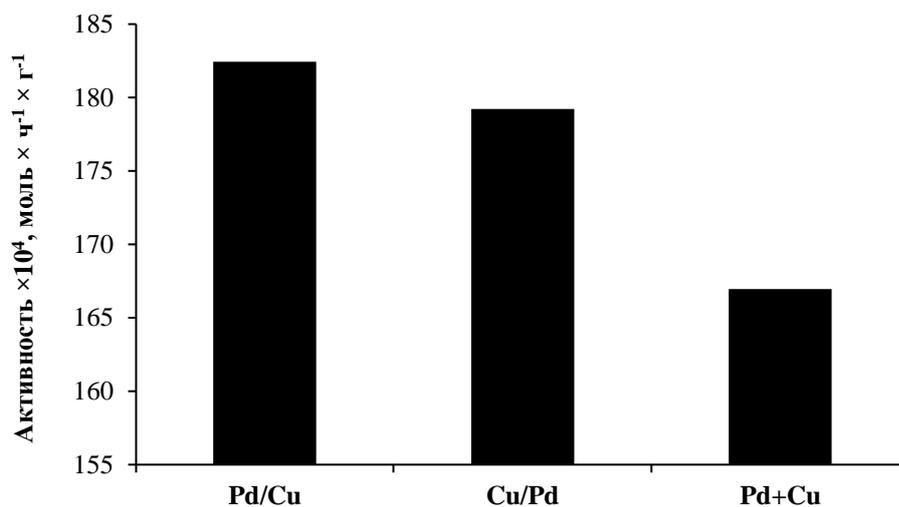


Рисунок 53. Активность по бутанолу-1 0.3%Pd(IM)/0.2%Cu(IM)/Al₂O₃, 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃, 0.2%Cu(IM)+0.3%Pd(IM)/Al₂O₃. Условия тестирования: V(C₂H₅OH) = 30 мл; m(кат) = 5 г; T = 275 °C; τ = 5 ч

Из рис. 53 видно, что активности PdCu образцов с последовательным нанесением металлов (0.3%Pd(IM)/0.2%Cu(IM)/Al₂O₃ и 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃) составляют порядка $(180 \pm 2) \times 10^{-4}$ моль \times ч⁻¹ \times г⁻¹. В то же время при совместном нанесении металлов эффективность PdCu катализатора уменьшается примерно на 10%. Снижение активности при совместном нанесении металлов можно объяснить с учетом физико-химических процессов формирования наночастиц в биметаллических образцах. При последовательном нанесении металлов формирование биметаллических частиц происходит в ходе селективной сорбции прекурсора одного металла на заранее сформированные зародыши частиц второго металла (процесс описан в разделе 3.5.2.). В результате доля PdCu частиц в образцах 0.3%Pd(IM)/0.2%Cu(IM)/Al₂O₃ и 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ составляет порядка 70%. При совместном нанесении двух металлов формирование биметаллических частиц происходит более спонтанно, и их доля снижается до 57% от общего числа всех частиц. Поэтому оптимальным порядком нанесения является последовательное осаждение Cu и Pd методом пропитки.

* * *

В результате проведенных в разделе 3.5.4 исследований выбраны условия для оптимизации Pd-Cu/Al₂O₃ катализатора: метод нанесения Pd и Cu – пропитка; прекурсоры – Pd(NO₃)₂ и Cu(NO₃)₂; суммарное содержание металлов – 0.5 вес. %; отношение Pd:Cu = 1:1; последовательный порядок нанесения металлов; T_{восст} = 200 °C. Структура оптимизированного 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ изучена в разделе 3.5.5.

3.5.5. Структура оптимизированного 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃

Текстурные параметры (S , D , V_s , V_m) 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ катализатора не имеют существенных отличий от 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (Раздел 3.5.2.). На дифрактограмме 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ (не приведена), как и в случае 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, наблюдаются только рефлексы от граней γ -Al₂O₃. Рефлексы от фаз Pd или Cu не обнаружены. Профиль ТПД-NH₃ для 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ (не приведен) аналогичен профилю ТПД-NH₃ для 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. Кислотность 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ составляет 229 ± 10 мкмоль \times г⁻¹, что близко к общей кислотности модельного биметаллического катализатора. Форма спектра ТПВ-N₂ невосстановленного 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ катализатора (не приведена) схожа с модельным 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ катализатором (см. раздел 3.5.2., Рис. 40). Спектр содержит интенсивный пик в области 180-300 °С, соответствующий восстановлению оксида меди и формированию биметаллических PdCu частиц.

Микрофотография ПЭМ и ЭДА спектры с выделенных областей образца 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ приведены на рис. 54.

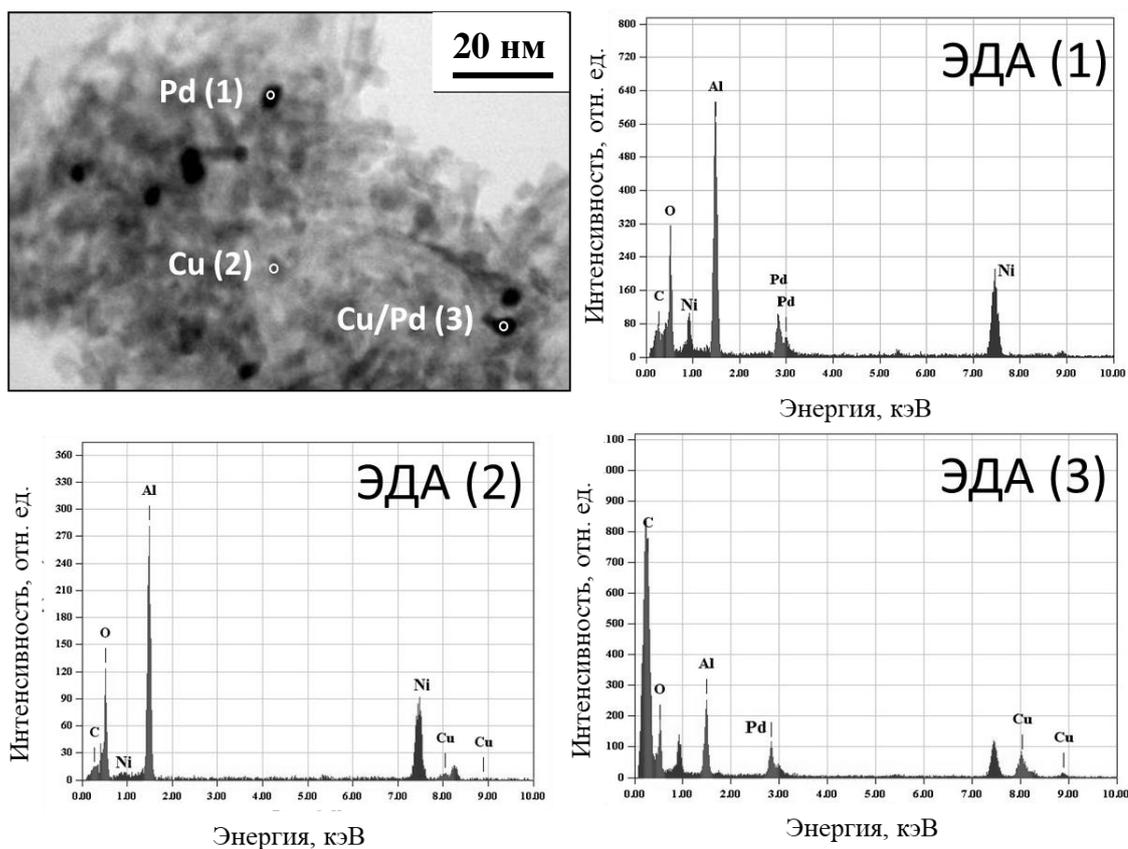


Рисунок 54. Микрофотография ПЭМ и спектры ЭДА с выделенных областей образца 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃

С помощью ЭДА выбранных областей определены три типа частиц: отдельные частицы Pd и Cu и частицы PdCu, образующиеся в ходе приготовления катализатора. Относительное содержание моно- и биметаллических частиц составило 20 и 80 %, соответственно. В сравнении с 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ в 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ катализаторе содержание PdCu частиц увеличилось примерно на 10%. Наблюдаемый рост числа биметаллических частиц можно объяснить увеличением весового содержания металлов в катализаторе.

Гистограмма распределения PdCu частиц по размеру в 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ приведена на рис. 55.

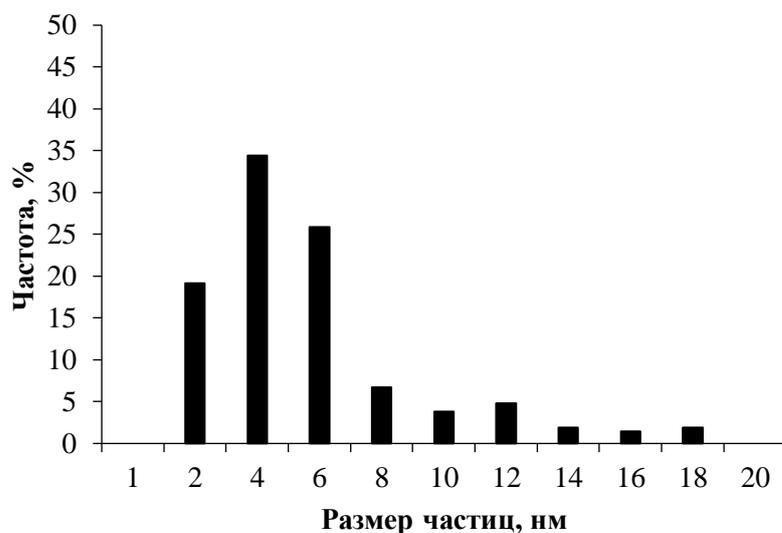


Рисунок 55. Гистограмма распределения PdCu частиц по размеру для 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃

Из рисунка видно, что гистограмма мономодальная, размер частиц PdCu составляет 2–18 нм. Средний размер PdCu, Pd и Cu частиц в 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ катализаторе схож с таковым в 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (Рис. 42) и равен, 4 ± 2 , 9 ± 2 , 3 ± 1 нм, соответственно.

Микрофотография ПЭМ образца 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ и ПЭМ-ВР одиночной PdCu частицы представлена на рис 56(а) и 56(б).

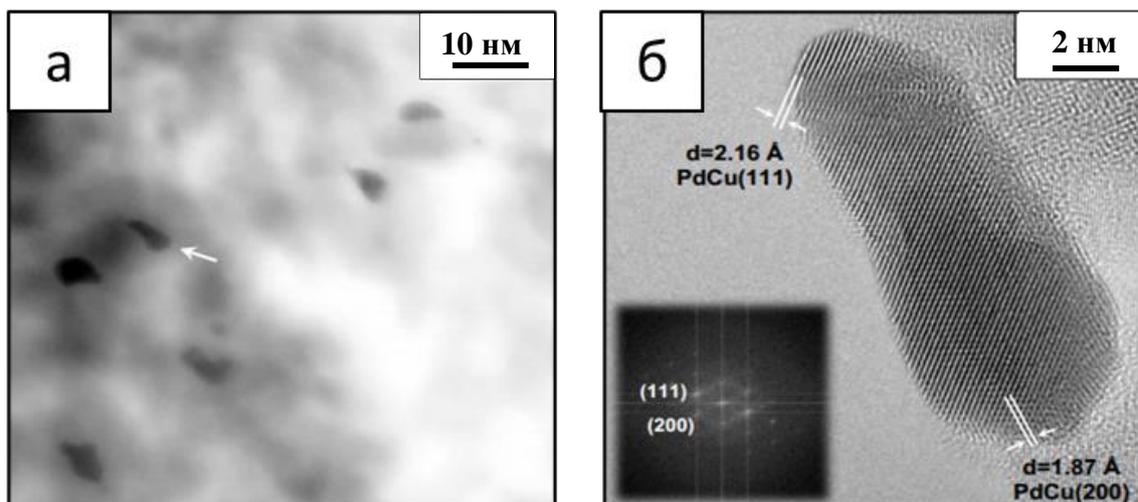


Рисунок 56. Микрофотография ПЭМ образца 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ (а) и ПЭМ-ВР PdCu частицы (б)

Структура PdCu частицы определена как ГЦК, как показано на паттерне дифракции электронов на рис.56 (б). Межплоскостные расстояния для плоскостей (200) и (111) составляют 1.87 и 2.16 Å., соответственно. Рассчитанная постоянная ГЦК решетки составляет 3.74 Å. Рассчитанное содержание Pd и Cu в сплаве составляет ~ 40 и 60%. Эти значения согласуются с данными, полученными для катализатора 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (см. раздел 3.5.2).

РФЭ-спектры основных электронов палладия и меди в 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ приведены на рис. 57.

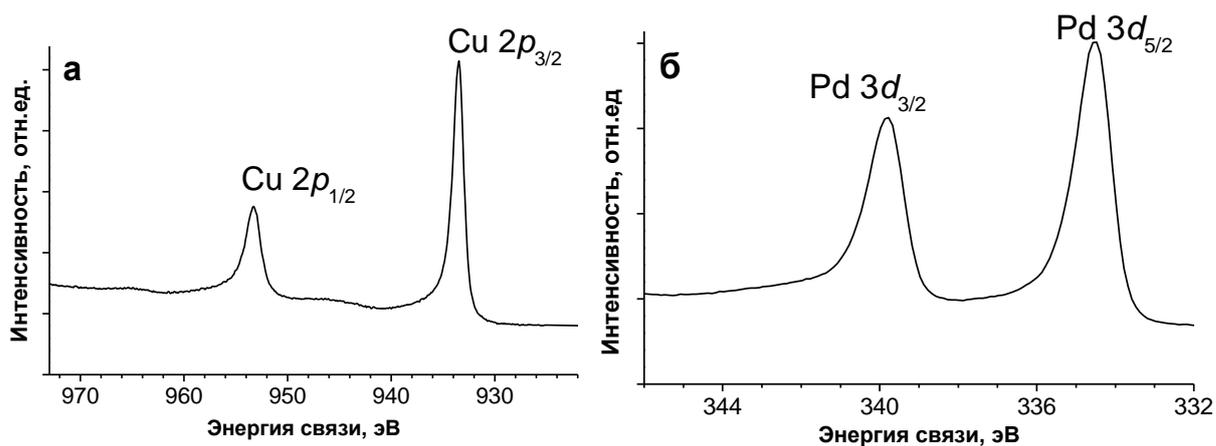


Рисунок 57. РФЭ-спектры Cu 2p (а) и Pd 3d (б) в восстановленном образце 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃

Формы РФЭ-спектров Cu 2*p* и Pd 3*d* схожи с таковыми для 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (раздел 3.5.2., Рис. 46). Медь и палладий находятся в форме восстановленных металлов. Как и в случае 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, на спектрах 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ наблюдается отрицательный сдвиг пика Pd 3d_{5/2} (-0.8 эВ) и положительный сдвиг пика Cu 2p_{3/2} (0.8 эВ) относительно монометаллических аналогов (Рис. 28). Этот сдвиг обусловлен переносом заряда от Cu к Pd в биметаллических частицах. Значения сдвигов, в сравнении с 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ образцом (Рис. 46), увеличились, что можно объяснить как увеличением общего, так и относительного содержания PdCu частиц на поверхности катализатора 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃.

* * *

Из приведенных в разделе 3.5.5. данных можно сделать вывод, что катализатор 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ состоит из осажденных на поверхность носителя индивидуальных частиц Cu⁰, частиц Pd⁰ и биметаллических частиц Pd⁰Cu⁰. Относительное содержание частиц индивидуальных металлов и биметаллических частиц равно 20 и 80%, соответственно. Средний размер Cu, Pd и PdCu частиц в 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ равен, 3 ± 1, 9 ± 2, 4 ± 2 нм, соответственно. Биметаллические частицы представляют собой сплав с ГЦК структурой и мольным отношением Pd к Cu = 40:60.

3.5.6. Кинетика и катализ на 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃

Тестирование образца 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ проводили в стандартных условиях: Vэтанол = 30 мл, m (кат) = 2.0 г, T = 275 °C, τ = 1-5 ч. В сравнении с тестами образцов, описанных в разделах 3.3 и 3.5.3., здесь и далее использовали меньшую навеску катализатора. Такое изменение вызвано увеличением весового содержания металлов в катализаторах, которое приводило к высокой конверсии этанола и делало измерения начальных скоростей реакции затруднительными.

