

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЙ–МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ

© 2023 г. С. А. Николаев^{1,*}, Д. И. Эжжеленко¹, А. В. Чистяков²,
П. А. Чистякова², М. В. Цодиков²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991 Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: serge2000@rambler.ru

Поступила в редакцию 27 марта 2023 г.

После доработки 26 июля 2023 г.

Принята к публикации 18 сентября 2023 г.

Изучено влияние условий синтеза на активность Pd–Cu-катализаторов конверсии этанола в бутанол. Установлено, что оптимальными условиями для формирования наиболее активной системы 0.2%Cu/0.3%Pd/Al₂O₃ являются: синтез образца пропиткой Al₂O₃ из водных растворов нитратов Pd и Cu; последовательный порядок нанесения прекурсоров металлов; суммарное содержание Pd и Cu в образце – 0.5 мас. %; мольное отношение Pd:Cu = 1:1; температура восстановления катализатора – 200°C. На основании данных ПЭМ, РФЭС, ТПД-NH₃, ТПВ-H₂, РФА и адсорбции N₂, установлено, что поверхность наиболее активного катализатора содержит частицы Pd⁰Cu⁰ со средним размером 4 ± 2 нм. Биметаллические частицы представляют собой сплав с гранецентрированной кристаллической структурой и мольным отношением Pd к Cu = 40:60.

При 275°C, активность 0.2%Cu/0.3%Pd/Al₂O₃ равна 182×10^{–4} моль·ч^{–1}г^{–1}. Полученное значение на несколько порядков выше значений активности катализаторов сравнения состава M₁/Al₂O₃ (M₁ = Fe, Ni, Co) и на порядок выше активности катализаторов сравнения состава M₂/Al₂O₃ (M₂ = Ru, Rh, Pt, Pd, Pt–Re, Ni–Mo).

Ключевые слова: PdCu, наночастицы, этанол, бутанол

DOI: 10.31857/S0028242123040111, **EDN:** OMKRKY

Один из перспективных процессов конверсии этанола – реакция: 2C₂H₅OH → C₄H₉OH + H₂O, приводящая к образованию бутанола, широко используемого в фармацевтике, нефтехимии и парфюмерии [1, 2].

В настоящее время разработано более 100 высокоактивных гетерогенных катализаторов синтеза бутанола из этанола, которые можно разделить на две группы: оксидные системы и нанесенные системы. Оксидные катализаторы (Mg_yAlO_x, BaO/MgO; Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, Mg_xSeO_y и др.) эксплуатируются при температурах 400–600°C и по-

зволяют получать бутанол с выходом 15–20%. Нанесенные катализаторы (M⁰/носитель, M = Pd, Rh, Pt, Cu, Ni; носитель = MgAlO_x, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ и др) позволяют проводить процесс при температурах 200–300°C и с более высоким выходом бутанола (20–30%).

Известной проблемой катализаторов конверсии этанола в бутанол является их низкая стабильность работы. Изменение активности оксидных систем в ходе реакции обусловлено дезактивацией кислотно-основных центров в результате хемосорбции побочных олигомеров [1–3]. Так, авторы [3] сооб-

щали, что при 450°C высокоактивные катализаторы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ теряли 40–50% начальной активности через 7 ч эксплуатации. Было установлено, что причиной дезактивации $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ является отложение на их поверхности тяжелых органических продуктов C_{15+} .

Низкая стабильность нанесенных катализаторов, как правило, обусловлена дезактивацией металлических центров [1, 2] за счет спекания фаз металлов и/или хемосорбции продуктов крекинга интермедиатов целевого процесса. Так, авторы [4] проводили реакцию в присутствии нанесенных катализаторов $\text{M/Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Au}, \text{Ag}$) и показали, что выход бутанола изменяется в ряду нанесенных на оксид алюминия металлов: $\text{Ni} > \text{Au} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Ag}$. При 250°C на наиболее эффективном $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе конверсия этанола составила 25%, а селективность по бутанолу – 80%. С течением времени в составе продуктов наблюдался рост содержания предшественников кокса (CH_4 и CO), что приводило к снижению скорости образования бутанола на $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ на 80–95% спустя всего 12 ч работы катализатора.

Другой пример высокоактивного катализатора – система $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, которая при 275°C позволяет проводить конверсию этанола с начальной скоростью 0.7 моль·л⁻¹·ч⁻¹ [5]. Спустя 3 ч эксплуатации $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ скорость образования бутанола снижается до 0.02 моль·л⁻¹·ч⁻¹. В ходе исследований структуры исходного и отработанного катализатора было установлено, что причиной дезактивации $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ является блокировка активных центров Pd^0 молекулами побочного продукта (CO).

Недавно было показано, что промотированные $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ вторым металлом M ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$) позволяет снизить сорбцию побочных продуктов на поверхности катализатора и повысить стабильность его работы на несколько порядков [6, 7]. С помощью комплекса физико-химических методов исследования, было установлено, что наиболее активными центрами промотированных систем являются входящие в состав биметаллических частиц и расположенные на поверхности носителя атомы Pd^0 ($(\text{Pd}^0\text{Cu}^0)\text{-Pd}^0\text{-Al}_2\text{O}_3$). Среди испытанных в работах [6, 7] катализаторов наибольшую активность проявил образец состава $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$. Его активность равна 66.2×10^{-4} моль·ч⁻¹·г⁻¹, что примерно в 2 раза выше, чем у монометаллического аналога

$\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, и на порядок выше активности $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$. В 20-ти последовательных циклах тестирования по 5 ч каждый активность $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$ составила $(66.2 \pm 0.6) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹, что указывает на высокую стабильность работы катализатора.

По данным работ [6, 7] стабильный Pd-Cu -катализатор содержал 0.1 мас. % Pd и 0.06 мас. % Cu . Катализатор получали в три этапа: на первом этапе методом осаждения из щелочного раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ готовили $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$; на втором этапе проводили пропитку $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ из водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; на третьем – катализатор восстанавливали водородом при 180°C. Полученный описанным выше способом биметаллический катализатор содержал частицы Cu^0 , частицы Pd^0 и частицы Pd^0Cu^0 с размером 3, 9 и 4 нм, соответственно. Относительное содержание частиц Pd^0Cu^0 составило 70%.

Известно, что химия прекурсоров металлов [8, 9], температура восстановления катализатора [10], состав наносимой фазы [11, 12] и выбор восстановителя для частиц металлов [13, 14] во многом определяют активность