Состав продуктов на 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ идентичен составу продуктов, который образуется на ближайшем аналоге 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (раздел 3.5.3). Следовательно, есть основания полагать, что механизм конверсии этанола в бутанол-1 остается неизменным (Схема 1, механизм (I)). Основным продуктом реакции – это бутанол-1 и этоксиэтан. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов на 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ представлены на рис. 58.

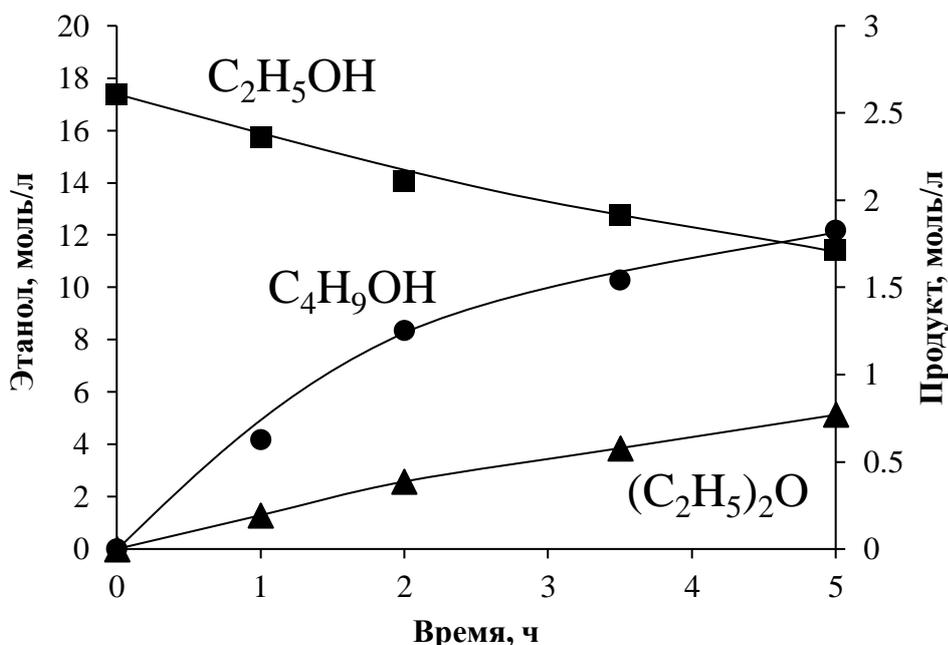


Рисунок 58. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов на 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃. Условия: V этанола = 30 мл; m (кат) = 2 г; T = 275 °C

Начальная скорость образования бутанола-1 на 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ равна 0.7 моль·л⁻¹·ч⁻¹, что сопоставимо с таковой на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (0.9 моль·л⁻¹·ч⁻¹). Однако, активность по бутанолу-1 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ образца (179×10^{-4} моль × ч⁻¹ × г⁻¹) в 3 раза выше, чем на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (66.2×10^{-4} моль × ч⁻¹ × г⁻¹) (Табл. 12). В результате сравнения структурных параметров этих катализаторов (см. разделы 3.5.5. и 3.5.2.), можно сделать вывод, что оба катализатора имеют одинаковый тип, но разное количество активных центров реакции Pd⁰-Al₂O₃. Поэтому 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ с бóльшим весовым содержанием металлов показывает бóльшую активность в образовании бутанола-1.

Начальная скорость образования этоксиэтана на 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ равна 0.2 моль·л⁻¹·ч⁻¹, что на порядок выше, чем на 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (0.04 моль·л⁻¹·ч⁻¹, раздел 3.5.3.). Наблюдаемое различие, вероятно, обусловлено синтетическими особенностями приготовления катализаторов (см. раздел 2.2. и 3.5.4.). В отличие от 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃, в ходе приготовления 0.1%Cu(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ для осаждения частиц Pd используют щелочь, которая за счет снижения общей кислотности катализатора, может замедлять процесс образования этоксиэтана.

С ростом конверсии этанола скорость образования бутанола-1 на 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ ожидаемо замедляется. Оценка скорости образования

бутанола-1 в интервале от 3 до 5 ч дает величину $0.32 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Кривая накопления этоксиэтана демонстрирует увеличение концентрации субстрата с относительно высокой скоростью во всем временном интервале от 0 до 5 ч (Рис. 58), что свидетельствует об активном протекании побочного процесса.

* * *

Из данных раздела 3.5.6. следует, что при $275 \text{ }^\circ\text{C}$ основными продуктами конверсии этанола на $0.2\% \text{Cu(IM)}/0.3\% \text{Pd(IM)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе являются бутанол-1 и этоксиэтан с начальными скоростями образования 0.7 и $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, соответственно. Вероятный механизм образования из этанола бутанола-1 – это механизм (I). Вероятный механизм образования эфира – межмолекулярная дегидратация на кислых центрах носителя.

Увеличение содержания металлов с 0.2% (в $0.1\% \text{Cu(IM)}/0.1\% \text{Pd(DP)}/\text{Al}_2\text{O}_3$) до 0.5% (в $0.2\% \text{Cu(IM)}/0.3\% \text{Pd(IM)}/\text{Al}_2\text{O}_3$) приводит к появлению бóльшего числа интерфейсов $\text{Pd}^0\text{-Al}_2\text{O}_3$ в катализаторе. Поэтому активность по бутанолу-1 на $0.2\% \text{Cu(IM)}/0.3\% \text{Pd(IM)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($179 \times 10^{-4} \text{ моль} \times \text{ч}^{-1} \times \text{г}^{-1}$) в 3 раза превосходит таковую для $0.1\% \text{Cu(IM)}/0.1\% \text{Pd(DP)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($66.2 \times 10^{-4} \text{ моль} \times \text{ч}^{-1} \times \text{г}^{-1}$). Однако, процесс образования этоксиэтана на $0.2\% \text{Cu(IM)}/0.3\% \text{Pd(IM)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ также протекает с достаточно высокой скоростью. Поэтому, для подавления реакций образования эфира возникла необходимость провести модификацию носителя биметаллического катализатора для уменьшения его кислотности.

3.5.7. Модификация кислых центров Pd-Cu/Al₂O₃

Как правило, основность оксидов щелочноземельных металлов выше, чем у оксида алюминия и увеличивается при переходе от MgO к BaO сверху вниз во II группе периодической системы. Поэтому добавление таких оксидов к Al_2O_3 должно приводить к снижению общей кислотности носителя [6, 10, 26, 62] и снижать скорость образования побочного этоксиэтана. В настоящей работе пропиткой получены модифицированные носители $5\% \text{MO(IM)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) и, с помощью физико-химических методов, изучены их текстурные, морфологические и каталитические свойства.

Структура 5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Mg, Ca, Sr, Ba)

Изотермы адсорбции и десорбции N_2 на модифицированных щелочноземельными оксидами образцах и дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам для $5\% \text{MO(IM)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) приведены на рис. 59(а)-(з).

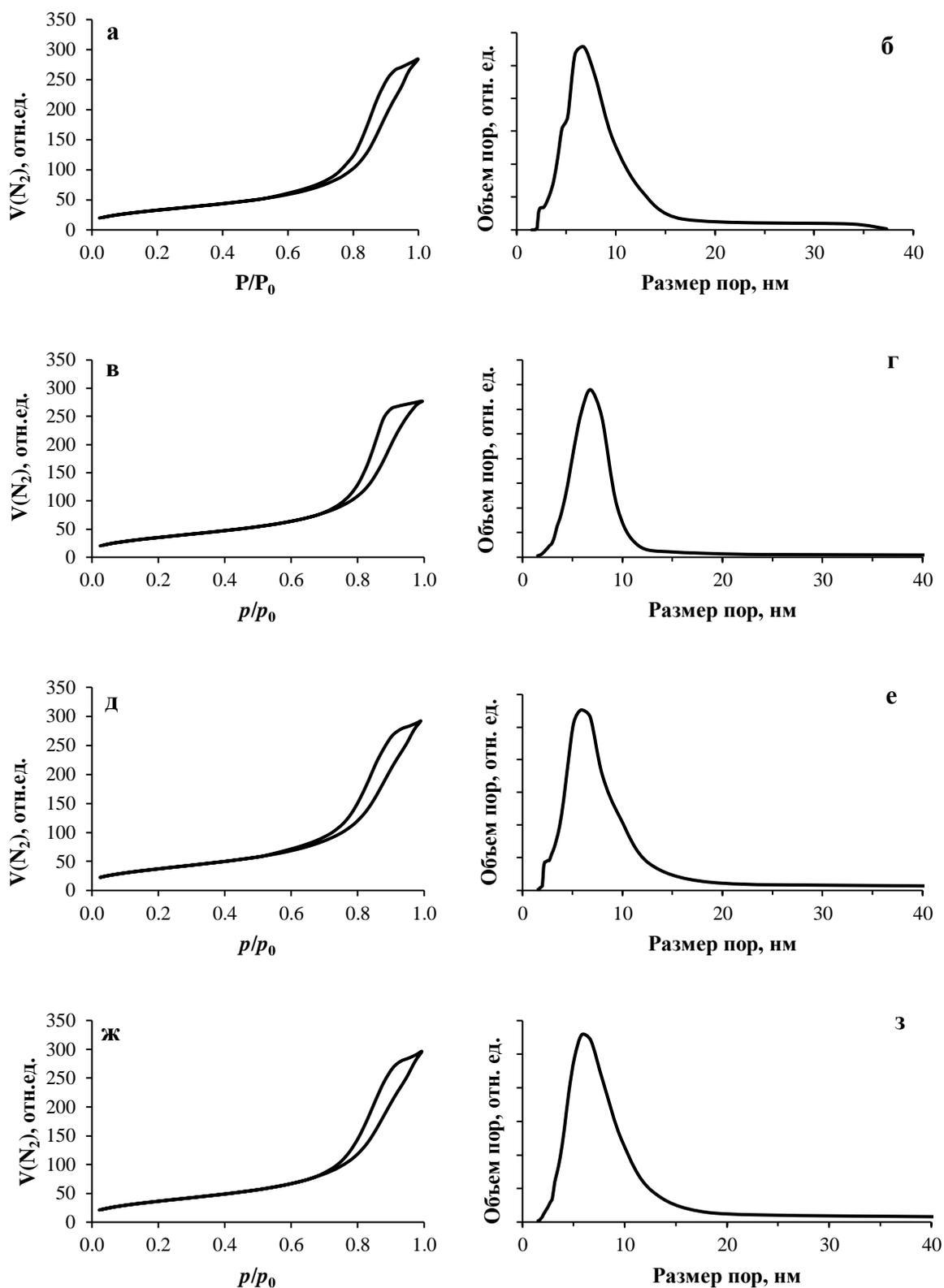


Рисунок 59. Изотермы адсорбции и десорбции N_2 и ДКР для 5% $MgO(IM)/Al_2O_3$ (а, б), 5% $CaO(IM)/Al_2O_3$ (в, г), 5% $SrO(IM)/Al_2O_3$ (д, е) и 5% $BaO(IM)/Al_2O_3$ (ж, з)

Из рис. 59(а), (в), (д), (ж) видно, что изотермы образцов образуют петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса, что указывает на наличие у образцов пористой структуры и наличии цилиндрических пор в образцах. Из рис. 59(б), (г), (е), (з) видно, что размер пор находится в интервале от 2 до 25 нм. Максимум ДКР для 5%MgO(IM)/Al₂O₃ и 5%CaO(IM)/Al₂O₃ и приходится на поры размером 6.8 нм. В 5%BaO(IM)/Al₂O₃ образце максимум ДКР – 6.4 нм. Для 5%SrO(IM)/Al₂O₃ максимум ДКР – 6.3 нм.

Текстурные параметры 5%MO(IM)/Al₂O₃ представлены в табл.13. Из табл. 13 и 7 видно, что при нанесении 5 вес.% MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba) наблюдается уменьшение удельной площади и суммарного объема пор Al₂O₃ на 20%. Положение максимума ДКР изменяется в ряду Al₂O₃ < MgO/Al₂O₃ ≤ CaO/Al₂O₃ < SrO/Al₂O₃ < BaO/Al₂O₃. Наблюдаемые тренды, вероятно, обусловлены формированием в порах Al₂O₃ частиц MO.

Таблица 13. Текстурные параметры 5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Mg, Ca, Sr, Ba)*

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	D , нм	V_s , мл/г	V_m , мл/г
5%MgO(IM)/Al ₂ O ₃	120	6.8	0.450	0.001
5%CaO(IM)/Al ₂ O ₃	132	6.8	0.435	0.001
5%SrO(IM)/Al ₂ O ₃	137	6.6	0.463	0.001
5%BaO(IM)/Al ₂ O ₃	135	6.3	0.468	0.001

* $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ; D – основной размер пор; V_s – суммарный объем пор по азоту; V_m – объем микропор.

Профили ТПД-NH₃ для 5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba) представлены на рис. 60. На профилях ТПД-NH₃ для 5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) виден широкий пик при 200-300 °С, который, как и в случае с Al₂O₃ (Рис. 26), указывает на наличие в образцах центров со слабыми и промежуточными по силе кислотными свойствами [54, 111]. В сравнении с 5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba), правое плечо пика на профиле ТПД-NH₃ 5%MgO(IM)/Al₂O₃ сдвинуто в сторону более высоких температур, что свидетельствует о формировании в образце сильных кислотных центров.

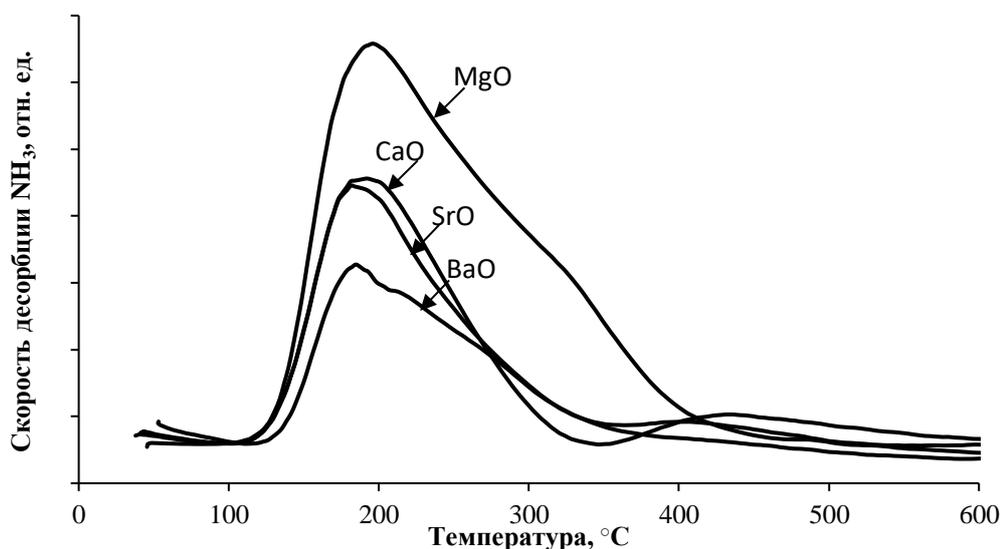


Рисунок 60. ТПД- NH_3 для $5\% \text{MO(IM)/Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) систем

Общая кислотность $5\% \text{MgO(IM)/Al}_2\text{O}_3$, $5\% \text{CaO(IM)/Al}_2\text{O}_3$, $5\% \text{SrO(IM)/Al}_2\text{O}_3$ и $5\% \text{BaO(IM)/Al}_2\text{O}_3$ равна 337 ± 10 , 178 ± 10 , 167 ± 10 и 126 ± 10 $\mu\text{моль} \times \text{г}^{-1}$, соответственно. Полученные в ходе ТПД- NH_3 анализа результаты показывают, что нанесение на оксид алюминия 5 вес.% CaO, SrO, BaO снижает кислотность носителя на 40–80% (Рис. 26 и 60). Модификация Al_2O_3 оксидом MgO, напротив, приводит к росту кислотности носителя на 50%. Рост кислотности $5\% \text{MgO(IM)/Al}_2\text{O}_3$ может быть обусловлен высокой дисперсностью и/или дефектностью формируемых на поверхности носителя частиц MgO, а так же более высокой кислотностью некоторых химических соединений Mg и Al (например, MgAl_2O_4 и $\text{Mg}_{0.36}\text{Al}_{2.44}\text{O}_4$).

Дифрактограммы $5\% \text{MO(IM)/Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) и Al_2O_3 представлены на рис. 61. На дифрактограмме $5\% \text{MgO(IM)/Al}_2\text{O}_3$ (рис. 61 (б)), помимо рефлексов от Al_2O_3 (рис. 61 (а)), присутствуют характерные рефлексы при 19.1 , 31.4 , 45.0 , 55.9 , 59.6 , 65.5 и 83.1° , которые указывают на наличие граней (111), (220), (400), (422), (511), (440) и (444) MgAl_2O_4 (Карта ICDD PDF-2 № 73-1959), так же видны рефлексы от граней (311) и (533) $\text{Mg}_{0.36}\text{Al}_{2.44}\text{O}_4$ (Карта ICDD PDF-2 № 77-0729) при 37.4 и 78.6° , и рефлекс от грани (200) MgO (Карта ICDD PDF-2 № 78-0430) при 42.9° . Полученные результаты свидетельствуют о наличии на поверхности образца MgO и алюминатов магния (шпинелей) различного фазового состава. Образование шпинелей обусловлено спецификой синтеза данного катализатора (см. Раздел 2.2) и хорошо согласуется с литературными данными [10, 144]. Известно, что $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет тетрагональную решетку, которую иногда рассматривают как дефектную структуру шпинели за счет дефицита катионов [145], поэтому алюминаты

магния $MgAl_2O_4$ и $Mg_{0.36}Al_{2.44}O_4$ состава имеют бóльшую кислотность по сравнению с $\gamma-Al_2O_3$ [146, 147], что согласуется с данными ТПД- NH_3 для 5% $MgO(IM)/Al_2O_3$ (Рис. 60).

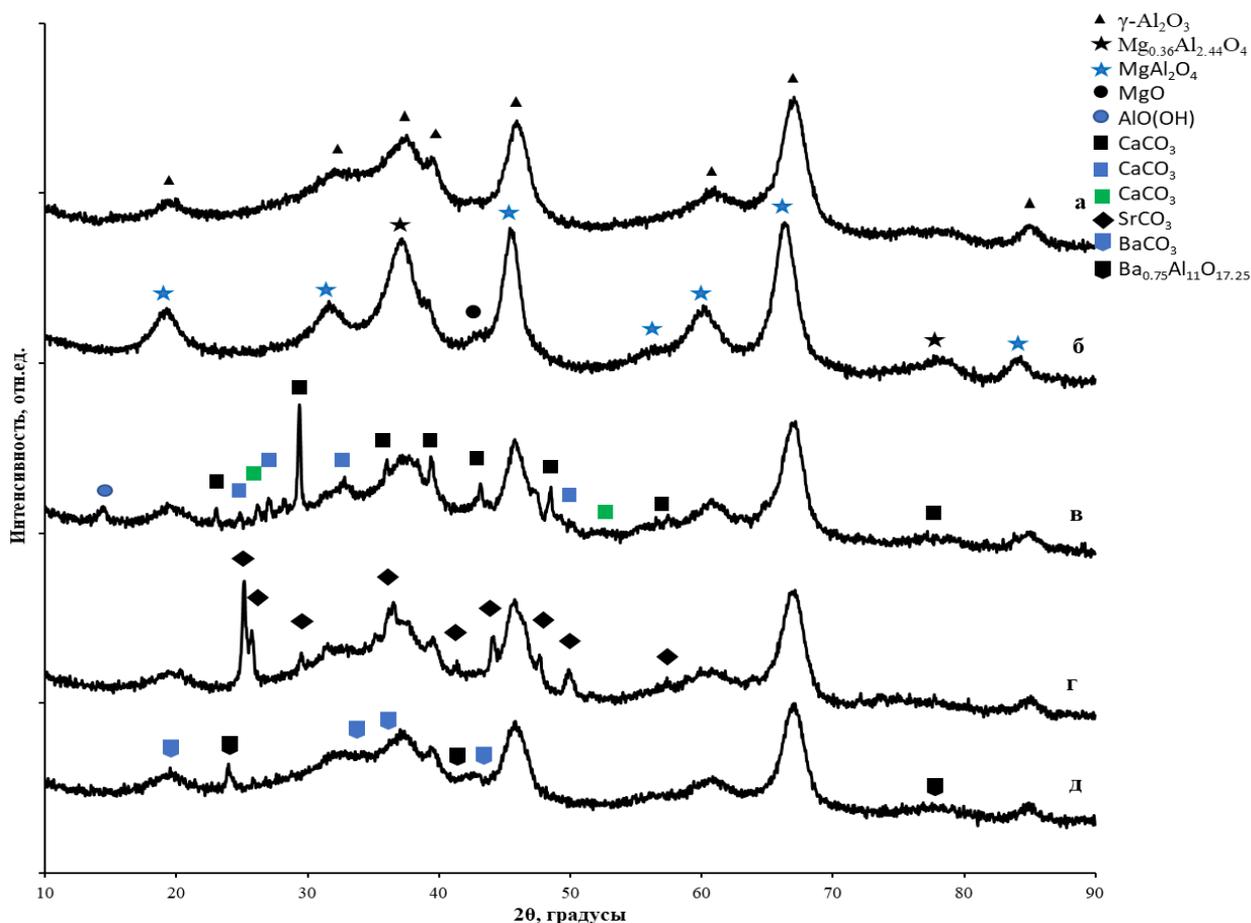


Рисунок 61. Дифрактограммы Al_2O_3 (а), 5% $MgO(IM)/Al_2O_3$ (б), 5% $CaO(IM)/Al_2O_3$ (в), 5% $SrO(IM)/Al_2O_3$ (г) и 5% $BaO(IM)/Al_2O_3$ (д)

По данным РФА для 5% $CaO(IM)/Al_2O_3$ образца (рис. 61 (в)) кальций на поверхности находится в виде $CaCO_3$ с различным типом решетки (■ кальцит, ■ ватерит и ■ арагонит). На дифрактограмме присутствуют рефлексы от граней (012), (104), (110), (113), (202), (116), (122), (1112) кальцита при 2θ 23.1, 29.4, 35.9, 39.4, 43.1, 48.5, 57.4, 77.1° (Карта ICDD PDF-2 № 86-0174), рефлексы от граней (111), (231) арагонита при 26.2, 52.9° (Карта ICDD PDF-2 № 99-0013) и рефлексы от граней (020), (111), (022), (212) ватерита при 24.8, 27.1, 32.8, 50.7° (Карта ICDD PDF-2 № 74-1867). Образование карбонатов кальция связано с химическими свойствами оксида. В присутствии воды происходит гашение CaO с образованием $Ca(OH)_2$, который при взаимодействии с углекислым газом воздуха образует карбонат при комнатной температуре [148]. Отсутствие рефлексов от CaO в образце объясняется тем, что обратная реакция разложения $CaCO_3$ возможна только при высоких

температурах (900-1000 °С). Т.к. на поверхности носителя образуется CaCO_3 , то общая кислотность системы снижается, что согласуется с данными ТПД- NH_3 для 5% $\text{CaO(IM)/Al}_2\text{O}_3$ (Рис. 60) [149]. На дифрактограмме (рис. 61 (в)) так же наблюдается рефлекс от грани (020) метагидроксида алюминия (AlO(OH)) при 14.5 °, который при нагревании (400 °С) образует Al_2O_3 [150].

На дифрактограмме 5% $\text{SrO(IM)/Al}_2\text{O}_3$ образца (рис. 61 (г)) наблюдаются характерные рефлексы от граней (111), (021), (002), (022), (220), (221), (131), (113), (150) карбоната стронция при 25.2, 25.8, 29.6, 36.6, 41.3, 44.1, 47.7, 49.9, 57.6 ° (Карта ICDD PDF-2 № 05-0418). Механизм образования SrCO_3 из SrO аналогичен образованию CaCO_3 из CaO , и разложение карбоната стронция протекает при температуре около 1400 °С, поэтому в образце рефлексы от SrO или алюминатов стронция не наблюдаются, что хорошо согласуется с литературными данными [151]. Так как SrCO_3 имеет более основной характер, чем CaCO_3 , то и снижение кислотности 5% $\text{SrO(IM)/Al}_2\text{O}_3$ образца по данным ТПД- NH_3 (Рис.60) является обоснованным.

По данным РФА на дифрактограмме 5% $\text{BaO(IM)/Al}_2\text{O}_3$ образца (рис. 61 (д)) присутствуют рефлексы от граней (020), (112), (130), (041) BaCO_3 при 19.9, 34.0, 36.6, 43.0° (Карта ICDD PDF-2 № 71-2394) и рефлексы от граней (104), (205), (2016) $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}$ при 2θ 24.1, 42.3, 77.9 ° (Карта ICDD PDF-2 № 75-0707). Формирование карбоната бария происходит аналогично описанному ранее механизму. Образование алюмината бария в условиях синтеза данного катализатора (см. Раздел 2.2) хорошо согласуется с литературными данными [151, 152]. Так как пики от $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}$ менее интенсивные, чем, например, для MgAl_2O_4 , то можно предположить, что основное состояние бария на поверхности носителя – это BaCO_3 . Это предположение согласуется с данными ТПД- NH_3 (Рис.60) для 5% $\text{BaO(IM)/Al}_2\text{O}_3$, из которых видно снижение общей кислотности образца, хотя на спектре также присутствует низкоинтенсивный высокотемпературный пик при $T = 350$ °С, характерный для более сильных кислотных центров алюминатов (Рис.60).

Микрофотографии СЭМ поверхности 5% $\text{MO(IM)/Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) и карты распределения модификаторов по поверхности представлены на рис. 62. Из микрофотографии 5% $\text{MgO(IM)/Al}_2\text{O}_3$ образца (Рис.62(а)) видно наличие на поверхности носителя высокодисперсных частиц размером < 1 мкм. Из данных ЭДА картирования следует, что модификатор равномерно распределен по поверхности Al_2O_3 . Эти данные подтверждают образование новой фазы – алюминатов магния на поверхности носителя (Рис. 61).

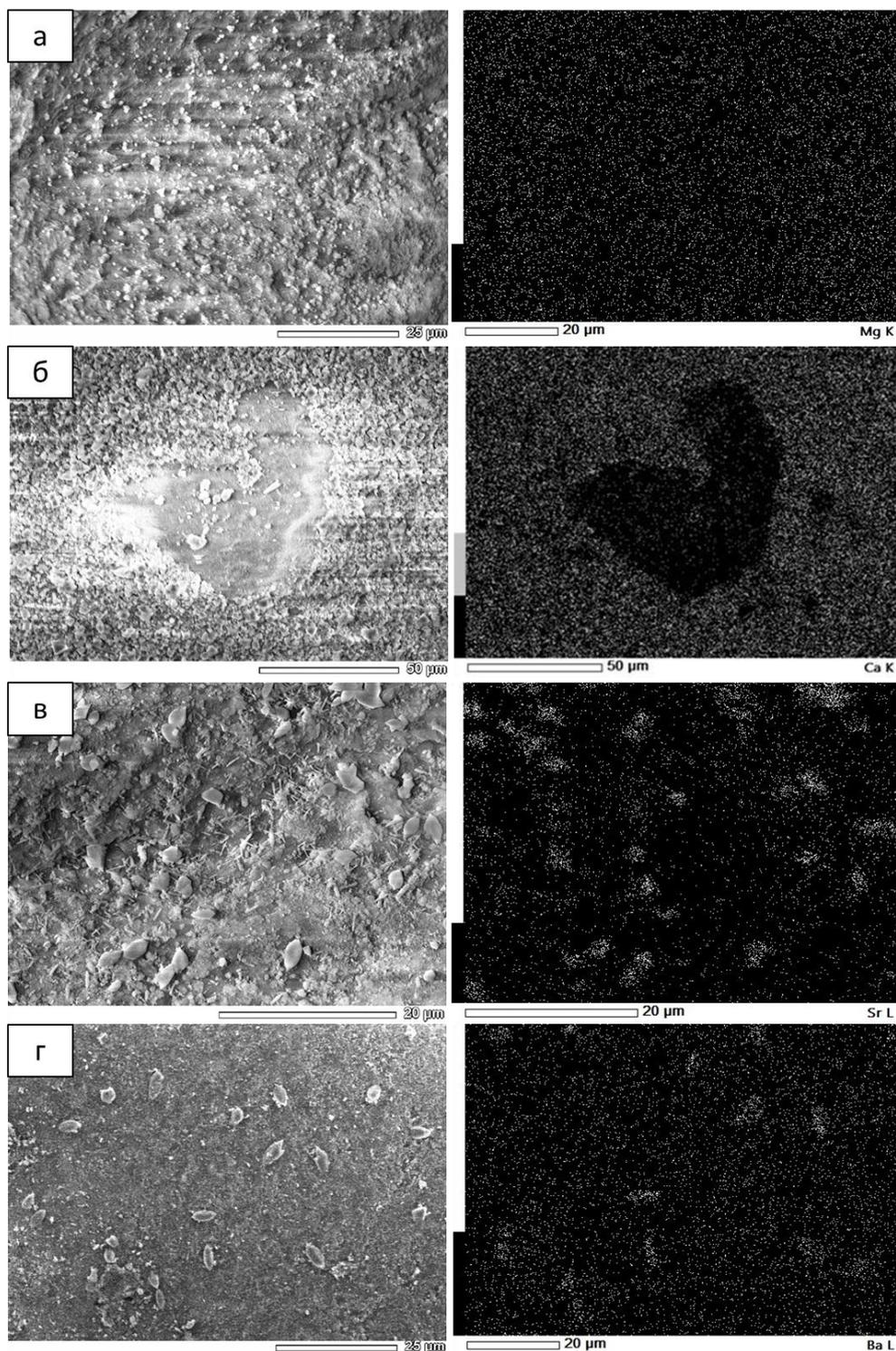


Рисунок 62. Микрофотографии СЭМ 5%MgO(IM)/Al₂O₃ (а), 5%CaO(IM)/Al₂O₃ (б), 5%SrO(IM)/Al₂O₃ (в) и 5%BaO(IM)/Al₂O₃ (г) и карты распределения модификаторов по поверхности

Поверхность 5%CaO(IM)/Al₂O₃ образца по данным СЭМ плотно покрыта кристаллическими частицами размером 1-10 мкм ((Рис.62(б)). Карта распределения Ca по поверхности указывает на то, что это равномерно распределенные по поверхности Al₂O₃

частицы, содержащие Ca. Согласно данным РФА, этими частицами являются CaCO_3 (Рис. 61). На микрофотографиях СЭМ поверхности $5\% \text{SrO(ИМ)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $5\% \text{BaO(ИМ)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцов видны кристаллические частицы размером 5-15 мкм на поверхности подложки (Рис. 62(в),(г)). По данным ЭДА картирования кристаллические частицы на поверхности $5\% \text{SrO(ИМ)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ содержат Sr, что может соответствовать зафиксированному ранее с помощью РФА частицам SrCO_3 (Рис. 61). Для $5\% \text{BaO(ИМ)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образца отдельные частицы на поверхности содержат Ba, однако, интенсивность сигналов от Ba и вне частиц также довольно высокая. Такое распределение сигналов от Ba может соответствовать зафиксированному с помощью РФА индивидуальным частицам BaCO_3 и сформированным на поверхности носителя $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}$ (Рис. 61)

* * *

Из приведенных данных можно сделать вывод, что модификация Al_2O_3 оксидами щелочноземельных металлов приводит к существенным структурным изменениям поверхности носителя. Так, при нанесении 5 вес.% MgO , CaO , SrO и BaO на подложку, наблюдается уменьшение удельной площади и суммарного объема пор примерно на 20% в сравнении с немодифицированным Al_2O_3 . Модификация носителя CaO , SrO и BaO приводит к снижению общей кислотности носителя на 40-80% за счет формирования на поверхности частиц (1-15 мкм) карбонатов соответствующих металлов. В случае $5\% \text{MgO(ИМ)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ кислотность носителя увеличивается на 50% за счет образования на поверхности носителя высокодисперсных кислых алюминатов магния различного состава.

Активность $5\% \text{MO(ИМ)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в конверсии этанола

Каталитические тесты проводили в стандартных условиях: объем этанола – 30 мл, масса (кат) = 2.0 г, $T = 275^\circ \text{C}$. Активности $5\% \text{MO(ИМ)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) систем в отношении образования этоксиэтана представлены на рис. 63. Из рис. 63 видно, что активность $5\% \text{MgO(ИМ)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ системы в отношении образования эфиров составляет 0.93×10^{-4} моль \times ч⁻¹ \times г⁻¹. В случае $5\% \text{CaO(ИМ)}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\% \text{SrO(ИМ)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $5\% \text{BaO(ИМ)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ систем активности составляют менее 0.05×10^{-4} моль \times ч⁻¹ \times г⁻¹. Согласно проведенным в разделе 3.5.7. исследованиям, высокая активность $5\% \text{MgO(ИМ)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в синтезе из этанола этоксиэтана обусловлена относительно высокой кислотностью образца, а низкая активность других систем – их меньшей кислотностью.

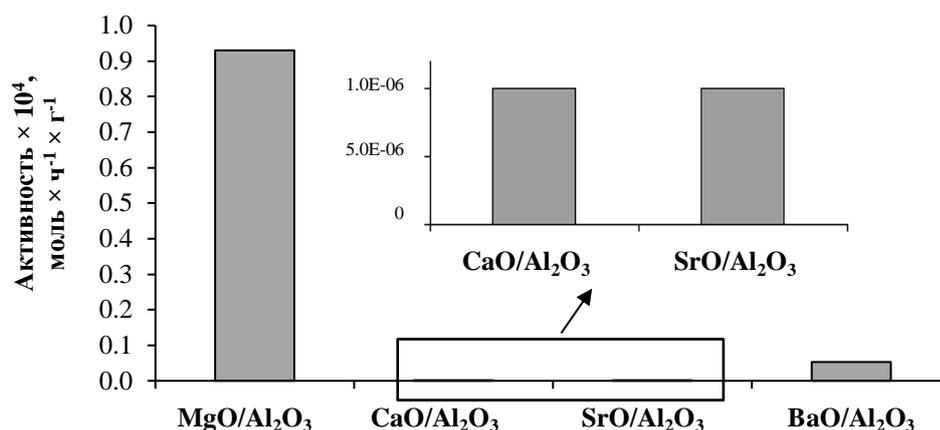


Рисунок 63. Активности в отношении образования этоксиэтана образцов 5% MO(IM)/Al₂O₃ (M = Mg, Ca, Sr, Ba). Условия тестирования: V(C₂H₅OH) = 30 мл; m(катализатора) = 2 г; T = 275 °C; τ = 2 ч

Удобным критерием для выбора оптимального модифицированного носителя так же является параметр Аэ/Аб, который равен отношению активности по побочным продуктам к активности по бутанолу-1 (Рис. 64). Чем меньше значение Аэ/Аб, тем селективнее в отношении образования бутанола-1 работает каталитическая система.

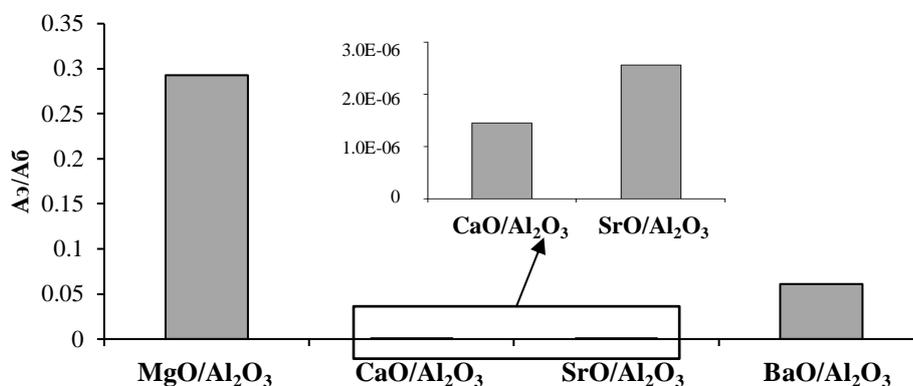


Рисунок 64. Отношение активности по этоксиэтану к активности по бутанолу-1 (Аэ/Аб) для 5% MO(IM)/Al₂O₃ (M = Mg, Ca, Sr, Ba)

Из рис. 64 видно, что параметр Аэ/Аб изменяется в ряду: Al₂O₃ (151.3) >> 5%MgO(IM)/Al₂O₃ >> 5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba), поэтому CaO, SrO и BaO могут рассматриваться как относительно эффективные модификаторы Al₂O₃, обеспечивающие низкий выход основного побочного продукта.

Из рассмотренных данных можно сделать вывод, что 5%MgO(IM)/Al₂O₃ система показывает бóльшую активность в образовании этоксиэтана и высокое отношение активности по этоксиэтану к активности по бутанолу-1, в сравнении с 5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba). Поэтому перспективными модификаторами Al₂O₃ являются CaO, SrO и BaO. Именно они были отобраны для модификации наиболее активного образца 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%MO(IM)/Al₂O₃.

3.5.8. Структура 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba)

Текстурные параметры 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba) систем, такие как: общий объем пор, объем микропор, удельная поверхность по БЭТ, размер пор, кислотность, фазовый состав, схожи с таковыми для 5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba) (См. раздел 3.5.7.). Нанесение 0.3 вес.% Pd и 0.2 вес.% Cu не оказывает существенного влияния на структуру и химические свойства модифицированных носителей.

Микрофотографии ПЭМ образцов 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba) представлены на рис 65 (а)-(е). На всех микрофотографиях (Рис. 65(а),(в),(д)) видны черные округлые пятна, распределенные по серой поверхности носителя. По данным ПЭМ-ЭДА на поверхности модифицированных носителей присутствуют индивидуальные частицы Pd, индивидуальные частицы Cu и биметаллические частицы PdCu. Относительное содержание моно- и биметаллических частиц составляет 20 и 80 % соответственно. Количество PdCu частиц в 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%MO(IM)/Al₂O₃ образцах совпадает с таковым в 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃.

Данные ПЭМ подтверждают наличие в 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%MO(IM)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba) трех типов частиц. По данным рис. 65(б), (г), (е) видно, что на поверхности катализаторов присутствуют частицы Cu со средним размером 4 ± 1 нм. Поверхность частиц Cu представлена гранью с межплоскостным расстоянием 2.06 Å. Это значение близко к таковому для грани (111) металлической меди (JCPDS 04-0836). Рассчитанная постоянная решетки составляет 3.57 Å (постоянная ГЦК решетки Cu = 3.61 Å). Размер и структура отдельной Pd частицы схожи с размером и структурой Pd частиц в монометаллическом аналоге (Рис. 28(б)). Поверхность частицы Pd с межплоскостным расстоянием 2.26 Å, соответствует грани Pd(111) металлического палладия (JCPDS 65-6174). Рассчитанная постоянная решетки составляет 3.89 Å (постоянная ГЦК решетки Pd = 3.89 Å) Индивидуальные частицы Pd имеют средний размер частиц 9 ± 2 нм.

Межплоскостные расстояния для плоскостей PdCu(200) и PdCu(111) биметаллических частиц составляют 1.86 и 2.14 Å, соответственно. Рассчитанная постоянная ГЦК решетки равна 3.73 Å. Рассчитанное по правилу Вегарда содержание Pd и Cu в PdCu частицах составляет ~ 40 и 60%. Эти значения согласуются с данными, полученными для катализатора 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃ (см. раздел 3.5.5.).

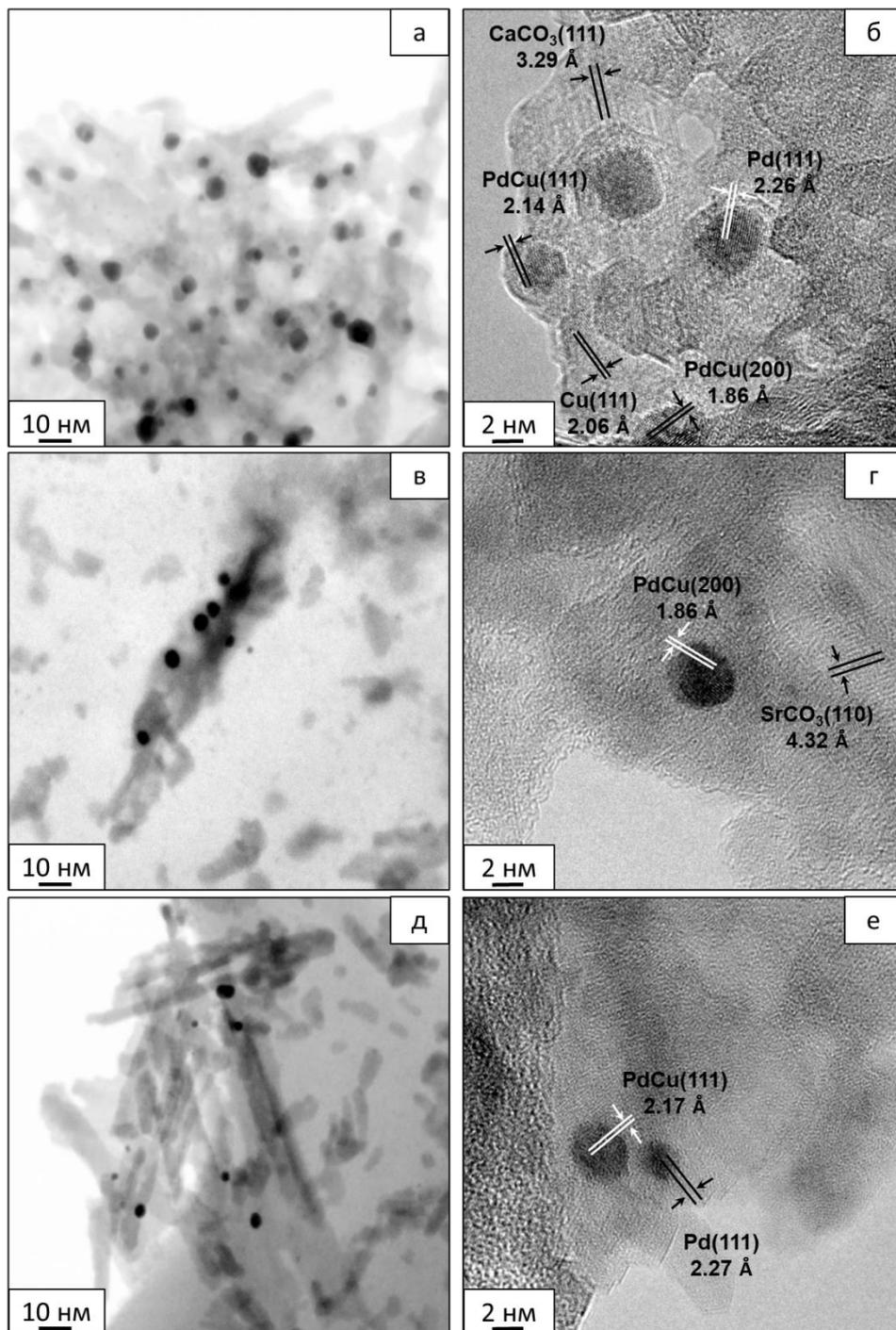


Рисунок 65. Микрофотографии ПЭМ и ПЭМ-ВР 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%CaO(IM)/Al₂O₃ (а, б), 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%SrO(IM)/Al₂O₃ (в, г) и 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%BaO(IM)/Al₂O₃ (д, е)

Интересно отметить, что на микрофотографиях ПЭМ-ВР поверхности $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%CaO(IM)/Al_2O_3$ и $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%SrO(IM)/Al_2O_3$ видны группы упорядоченных атомов с межплоскостным расстоянием равным 3.29 и 4.32 Å, соответственно (Рис. 65 (б) и (г)). Эти значения соответствуют грани (111) ватерита $CaCO_3$ (ICDD PDF-2 № 74-1867) и грани (110) $SrCO_3$ (ICDD PDF-2 № 05-0418) и согласуются с данными РФА для модифицированных носителей (Рис.61).

Гистограммы распределения PdCu частиц по размеру для $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%MO(IM)/Al_2O_3$ (M = Ca, Sr, Ba) представлены на рис. 66 (а) - (в).

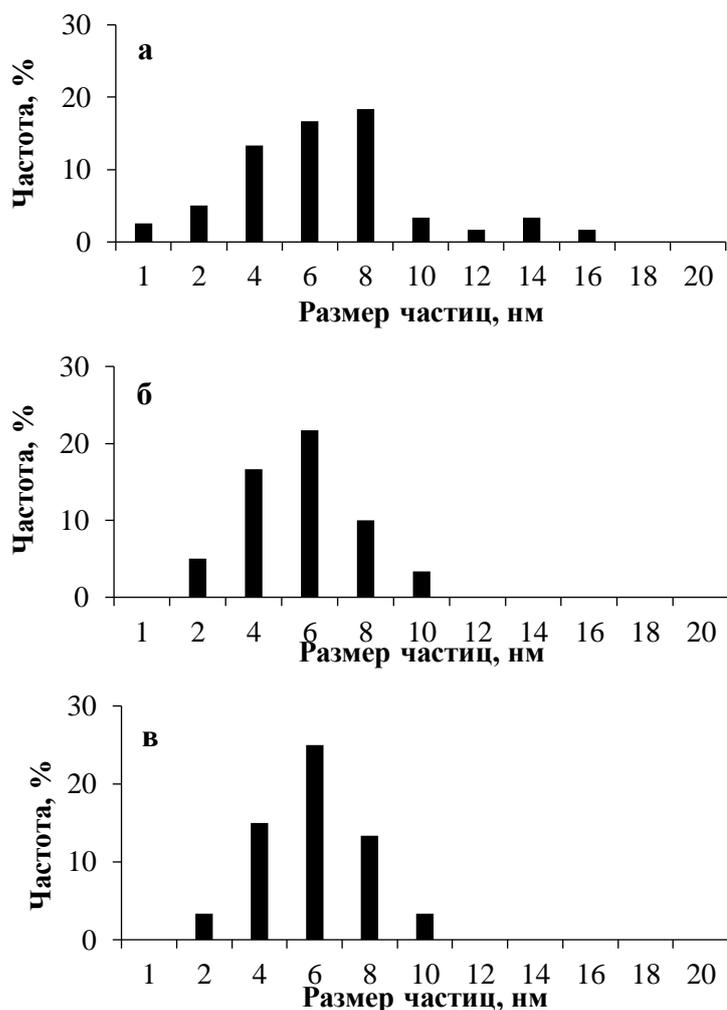


Рисунок 66. Гистограммы распределения PdCu частиц по размеру для $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%CaO(IM)/Al_2O_3$ (а), $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%SrO(IM)/Al_2O_3$ (б) и $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%BaO(IM)/Al_2O_3$ (в)

Из рис. 66 и 55 видно, что средний размер PdCu частиц изменяется в ряду: $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%CaO(IM)/Al_2O_3$ (8 нм) $>$ $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%SrO(IM)/Al_2O_3$ (6 нм) \approx $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%BaO(IM)/Al_2O_3$ (6 нм) $>$ $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/Al_2O_3$ (4 нм). Изменение среднего размера частиц связано с уменьшением удельной площади носителя в том же ряду (см. разделы 3.5.5. и 3.5.7).

Форма РФЭ-спектров Cu 2*p* и Pd 3*d* $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%MO(IM)/Al_2O_3$ (M = Ca, Sr, Ba) схожа с таковой для $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/Al_2O_3$ (рис. 67 и рис. 57).

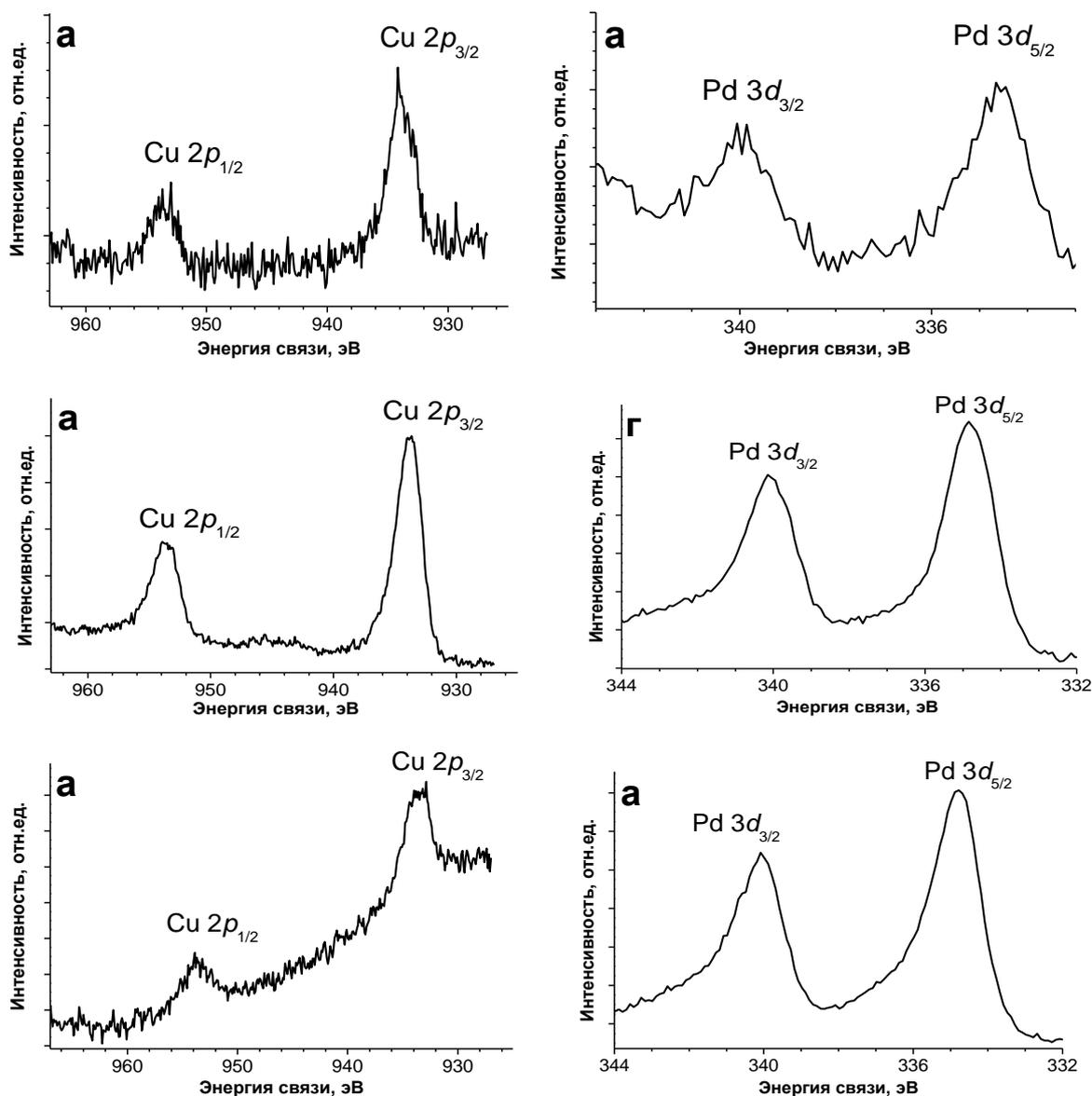


Рисунок 67. РФЭ-спектры Cu 2*p* и Pd 3*d* в восстановленных образцах $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%CaO(IM)/Al_2O_3$ (а, б), $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%SrO(IM)/Al_2O_3$ (в, г) и $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%BaO(IM)/Al_2O_3$ (д, е)

Медь и палладий находятся в форме восстановленных металлов. Как и в случае $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/Al_2O_3$ на всех спектрах $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%MO(II)/Al_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) наблюдается отрицательный сдвиг пика $Pd\ 3d_{5/2}$ (-0.7 эВ) и положительный сдвиг пика $Cu\ 2p_{3/2}$ (0.9 эВ) относительно монометаллических аналогов (Рис. 31). Природа сдвига описана ранее (см. раздел 3.5.2. и 3.5.5.). Значения сдвигов, в сравнении с $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/Al_2O_3$ образцом (Рис. 57) изменились незначительно, на ± 0.1 эВ, что объясняется одинаковым весовым содержанием металлов.

* * *

Из приведенных в разделе 3.5.8. данных можно сделать вывод, что катализаторы $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%MO(II)/Al_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) состоят из осажденных на поверхность модифицированного носителя частиц Cu^0 и частиц Pd^0 и биметаллических частиц Pd^0Cu^0 . Относительное содержание монометаллических и биметаллических частиц равно 20 и 80%, соответственно. Средний размер Pd и Cu частиц в $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%MO(II)/Al_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) равен 9 и 3 нм, соответственно. При переходе от CaO к BaO средний размер биметаллических $PdCu$ частиц в $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%MO(II)/Al_2O_3$ изменяется от 8 до 6 нм. Биметаллические частицы представляют собой сплав с ГЦК структурой и мольным отношением Pd к $Cu = 40:60$.

3.5.9. Кинетика и катализ на

0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%MO(II)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba)

Каталитические тесты проводили в стандартных условиях: объем этанола – 30 мл, m (кат) – 2.0 г, T = 275 °C, время – 5 ч. Качественный состав жидких органических продуктов после 2 ч работы катализаторов 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%MO(II)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba) схож с составом продуктов на 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/Al₂O₃.

Спустя 2 ч содержание основного продукта смеси – бутанола-1 в присутствии 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%CaO(II)/Al₂O₃, 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%SrO(II)/Al₂O₃ и 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%BaO(II)/Al₂O₃, равно 66.99, 75.66 и 77.46 %, соответственно. В составе жидких продуктов обнаружены интермедиаты конверсии этанола в бутанол-1 по механизму (I) - этаналь (5.1-5.92 %) и бутаналь (1.7–3.2 %). Помимо бутанола-1 в жидких органических продуктах содержится значительное количество других ценных α-спиртов: гексанола-1 (7.67-11.9 %) и октанола-1 (0.49-1.81 %) [2, 3, 57], которые образуются по схожему с механизмом (I) маршруту. Содержание этоксиэтана во всех реакционных смесях не превышает 0.05 %. В смеси также обнаружено незначительное количество (до 3.96 %) различных простых и сложных эфиров (этилацетат, диэтоксиэтан, этоксибутан, этилбутират, бутилацетат и др), (до 5.4 %) разветвленных насыщенных спиртов (2-этилбутанол, 2-этилгексанол) и (1-1.5 %) углеводородов C₅₊ различного строения. Количество образующихся на 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%CaO(II)/Al₂O₃, 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%SrO(II)/Al₂O₃ и 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%BaO(II)/Al₂O₃ газообразных продуктов на порядок меньше, чем количество продуктов, содержащихся в жидкой органической фракции. В составе газов преобладают водород, метан и CO. Также в газах содержатся незначительные количества углеводородов C₁–C₄ и CO₂. Вероятные реакции образования побочных продуктов приведены на рис. 32.

Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов на 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%CaO(II)/Al₂O₃, 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%SrO(II)/Al₂O₃ и 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%BaO(II)/Al₂O₃, представлены на рис. 68(а)-(в). Измеренные в интервале от 0 до 2 ч скорости образования бутанола-1 и этоксиэтана на 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%CaO(II)/Al₂O₃ (Рис. 68(а)) составляют 0.5 моль·л⁻¹·ч⁻¹ и 0.01 моль·л⁻¹·ч⁻¹. Для 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%SrO(II)/Al₂O₃ катализатора (Рис. 68(б)) начальные скорости равны 0.6 моль·л⁻¹·ч⁻¹ (бутанол-1) и 0.01 моль·л⁻¹·ч⁻¹ (этоксиэтан). На 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%BaO(II)/Al₂O₃ системе (Рис. 68(в)) скорости образования бутанола-1 и этоксиэтана – 0.7 моль·л⁻¹·ч⁻¹ и 0.01 моль·л⁻¹·ч⁻¹, соответственно.

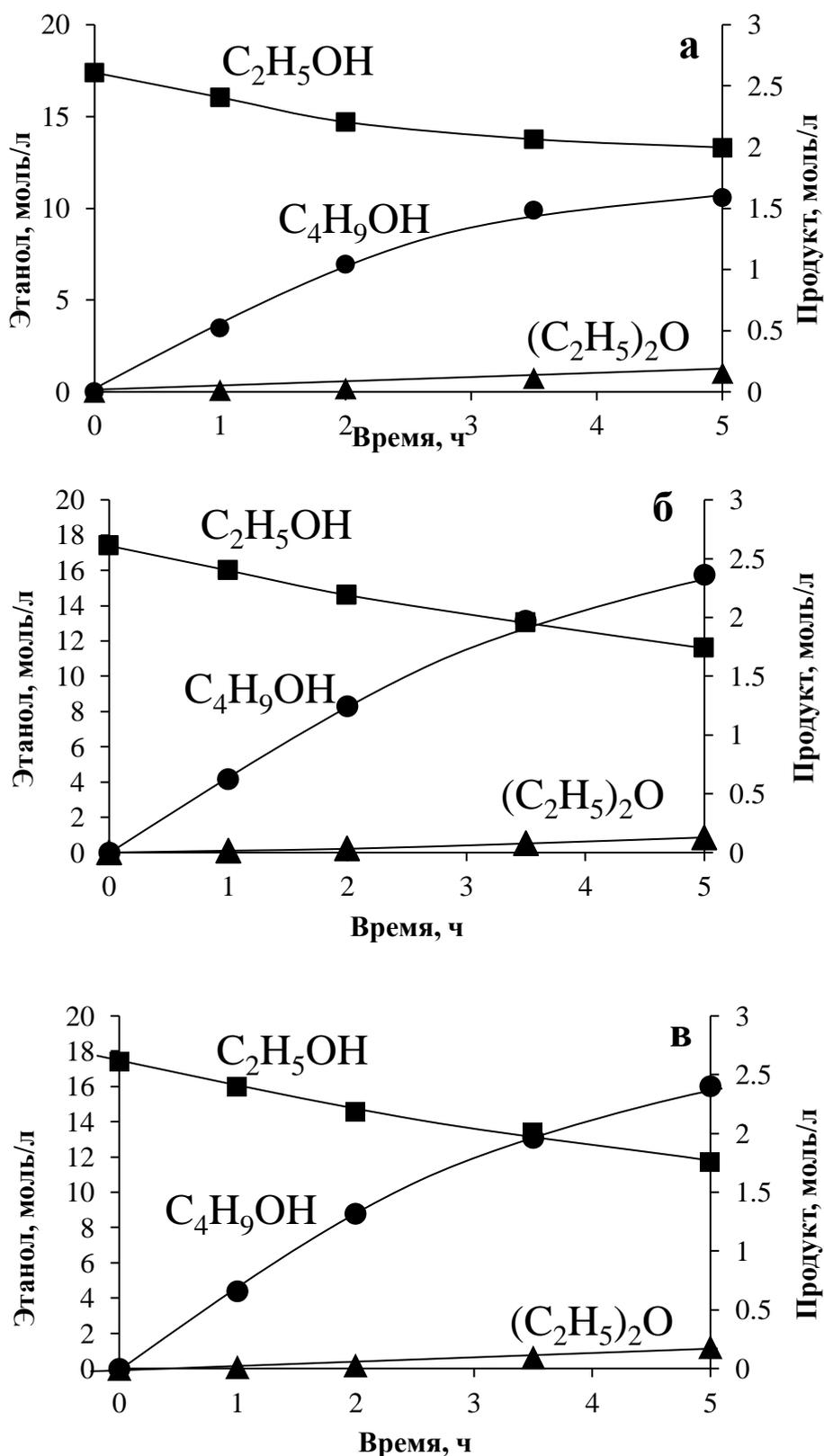


Рисунок 68. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов на 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%CaO(IM)/Al₂O₃ (а), 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%SrO(IM)/Al₂O₃ (б) и 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/5%BaO(IM)/Al₂O₃ (в). Условия: V этанола = 30 мл; m (кат) = 2 г; T = 275 °C

Начальные скорости образования бутанола-1 на катализаторах состава $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%MO(II)/Al_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) сопоставимы с таковой на $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/Al_2O_3$ ($0.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$), что объясняется наличием во всех катализаторах одинакового количества и типа активных центров реакции $Pd^0-Al_2O_3$. Однако, модификация носителя оксидами щелочноземельных металлов (CaO, SrO, BaO) приводит к снижению начальных скоростей в образовании этоксиэтана в 20 раз, по сравнению с $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/Al_2O_3$ ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$).

С ростом конверсии этанола скорость образования бутанола-1 на $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%MO(II)/Al_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) несколько снижается. Оценка скорости образования бутанола-1 в интервале от 2 до 5 ч дает величину $0.2-0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Скорости накопления этоксиэтана на $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%MO(II)/Al_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) меняются незначительно и составляют $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

* * *

Из данных раздела 3.5.9. следует, что вероятный механизм образования из этанола бутанола-1 на $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%MO(II)/Al_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) – это механизм (I). Основным продуктом конверсии этанола на $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%CaO(II)/Al_2O_3$, $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%SrO(II)/Al_2O_3$ и $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%BaO(II)/Al_2O_3$ является бутанол-1 с начальными скоростями образования $0.5, 0.6$ и $0.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, соответственно. Начальная скорость образования основного побочного продукта (этоксиэтан) на $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%MO(II)/Al_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) составляет $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

3.5.10. Активность 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%MO(II)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba)

Для оценки эффективности работы PdCu катализаторов на модифицированных щелочноземельными оксидами Al₂O₃ использовали отношение активности по побочному продукту к активности по бутанолу-1 (Аэ/Аб) (Рис.69). В качестве реперного образца взят наиболее активный из протестированных ранее PdCu катализаторов. Данные сравнительных экспериментов приведены на рис. 69.

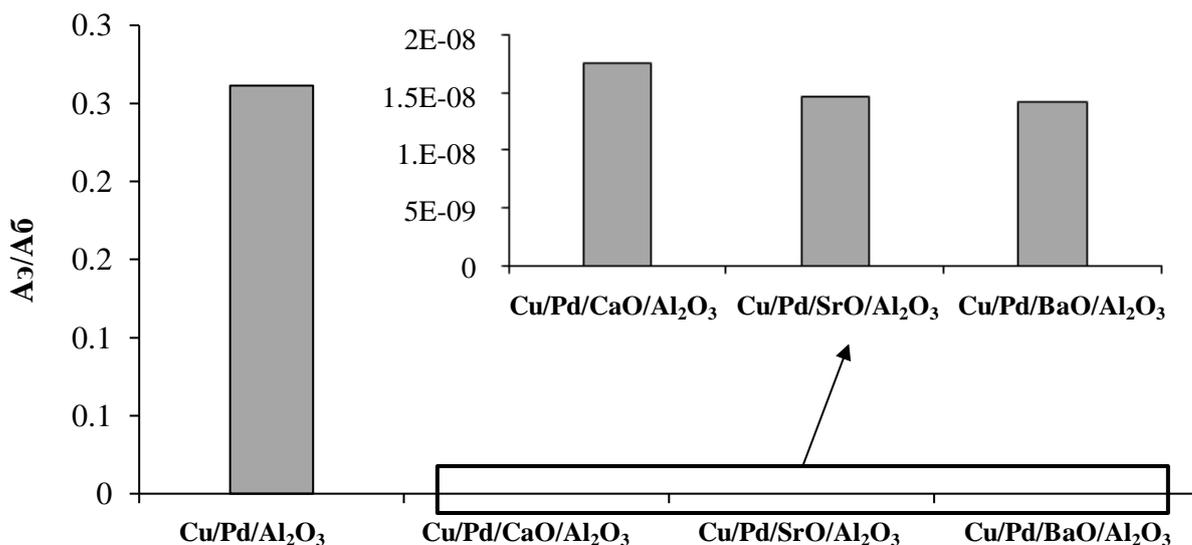


Рисунок 69. Отношение активности по этоксиэтану к активности по бутанолу-1 (Аэ/Аб) для 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/Al₂O₃ и 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%MO(II)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba). Условия тестирования: V(C₂H₅OH) = 30 мл; m(катализатора) = 2 г; T = 275 °C; τ = 2 ч

Из рис. 69 видно, что параметр Аэ/Аб для 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%MO(II)/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba) на 7 порядков меньше, чем для 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/Al₂O₃ системы, что свидетельствует о высокоселективном протекании целевой реакции образования бутанола-1. Среди всех образцов 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%MO(II)/Al₂O₃ наименьшим значением параметра Аэ/Аб характеризуется 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%BaO(II)/Al₂O₃.

Данные по начальной активности 0.2%Cu(II)/0.3%Pd(II)/5%BaO(II)/Al₂O₃ и ряда известных катализаторов конверсии этанола в бутанол-1 приведены на рис. 70.

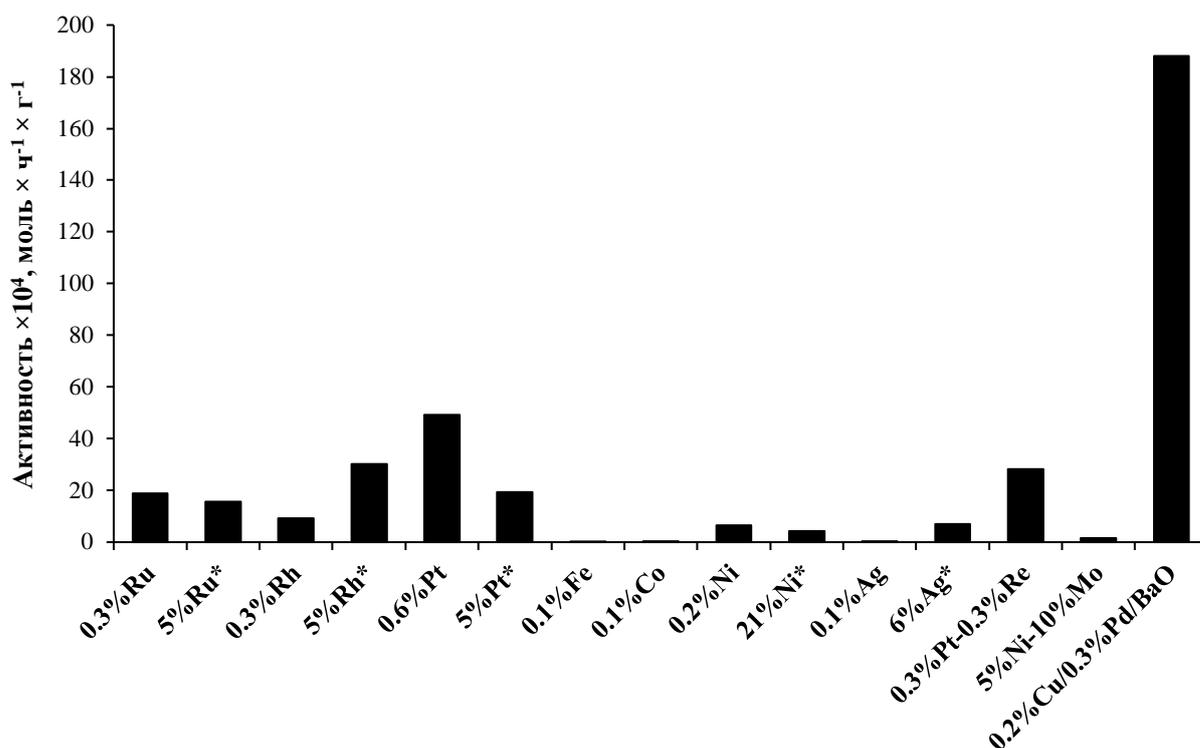


Рисунок 70. Начальная активность по бутанолу-1 образцов M/Al_2O_3 ($M = Ru, Ru^*, Rh, Rh^*, Pt, Pt^*, Co, Fe, Ni, Ni^*, Ag, Ag^*, Pt-Re, Ni-Mo, Cu/Pd/BaO$). $T = 250 - 275$ °C

* Активность катализаторов рассчитана из литературных данных [4]

Из рис. 70 видно, что начальная активность по бутанолу-1 для образца $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/5\%BaO(IM)/Al_2O_3$ равна 188.2×10^{-4} моль \times ч⁻¹ \times г⁻¹. Активность в образовании бутанола-1 катализаторов, содержащих металлы VIII(b) группы (Ru, Rh, Pt, Ni), приготовленных в рамках диссертации, а также рассчитанная из литературных данных [4], составляет $(9.2 - 49.1) \times 10^{-4}$ моль \times ч⁻¹ \times г⁻¹, что в 3 – 60 раз меньше, чем у $0.2\%Cu/0.3\%Pd/BaO/Al_2O_3$. Катализаторы, содержащие металлы железной триады (Fe, Co, Ni), показывают активность по бутанолу-1 $(0.06 - 6.6) \times 10^{-4}$ моль \times ч⁻¹ \times г⁻¹ на 1–3 порядка меньше, чем у $0.2\%Cu/0.3\%Pd/BaO/Al_2O_3$. Нанесенные на носитель металлы I(b) группы (Ag) также демонстрируют довольно низкую активность в образовании бутанола-1 $(0.3 - 6.9) \times 10^{-4}$ моль \times ч⁻¹ \times г⁻¹. Промышленные катализаторы $0.3\%Pt-0.3\%Re/Al_2O_3$ (РБ-35ЮКА), $5\%Ni-10\%Mo/Al_2O_3$ (СГК-5), $21\%Ni/Al_2O_3$ (Crosfield НТС-500), не проявляют высокой активности в целевой реакции. Активность наиболее эффективного из них $0.3\%Pt-0.3\%Re/Al_2O_3$ составляет 28.2×10^{-4} моль \times ч⁻¹ \times г⁻¹, что примерно в 5 раз меньше в сравнении с $0.2\%Cu/0.3\%Pd/BaO/Al_2O_3$ системой. Таким образом, среди всех протестированных катализаторов конверсии этанола наибольшая активность зарегистрирована у $0.2\%Cu/0.3\%Pd/BaO/Al_2O_3$.

Стабильность его работы показана на рис. 71.

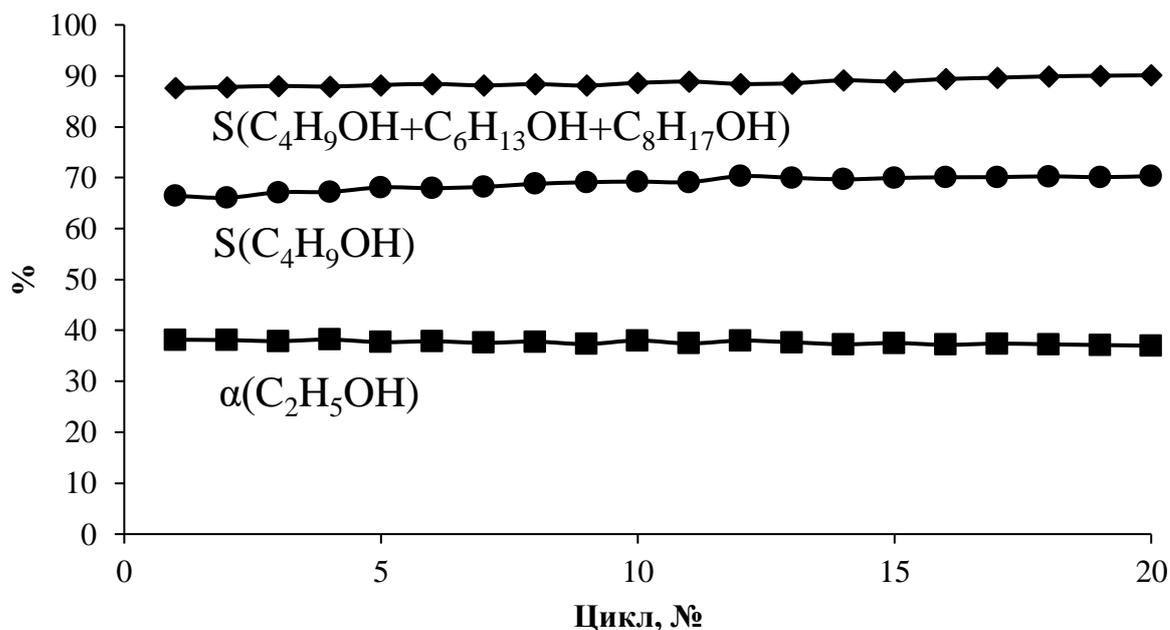


Рисунок 71. Конверсия этанола и селективность по бутанолу-1 и α -спиртам в повторных циклах тестирования навески $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%BaO(II)/Al_2O_3$ катализатора. Условия стандартного цикла тестирования: $V(C_2H_5OH) = 30$ мл; $m(кат) = 2$ г; $T = 275$ °С; 5 ч

Из рис. 71 видно, что $0.2\%Cu(II)/0.3\%Pd(II)/5\%BaO(II)/Al_2O_3$ система не подвергается дезактивации и работает стабильно в течение 100 ч непрерывной работы. Селективность образования бутанола-1 составляет 70% и изменяется в ходе тестирования незначительно. Стоит отметить, что суммарная селективность по полезным продуктам (бутанол-1, гексанол-1, октанол-1) на такой системе составляет ~ 90%, что является очень хорошим показателем.

* * *

Активность разработанного в настоящей диссертации катализатора $0.2\%Cu/0.3\%Pd/BaO/Al_2O_3$ выше в 3 – 1000 раз по сравнению с активностью большинства известных катализаторов конверсии этанола в бутанол-1. При 275 °С, $0.2\%Cu/0.3\%Pd/BaO/Al_2O_3$ катализатор работает стабильно без потери активности в синтезе из этанола бутанола-1 в длительных экспериментах. При 40% конверсии этанола, селективность по бутанолу-1 на $0.2\%Cu/0.3\%Pd/BaO/Al_2O_3$ равна 70%. Суммарная селективность по всем ценным продуктам (α -спиртам) составляет 90%.

Заключение

Основные результаты работы и выводы:

1. Установлено, что при 275 °С на катализаторах Pd/Al₂O₃ и Pd-M/Al₂O₃ (M = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) образование бутанола-1 из этанола протекает по механизму (I) на активных центрах Pd⁰-Al₂O₃. Построены основные маршруты целевой и побочных реакций;
2. Установлено, что дезактивация Pd-содержащих катализаторов происходит за счет сорбции на центрах Pd⁰ монооксида углерода, который выделяется в ходе побочной реакции декарбонилирования этаноля;
3. Разработан подход к синтезу катализаторов, устойчивых к химическому отравлению за счет лиганд-эффекта в системах Pd-M (M = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn). Установлено, что оптимальным промотором палладиевой компоненты катализатора является медь в составе биметаллических частиц со структурой ГЦК и мольным отношением Pd к Cu = 40:60;
4. Определены оптимальные условия синтеза Pd-Cu катализаторов: носитель – Al₂O₃, метод нанесения Pd и Cu – пропитка, прекурсоры – M(NO₃)₂ (M= Pd, Cu), отношение Pd:Cu=1:1, содержание металлов – 0.5 %, последовательный порядок нанесения металлов и T_{восст} = 200 °С;
5. Выявлен основной побочный продукт реакции – этоксиэтан, образующийся на кислых центрах носителя Al₂O₃. Модификация носителя оксидами щелочноземельных металлов (MgO, CaO, SrO и BaO) позволяет уменьшить скорость образования этоксиэтана в случае MgO в 6 раз, в случае CaO, SrO и BaO более чем в 100 раз;
6. При 40% конверсии этанола, селективность по бутанолу-1 для наиболее эффективного Pd-Cu/BaO/Al₂O₃ катализатора равна 70%, а суммарная селективность по α-спиртам равна 90%. Активность по бутанолу-1 для разработанного в настоящей работе Pd-Cu катализатора равна 1.8×10^{-2} моль × ч⁻¹ × г⁻¹, что в 3 – 1000 раз выше по сравнению с известными катализаторами конверсии этанола в бутанол-1. При этом Pd-Cu катализатор работает стабильно в течение не менее 100 ч непрерывной эксплуатации.

Рекомендации

Полученные в настоящей работе высокоактивные и стабильные каталитические системы могут быть использованы в различных реакциях кросс-конденсации биоксигенатов. Например, в синтезе высокомолекулярных кетонов путем конденсации ацетона и линейных α-спиртов; для получения углеводов бензиновой фракции путем конденсации α-спиртов; в конверсии смеси продуктов ферментации биомасс ацетон-этанол-бутанол (АЭБ) в ценные углеводороды и компоненты моторных топлив.

Разработанные подходы к синтезу бифункциональных каталитических систем уже прошли успешную апробацию: были получены новые высокоселективные катализаторы конверсии диметилового эфира в жидкие углеводороды C₅₊ (Matieva Z. M., Nikolaev S. A., **Ezhelenko D.I.** et al. Conversion of dimethyl ether to liquid hydrocarbons over the nano-Pd-ZnHZSM-5 catalyst obtained by laser electrodispersion of the metal // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* – 2022. – V. 97. – № 7. – P. 1792-1802. (IF WoS: 2,75)), а также высокоактивные катализаторы низкотемпературного окисления CO (Liberman E.Yu, Nikolaev S.A., **Ezhelenko D.I.** et al. Effect of the chemical atmosphere of the thermolysis of the complex PdAg₂(OAc)₄(HOAc)₄ on the formation of active centers in Pd–Ag/CeO₂ catalysts for the low-temperature oxidation of carbon monoxide // *Kinetics and Catalysis* – 2018. – V. 59. – № 6. – P. 766-775. (IF WoS: 0,93)). Из вышеприведенных данных есть основания полагать, что разработанные методики синтеза могут быть в дальнейшем использованы для получения новых высокоэффективных гетерогенных катализаторов.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В настоящее время можно выделить 2 направления разработки темы диссертации:

- 1) для синтеза еще более активных катализаторов представляет интерес детальное изучение процесса их химического отравления, включая исследование влияния на структуру и свойства катализаторов адсорбции продуктов и интермедиатов реакции таких как: водород, этаналь, сложные и простые эфиры, тяжелые олигомеры и вода;
- 2) увеличение селективности процесса (с 90 до 99.4%) путем модификации кислотных центров катализатора, например щелочными металлами (K, Na, Li), SnO₂, ZnO и др.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – старшему научному сотруднику, к.х.н. Сергею Александровичу Николаеву за помощь в выполнении и написании диссертации.

Автор выражает благодарность:

- профессору, заведующему лабораторией № 12 "Каталитических нанотехнологий" ИХХС имени А.В. Топчиева РАН, д.х.н. Марку Вениаминовичу Цодикову за помощь в проведении каталитических экспериментов;
- ведущему научному сотруднику лаборатории № 12 "Каталитических нанотехнологий" ИХХС имени А.В. Топчиева РАН, к.х.н. Андрею Валерьевичу Чистякову за всестороннюю поддержку и помощь в обсуждении результатов настоящей диссертации, а также за проведение исследований катализаторов методами температурно-программируемой десорбции аммиака и температурно-программируемого восстановления водородом;
- младшему научному сотруднику лаборатории № 12 "Каталитических нанотехнологий" ИХХС имени А.В. Топчиева РАН, к.х.н. Полине Александровне Чистяковой за помощь в проведении каталитических тестов и предоставление эталонных катализаторов сравнения $0.4\%Pd-0.2\%Cu/Al_2O_3-bim$, $0.3\%Pt-0.3\%Re/Al_2O_3$, $5\%Ni-10\%Mo/Al_2O_3$;
- доценту кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, к.х.н. Елене Юрьевне Либерман за проведение исследований катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота и предоставление эталонного катализатора сравнения $0.2\%Cu/0.3\%Pd/Al_2O_3-ac$;
- старшему научному сотруднику лаборатории № 2 "Химии нефти и нефтехимического синтеза" ИХХС имени А.В. Топчиева РАН, к.ф.-м.н. Ивану Сергеевичу Лёвину за помощь в исследовании образцов методом рентгенофазового анализа и интерпретации полученных результатов;
- ведущему специалисту Сергею Владимировичу Максимову и к.х.н. Александру Владимировичу Егорову за исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии;
- ведущему специалисту Станиславу Викторовичу Дворяку за исследование катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;

- старшему научному сотруднику, к.ф.-м.н. Константину Игоревичу Маслакову за исследование катализаторов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота;
- заведующему лабораторией полупроводниковой квантовой электроники ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, д.ф.-м.н. Сергею Александровичу Гуревичу за предоставление эталонных катализаторов сравнения 0.08%Pd-0.04%Cu/Al₂O₃-LED, 0.05%Pd-0.01%Cu/Al₂O₃-LED, 0.04%Pd-0.001%Cu/Al₂O₃-LED;
- ведущему научному сотруднику, к.х.н. Марине Ильиничне Шилиной за исследование катализаторов методом Фурье ИК-спектроскопии диффузного отражения;
- ведущему научному сотруднику, д.х.н. Татьяне Николаевне Ростовщиковой за ценные советы и рекомендации при подготовке текста диссертации;
- профессору, д.х.н. Екатерине Сергеевне Локтевой за ценные советы и помощь в исследовании катализаторов методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Автор выражает огромную благодарность своей семье, родным и друзьям за всестороннюю поддержку и помощь.

Работа выполнена при финансовой поддержке: гранта РФФИ № 20-33-90011 Аспиранты (исполнитель) и гранта РФФИ № 18-73-10216 (исполнитель).

Список сокращений

ААС – атомно–абсорбционная спектроскопия

ТПД – температурно–программируемая десорбция

ТПВ – температурно–программируемое восстановление

ИКС ДО – инфракрасная спектроскопия диффузного отражения

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМ-ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

ЭДА – энергодисперсионный анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ГХ – газовая хроматография

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

ХМС – хромато–масс спектрометрия

ГАП – гидроксипатиты

ДКР – дифференциальная кривая распределения диаметра пор по объему

БЭТ – уравнение Брунауэра-Эммета-Теллера

Список литературы

1. Sun J., Wang Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals // ACS Catalysis. – 2014. – V. 4. – P. 1078–1090.
2. Gabriëls D., Hernández W.Y., Sels B., Van Der Voort P., Verberckmoes A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization // Catalysis Science & Technology – 2015. – V. 5. – P. 3876–3902.
3. Kozłowski J.T., Davis R.J. Heterogeneous catalysts for the Guerbet coupling of alcohols // ACS Catalysis. – 2013. – V. 3. – P. 1588 –1600.
4. Riittonen T., Toukoniitty E., Madhani D.K., Leino A.–R., Kordas K., Szabo M., Sapi A., Arve K., Wärnå J., Mikkola J.–P. One–pot liquid–phase catalytic conversion of ethanol to 1–butanol over aluminium oxide – the effect of the active metal on the selectivity // Catalysts. – 2012. – V. 2. – P. 68–84.
5. Gines M. J. L., Iglesia E. Bifunctional Condensation Reactions of Alcohols on Basic Oxides Modified by Copper and Potassium // Journal of Catalysis. – 1998. – V. 176. – P. 155–172.
6. Ogo S., Onda A., Yanagisawa K. Selective synthesis of 1–butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 402. – P. 188–195.
7. Ho C. R., Shylesh S., and Bell A. T. Mechanism and Kinetics of Ethanol Coupling to Butanol over Hydroxyapatite // ACS Catalysis. – 2016. – V. 6. – P. 939–948.
8. Yang C., Meng Z.Y. Bimolecular Condensation of Ethanol to 1–Butanol Catalyzed by alkali cation Zeolites // Journal of Catalysis. – 1993. – V. 142. – P. 37–44.
9. Ndou A.S., Plint N., Coville N.J. Dimerisation of ethanol to butanol over solid–base catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 251. – P. 337–345.
10. Cosimo J.I.D., Apesteguía C. R., Ginés M. J. L. and Iglesia E. Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on Mg_yAlO_x catalysts // Journal of Catalysis. – 2000. – V. 190. – P. 261–275.
11. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа Часть I. – М.: Изд–во МГУ, 1963. – 103с.
12. Романовский Б.В. Развитие теоретических представлений в гетерогенном катализе (1950–е годы). Вклад российских ученых // Журнал Химия – 2005. – №7. – С.679.
13. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.–х. спец. Вузов. – М.: Высш. Шк.,1988. – 146 с.

14. Никольский В.П. Справочник химика. – М.: Изд-во ГХИ, 1963, Т. 1. – 341с.
15. Wang B., Tao L., Cheng Y., Yang F., Jin Y., Zhou C., Yu H., Yang Y. Electrocatalytic Oxidation of Small Molecule Alcohols over Pt, Pd, and Au Catalysts: The Effect of Alcohol's Hydrogen Bond Donation Ability and Molecular Structure Properties // *Catalysis*. – 2019. – V. 9. – P. 387–396.
16. Jens Hagen *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. – W: Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – P. 140.
17. Shinohara Y., Nakajima T., Suzuki S., Mishima S., Ishikawa H. A Computational Chemical Investigation of the Dehydration and Dehydrogenation of Ethanol on Oxide Catalysts // *Journal of Chemical Software*. – 1998. – V. 4. – № 3. – P. 89–100.
18. Ndou A.S., Coville N.J. Self-condensation of propanol over solid-base catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 275. – P. 103–110.
19. Davidson J. M., McGregor C. M., Doraiswamy L. K. The Kinetics of the Palladium-Catalyzed Vapor-Phase Thermal Decomposition of Ethanol // *ACS Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – V. 40. – № 1. – P. 101–107.
20. Orazi V., Juan A., González E.A., Marchetti J. M., Jasen P.V. DFT study of ethanol adsorption on CaO (0 0 1) surface // *Applied Surface Science*. – 2020. – V. 500. – P. 144254.
21. Chiang H.-N., Nachimuthu S., Cheng Y.-C., Damayanti N. P., Jiang J.-C. A DFT study of ethanol adsorption and decomposition on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0 0 0 1) surface // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 363. – P. 636–643.
22. Radilla J., Boronat M., Corma A., Illas F. Structure and bonding of ethoxy species adsorbed on transition metal surfaces // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2010. – V. 126. – P. 223–229.
23. Idriss H., Seebauerr E.G. Reactions of ethanol over metal oxides // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – V. 152. – P. 201–212.
24. Рожков И.В., Алмазов О.А., Ильинский А.А. Получение жидкого водорода. – М.: Изд-во «Химия», 1967. – С. 20–21.
25. Шеляпина М.Г. Структура, стабильность и динамика многокомпонентных гидридов металлов по данным теории функционала плотности и ядерного магнитного резонанса.: дис. д-ра физ.-мат. наук. СПбГУ, С.-П., 2018 – С. 20–28.
26. Tsuchida T., Kubo J., Yoshioka T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2008. – V. 259. – № 2. – P. 183–189.

27. Hann A., Lapworth A. Optically active esters of β -ketonic and β -aldehydic acids. Part IV. Condensation of aldehydes with menthyl acetoacetate // *Journal of the Chemical Society*. – 1904. – V. 85. – P. 46–55.
28. Bell R.P. The kinetics of the aldol condensation // *Journal of the Chemical Society*. – 1937. – V. 343. – P. 1637–1640.
29. Bonhoeffer K.F., Walters W.D. Enolisierung und Aldolkondensation // *Zeitschrift für Physikalische Chemie A* – 1938. – V. 181. – P. 441–448.
30. Bell R.P., McTigue P.T. Kinetics of the aldol condensation of acetaldehyde // *Journal of the Chemical Society*. – 1960. – V. 603. – P. 2983–2994.
31. Matsuyama H. Thermal Analysis of the Aldol Condensation // *Proceedings of the Japan Academy*. – 1951. – V. 27. – P. 552–555.
32. Tatsuya Y., Nobuhide T., Masaji M. Studies of Chemical Kinetics by Means of the Velocity of Sound. II. The Condensation of Acetaldehyde to Aldol // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1965. – V. 38. – № 5. – P. 763–765.
33. Lieben A. Über die Condensation der Aldehyde // *Monatshefte für Chemie*. – 1901. – V. 22. – P. 289–313.
34. Casale M.T., Richman A.R., Elrod M.J., Garland R.M., Beaver M.R., Tolbert M.A. Kinetics of acid-catalyzed aldol condensation reactions of aliphatic aldehydes // *Atmospheric Environment*. – 2007. – V. 41. – P. 6212–6224.
35. Ji W., Chen Y., Kung H.H. Vapor phase aldol condensation of acetaldehyde on metal oxide catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – V. 161. – P. 93–104.
36. Young Z. D., Hanspal S., Davis R. J. Aldol Condensation of Acetaldehyde over Titania, Hydroxyapatite, and Magnesia // *ACS Catalysis*. – 2016. – V. 6. – P. 3193–3202.
37. Zhang H., Ibrahim M.Y.S., Flaherty, D. W. Aldol condensation among acetaldehyde and ethanol reactants on TiO₂: Experimental evidence for the kinetically relevant nucleophilic attack of enolates // *Journal of Catalysis*. – 2018. – V. 361. – P. 290–302.
38. Tsuchida T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. Direct Synthesis of n-Butanol from Ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – V. 45. – № 25. – P. 8634–8642.
39. Chiericato A., Ochoa J.V., Bandinelli C., Fornasari G., Cavani F., Mella M. On the chemistry of ethanol on basic oxides: Revising mechanisms and intermediates in the lebedev and guerbet reactions // *ChemSusChem*. – 2014. – V. 8. – № 2. – P. 377–388.

40. Rekoske J.E., Barteau M.A. Competition between Acetaldehyde and Crotonaldehyde during Adsorption and Reaction on Anatase and Rutile Titanium Dioxide // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – P. 2061–2070.
41. Rekoske J.E., Barteau M.A. Kinetics, Selectivity, and Deactivation in the Aldol Condensation of Acetaldehyde on Anatase Titanium Dioxide // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – V. 50. – P. 41–51.
42. Ryma U., Hunger M., Weitkamp J. 23-P-23-Catalytic in-situ infrared spectroscopic study of n-butylaldehyde aldol condensation // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2001. – V. 135. – P. 235.
43. Tsuji H., Yagi F., Hattori H., Kita H. Self-condensation of n-butylaldehyde over solid base catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1994. – V. 148. – № 2. – P. 759–770.
44. Hattori H. Heterogeneous basic catalysis // *Chemical Reviews*. – 1995. – V. 95. – № 3. – P. 537–558.
45. Pham T. N., Zhang L., Shi D., Komarneni M. R., Ruiz M. P., Resasco D. E, Faria J. Fine-Tuning the Acid-Base Properties of Boron-Doped Magnesium Oxide Catalyst for the Selective Aldol Condensation // *ChemCatChem*. – 2016. – V. 8. – P. 3611–3620.
46. Ponec V., Bond G.C. Catalysis by metals and alloys // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1995. – V. 96. – P. 744.
47. Gribble G. W. *Reductions in Organic Chemistry* – W. DC: American Chemical Society. – 1996. – P. 429.
48. Christmann K. Interaction of hydrogen with solid surfaces // *Surface Science Reports*. – 1988. – V. 9 – № 1–3. – P. 1–163.
49. Kroes G.J., Gross A., Baerends E.-J., Scheffler M., McCormack D.A. Quantum theory of dissociative chemisorption on metal surfaces // *Accounts of Chemical Research*. – 2002. – V. 35 – № 3. – P. 193–200.
50. Ferrin P., Kandoi S., Nilekar A.U., Mavrikakis M. Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study // *Surface Science*. – 2012. – V. 606 – № 7–8. – P. 679–689.
51. Roberts J.D., Caserio M.C. *Basic Principles of Organic Chemistry*, second edition. – W. A. Benjamin, Inc. , Menlo Park, CA. – 1977. – 622 pp.
52. Redina, E.A., Vikanova, K.V., Kapustin, G.I., Mishin, I.V., Tkachenko, O.P., Kustov, L.M. Selective Room-Temperature Hydrogenation of Carbonyl Compounds under Atmospheric Pressure over Platinum Nanoparticles Supported on Ceria-Zirconia Mixed Oxide // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – V. 26. – P. 4159–4170.

53. Sandrock G. Panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – V. 293. – P. 877–888.
54. Marcu I.C., Tanchoux N., Fajula F., Tichit D. Catalytic conversion of ethanol into butanol over M–Mg–Al mixed oxide catalysts (M = Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) obtained from LDH precursors // *Catalysis Letters*. – 2013. – Vol. 143. – № 1. – P. 23–30.
55. Nikolaev, S.A., Chistyakov, A.V., Zharova, P.A., Tsodikov M.V., Krotova I.N., Ezzgelenko D.I. Synergistic effect of gold and copper in the catalytic conversion of ethanol to linear α -alcohols // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – V.56. – P.730.
56. Li S., Zhu X., An H., Zhao X., Wang Y. Ethanol Guerbet Condensation to n-Butanol or C4–C8 Alcohols over Ni/TiO₂ Catalyst // *ChemistrySelect*. – 2020. – V.5. – P. 8669–8673.
57. Chistyakov A.V., Nikolaev S.A., Zharova P.A., Tsodikov M.V., Manenti F. Linear α -alcohols production from supercritical ethanol over Cu/Al₂O₃ catalyst // *Energy*. – 2019. – V. 166. – P. 569–576.
58. Cimino S., Lisi L., Romanucci S. Catalysts for conversion of ethanol to butanol: Effect of acid–base and redox properties // *Catalysis Today*. – 2018. – V. 304. – P. 58–63.
59. Jiang D, Wu X., Mao J., Jun Ni J., Li X. Continuous catalytic upgrading of ethanol to n-butanol over Cu–CeO₂/AC catalysts // *Chemical Communications*. – 2016. – V. 52. – P. 13749.
60. Guan Y., Hensen E.J.M. Ethanol dehydrogenation by gold catalysts: The effect of the gold particle size and the presence of oxygen // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – V. 361. – P. 49–56.
61. Ordóñez S., Díaz E., León M., Faba L. Hydrotalcite–derived mixed oxides as catalysts for different C–C bond formation reactions from bioorganic materials // *Catalysis Today*. – 2011. – V.167. – P. 71–76.
62. Cosimo J. I. D., Díez V. K., Xu M., Iglesia E., Apesteguía C. R. J. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg–Al Basic Oxides // *Catalysis*. – 1998. – V. 178. – P. 499–510.
63. Aitchison H., Wingad R.L., Wass D. F. Homogeneous Ethanol to Butanol Catalysis – Guerbet Renewed // *ACS Catalysis*. – 2016. – V. 6. – № 10. – P. 7125–7132.
64. Koda K., Matsu-ura T., Obora Y., Ishii Y. Guerbet Reaction of Ethanol to n-Butanol Catalyzed by Iridium Complexes // *Chemistry Letters*. – 2009. – V. 38. – P. 838–839.
65. Sakaguchi S., Kubo T., Ishii Y. A Three-Component Coupling Reaction of Aldehydes, Amines, and Alkynes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – V. 40. – P. 2534–2536.

66. Matsu-ura T., Sakaguchi S., Obora Y., Ishii Y. Guerbet reaction of primary alcohols leading to beta-alkylated dimer alcohols catalyzed by iridium complexes // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2006. – V. 71. – P. 8306 – 8308.
67. Xu G., Lammens T., Liu Q., Wang X., Dong L., Caiazzo A., Ashrat N., Guan J., Mu X. Direct self-condensation of bio-alcohols in the aqueous phase // *Green Chemistry*. – 2014. – V. 16. – P. 3971–3977.
68. Fujita K. I., Yoshida T., Imori Y., Yamaguchi R. Dehydrogenative Oxidation of Primary and Secondary Alcohols Catalyzed by a Cp*Ir Complex Having a Functional C,N-Chelate Ligand // *Organic Letters*. – 2011. – V. 13. – P. 2278–2281.
69. Chakraborty S., Piszal P.E., Hayes C.E., Baker R. T., Jones W. D. Highly Selective Formation of n-Butanol from Ethanol through the Guerbet Process: A Tandem Catalytic Approach // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137. – P. 14264–14267.
70. Tanaka Y.; Utsunomiya M. U.S. Patent 20100298613, 2010.
71. Dowson G.R.M., Haddow M.F., Lee J., Wingad R.L., Wass D. F. Catalytic conversion of ethanol into an advanced biofuel: unprecedented selectivity for n-butanol // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – V. 52. – P. 9005–9008.
72. Dvornikoff M. N., Farrar M. W. Condensation of Alcohols // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1957. – V. 22. – P. 540–542.
73. Gallo J.M.R., Bueno J.M.C., Schuchardt U. Catalytic transformations of ethanol for biorefineries // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2014. – V. 25. – № 12. – P. 2229–2243.
74. Angelici C., Weckhuysen B.M., Bruijninx P.C.A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals // *ChemSusChem*. – 2013. – V. 6. – № 9. – P. 1595–1614.
75. Sato A.G., Volanti D.P., Meira D.M., Damyanova S., Longo E., Bueno J.M.C Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion // *Journal of Catalysis*. – 2013. – V. 307. – P. 1–17.
76. Wu X, Fang G, Tong Y, Jiang D, Liang Z, Leng W, Xu K, Wang H, Li X. Catalytic upgrading of ethanol to n-butanol: progress in catalyst development // *ChemSusChem*. – 2018. – V.11. – P.71–85.
77. Silvester L., Lamonier J.-F., Faye J., Capron M., Vannier R.-N., Lamonier C., Dubois J.-L., Couturier J.-L., Calaisd C., Dumeignil F. Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents // *Catalysis Science & Technology*. – 2015. – Vol. 5. – № 5. – P. 2994–3006.

78. Carvalho D.L., Avillez R.R., Rodrigues M.T., Borges L.E.P., Appel L.G. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 415–416. – P. 96–100.
79. Carvalho D.L., Borges L.E.P., Appel L.G., Piscina P.R., Homs N. In situ infrared spectroscopic study of the reaction pathway of the direct synthesis of n-butanol from ethanol over MgAl mixed-oxide catalysts // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 213. – P. 115–121.
80. León M., Díaz E., Vega A., Ordóñez S., Auroux A. Consequences of the iron–aluminium exchange on the performance of hydrotalcite–derived mixed oxides for ethanol condensation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 102. – P. 590–599.
81. Marcu I.C., Tichit D., Fajula F., Tanchoux N. Catalytic valorization of bioethanol over Cu–Mg–Al mixed oxide catalysts // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol. 147. – № 3–4. – P. 231–238.
82. Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 212. – P. 17–60.
83. Farrauto R.J., Bartholomew C.H. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. – London: Blackie Academic and Professional. – 1997. – P. 754.
84. Ruckenstein E., Dadyburjor D.B. Sintering and Redispersion in Supported Metal Catalysts. // *Reviews in Chemical Engineering*. – 1983. – V.1. – № 3. – P. 251–350.
85. Bartholomew C.H., Fuentes G.A. (Eds.) *Catalyst Deactivation // Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1997. – V.111. – P. 585–592.
86. Sun Z., Vasconcelos A.C., Bottari G., Stuart M.C.A., Bonura G., Cannilla C., Frusteri F., Barta K. Efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the Guerbet reaction over copper– and nickel–doped porous // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – V. 5. – P. 1738–174.
87. Irantzu Sádaba, Manuel López Granados, Anders Riisager, Esben Taarning. Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions // *Green Chemistry*. – 2015. – V. 17. – P. 4133–4145.
88. D. J. M. de Vlieger, B. L. Mojet, L. Lefferts, K. Seshan. Aqueous Phase Reforming of ethylene glycol – Role of intermediates in catalyst performance // *Journal of Catalysis*. – 2012. – V. 292. – P. 239–245.
89. Ardiyanti A.R., Khromova S.A., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A., Heeres H.J. Catalytic Hydrotreatment of Fast-Pyrolysis Oil Using Non-Sulfided Bimetallic Ni–Cu Catalysts on a δ -Al₂O₃ Support // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – V. 117–118. – P. 105–117.

90. Oudar J., Wise H. Deactivation and Poisoning of Catalysts. – New York: Marcel Dekker. – 1985. – 325 pp.
91. Hegedus L.L., McCabe R.W. Catalyst Poisoning// Studies in Surface Science and Catalysis. – 1980. – Vol. 6. – P. 471–505.
92. Bartholomew C.H. Mechanisms of Nickel Catalyst Poisoning // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1987. – Vol. 34. – P. 81–104.
93. Rostrup-Nielsen J.R. Promotion by Poisoning // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1991. – V. 68. – P. 85–101.
94. Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chudakova M.V., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Tsodikov M.V. Novel gold catalysts for the direct conversion of ethanol into C₃+hydrocarbons // Journal of Catalysis. – 2013. V. – 297. – P. 296–305.
95. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I. The effect of H₂ treatment at 423–573 K on the structure and synergistic activity of Pd–Cu alloy catalysts for low-temperature CO oxidation // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – V. 208. – P. 116–127.
96. Nikolaev, S.A., Krotova I.N. Partial hydrogenation of phenylacetylene over gold- and palladium-containing catalysts // Petroleum Chemistry. – 2013. – V. 53. – № 6. – P. 394–400.
97. Наумкин А.В., Васильков А.Ю., Волков И.О., Смирнов В.В., Николаев С.А. Фотоэлектронные спектры и строение композитов, полученных иммобилизацией наночастиц Au, Ni и Au+Ni из коллоидных растворов в триэтилаmine на SiO₂// Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – № 4. – С. 445–449.
98. Zhanaveskin K.L., Lukashev R.V., Makhin M.N., Zhanaveskin L.N. Hydrothermal preparation of porous materials from a rutile-quartz concentrate // Ceramics International. – 2014. – V. 40. – № 10. – P. 16577–16580.
99. Tjurina L.A., Smirnov V.V., Potapov D.A., Nikolaev S.A., Esipov S.E., Beletskaya I.P. Synthesis of cluster alkyl and aryl Grignard reagents in solution // Organometallics. – 2004. – V. 23. – № 6. P. – 1349–1351.
100. Николаев С.А., Голубина Е.В., Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Ткаченко О.П. Активность Au-, Ni- и Au–Ni-катализаторов в реакциях паровой конверсии и окисления монооксида углерода // Кинетика и Катализ. – 2014. – Т. 55. – № 3. – С. 326–333.
101. Занавескин К.Л., Лукашев Р.В., Маслеников А.Н., Терехов А.В., Махин М.Н., Занавескин Л.Н. Получение пористых материалов из лейкоксенового концентрата // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 8. – С. 858–864.
102. Dik P.P., I.G. Danilova, I.S. Golubev, Kazakov M.O., Nadeina K.A., Budukva S.V., Pereyma V.Yu, Klimov O.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu, Bok T.O., Dobryakova I.V.,

Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S. Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/zeolite–Al₂O₃: Influence of zeolite properties // *Fuel*. – 2019. – V. 237. – P. 178–190.

103. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Krotova I.N., Shilina M.I., Chistyakov A.V., Kriventsov V.V. The effect of metal deposition order on the synergistic activity of Au–Cu and Au–Ce metal oxide catalysts for CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015 – V. 168. – P. 303–312.

104. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Ezzhelenko D.I. The activity of mono– and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub– and supercritical ethanol to butanol // *Journal of Catalysis*. – 2019. – V.369. – P.501–517.

105. Chistyakov A.V., Zharova P.A., Nikolaev S.A., Tsodikov M.V. Direct Au–Ni/Al₂O₃ catalysed cross–condensation of ethanol with isopropanol into pentanol–2 // *Catalysis Today*. – 2017. – V. 279. – P. 124–132.

106. Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Николаев С.А., Кротова И.Н., Эзжелекно Д.И. Превращение этанола в линейные первичные спирты на золото–, никель– и золото–никелевых катализаторах // *Кинетика И Катализ*. –2016. –Т. 57. – № 6. –С. 807–816.

107. Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Liberman E.Yu, Konkova T.V., Tsodikov M.V. Effects of Support on the Formation and Activity of Gold Catalysts for Ethanol Conversion to Butanol // *Petroleum Chemistry* – 2021. – V. 61. – P. 748-761.

108. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Shilina M.I. PdCu nanoalloy supported on alumina: A stable and selective catalyst for the conversion of bioethanol to linear a–alcohols // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 379. – P. 50–61.

109. Ezzhelenko D.I., Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Tsodikov M.V. Deactivation Mechanism of Palladium Catalysts for Ethanol Conversion to Butanol // *Petroleum Chemistry* – 2021. – V. 61. – P. 504-515.

110. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscow L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – V. 57. – № 4. – P. 603–619.

111. Hu Z., Li W.–Z., Sun K.–Q., Xu B.–Q. Effects of support pre–calcination on the NO_x storage and reduction performance of Pt–BaO/Al₂O₃ catalysts. // *Catalysis Science & Technology*. – 2013. – V. 3. – P. 2062–2071.

112. Bertarione S., Scarano D., Zecchina A., Johánek V., Hoffmann J., Schauer mann S., Frank M.M., Libuda J., Rupprechter G., Freund H.–J. Surface reactivity of Pd nanoparticles

supported on polycrystalline substrates as compared to thin film model catalysts: Infrared study of CO adsorption. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2004. – V. 108. – P. 3603–3613.

113. Bradshaw A.M., Hoffmann F.M. The chemisorption of carbon monoxide on palladium single crystal surfaces: IR spectroscopic evidence for localized site adsorption. // *Surface Science*. – 1978. – V. 72. – P. 513–535.

114. Vannice M.A., Wang S–Y. Determination of IR extinction coefficients for linear– and bridged–bonded CO on supported palladium. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 1981. – V. 85. – P. 2543–2546.

115. Jackson S.D., Hargreaves J.S.J. (Ed.) *Metal Oxide Catalysis*. – W: Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. – P. 1–887.

116. Davydov A.A., Sheppard N.T. (Ed.) *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces* – E.: John Wiley & Sons Ltd, 2003. – P. 1–668.

117. Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zaikov–skii V.I., Stonkus O.A., Danilova I.G., Plyasova L.M., Polukhina I.A., Boronin A.I. Metal–support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // *Applied Catalysis. B: Environmental*. – 2010. – V. 97. – № 1–2. – P. 57–71.

118. DeWilde J.F., Czopinski C.J., Bhan A. Ethanol Dehydration and Dehydrogenation on γ -Al₂O₃: Mechanism of Acetaldehyde Formation // *ACS Catalysis*. – 2014. – V. 4. – № 1. – P. 4425–4433.

119. Ezzhelenko D.I., Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Tsodikov M.V. An Insight into Deactivation of Pd/Al₂O₃ Catalyst for Bioethanol Conversion // *Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, Abstracts*. – Novosibirsk, Russia. 2021. – P. 300-301.

120. Argyle M.D., Bartholomew C.H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review // *Catalysts*. – 2015. – V. 5. – № 1. – P. 145–269.

121. Crabbe E., Nolasco–Hipolito C., Kobayashi G., Sonomoto K., Ishizaki A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties // *Process Biochemistry*. – 2001. – V. 37. – № 1. – P. 65–71.

122. Sádaba I., Granados M.L., Riisager A., Taarning E. Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions // *Green Chemistry*. – 2015. – V. 17. – № 8. – P. 4133–4145.

123. Besson M., Gallezot P. Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions // *Catalysis Today*. – 2003. – V. 81. – № 4. – P. 547–559.

124. Andrade M.A., Martins L.M.D.R.S. Supported palladium nanocatalysts: recent findings in hydrogenation reactions // *Processes*. – 2020. – V. 8(9). – № 1172. – P. 1–41.
125. Zhu M., Xu L., Du L., An Y., Wan C. Palladium supported on carbon nanotubes as a high-performance catalyst for the dehydrogenation of dodecahydro-n-ethylcarbazole // *Catalysts*. – 2018. – V. 8(12). – № 638. – P. 1–11.
126. Senanayake S.D., Zhou J., Baddorf A.P., Mullins D.R. The reaction of carbon monoxide with palladium supported on cerium oxide thin films // *Surface Science*. – 2007. – V. 601. – № 15. – P. 3215–3223.
127. Royer S., Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides // *ChemCatChem*. – 2011. – V. 3. – № 1. – P. 24–65.
128. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов // *Успехи Химии*. – 2014. – Т. 83. – № 8. – С. 718–732.
129. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Krotova I.N. Effect of promoter M (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) on the activity of Pd-M/Al₂O₃ catalysts of ethanol conversion into α -alcohols // *Kinetics and Catalysis* – 2020. – V. 61. – № 6. – P. 955-963.
130. Эжжеленко Д.И. Влияние синтетических параметров на эффективность Pd-Cu/Al₂O₃ катализаторов в превращении этанола в бутанол-1 // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»*. – Москва, Россия. 2020.
131. Эжжеленко Д.И., Николаев С.А., Чистяков А.В., Чистякова П.А. Влияние метода синтеза биметаллических палладий-содержащих катализаторов на конверсию этанола в бутанол-1 // *Тезисы докладов X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии*. – Москва, Россия. 2020. – С.168.
132. Эжжеленко Д.И., Николаев С.А., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Цодиков М.В. Влияние модификации Al₂O₃ оксидами металлов IIa группы на активность в конверсии этанола в целевой (бутанол-1) и побочный (эферы) продукты // *Тезисы докладов XXXII Симпозиума Современная химическая физика*. – Туапсе, Россия. 2020. – С.182-183.
133. Эжжеленко Д.И. Влияние промотирования носителя металлами IIa группы на активность Pd-Cu/MO_x-Al₂O₃ (M=Mg, Ca, Sr и Ba) катализаторов превращения этанола в бутанол-1 // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»*. – Москва, Россия. 2021.

134. Эжжеленко Д.И. Закономерности каталитического действия Pd-Cu/MO_x-Al₂O₃ (M=Mg, Ca, Sr и Ba) систем в превращении этанола в бутанол-1 // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»*. – Москва, Россия. 2022.
135. Hammer B., Nørskov J.K. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts // *Advances in Catalysis*. – 2000. – V. 45. – P. 71–129.
136. Chen J., Li Y., Lu N., Tian C., Han Z., Zhang L., Fang Y., Qian B., Jiang X., Cui R. Nanoporous PdCe bimetallic nanocubes with high catalytic activity towards ethanol electro-oxidation and the oxygen reduction reaction in alkaline media // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – № 46. – P. 23560–23568.
137. Mierczynski, P., Maniukiewicz, W., Zaborowski, M., Ciesielski, R., Kedziora, A., Maniecki, T. P. The effect of palladium and CeO₂ on the catalytic and physicochemical properties of copper catalysts in methanol synthesis. // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2014. – V. 114. – № 1. – P. 211–228.
138. Hoang, D. L., Dang, T. T. H., Engeldinger, J., Schneider, M., Radnik, J., Richter, M., Martin, A. TPR investigations on the reducibility of Cu supported on Al₂O₃, zeolite Y and SAPO-5. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184. – № 8. – P. 1915–1923.
139. Di L., Xu W., Zhan Z., Zhang X. Synthesis of alumina supported Pd–Cu alloy nanoparticles for CO oxidation via a fast and facile method // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 71854–71858.
140. Cai F., Yang L., Shan S., Mott D., Chen B.H., Luo J., Zhong C.–J. Preparation of PdCu Alloy Nanocatalysts for Nitrate Hydrogenation and Carbon Monoxide Oxidation // *Catalysts*. – 2016. – V.6. – № 8. – P.96.
141. Bahmanpour A.M., Monnier B.P.L., Du Y.–P., Héroguel F., Luterbacher J.S., Kröcher O. Increasing the activity of the Cu/CuAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst for the RWGS through preserving the Cu²⁺ ions. // *Chemical Communications*. – 2021. – V.57. – № 9. – P. 1153–1156.
142. Biesinger M.C., L.W.M. Lau, Gerson A.R., Smart R.St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 257. – № 3. – P. 887–898.
143. Sengar S. K., Mehta B. R., Govind. (2014). Size and alloying induced shift in core and valence bands of Pd–Ag and Pd–Cu nanoparticles. // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115. – № 12. – P. 124301–12309.

144. Bobkova, T. V., Potapenko, O. V., Sorokina, T. P., Doronin, V. P. Main Approaches to Creating Nitrogen-Resistant Cracking Catalysts. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 90. – № 12. – P. 1900–1907.
145. Choi, J., Yoo, K. S., Kim, S.-D., Park, H.-K., Nam, C.-W., Kim, J. Synthesis of mesoporous spherical gamma-Al₂O₃ particles with varying porosity by spray pyrolysis of commercial boehmite // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2017. – V.56. – P.151–156.
146. Son, S., Kim, D., Na-Phattalung, S., Ihm, J. First-Principles Study on the Electronic Structure of Bulk and Single-Layer Boehmite // NANO: Brief Reports and Reviews. – 2018. – V.13. – № 12. – P. 1850138–1850144.
147. Shen J., Tu M., Hu C. Structural and Surface Acid/Base Properties of Hydrotalcite-Derived MgAlO Oxides Calcined at Varying Temperatures. // Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – V. 137. – № 2. – P. 295–301.
148. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Химия элементов. М.: МГУ. – 2007. – Т. 2. – С. 150–160.
149. Wang X., Fang Q., Wang J., Guid K., Thomas H.R. Effect of CaCO₃ on catalytic activity of Fe-Ce/Ti catalysts for NH₃-SCR reaction. // RSC Advances. – 2020. – V. 10. – № 73. – P. 44876–44883.
150. Семенов Е.А. Разработка физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита): дис., канд. хим. наук. ИОНХ им. Н.С. Курнакова, М., 2019. – С. 13–53
151. Maciel A.P., Tavares M.H.A., Melo R.S., Silva F.C., Soledade L.E.B., Dalmaschio C.J., Leite E. R., Longo E. Chemical modification of the surface of alumina with alkaline earth metal oxides using the polymeric precursor method for catalysis application. // Cerâmica. – 2014. – V. 60. – № 353. – P.154–159.
152. Van Berkel F.P.F., Zandbergen H.W., Verschoor G.C., IJdo D.J.W. The structure of barium aluminate, Ba_{0.75}Al₁₁O_{17.25}. // Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications. – 1984. – V. 40. – P. 1124–1127.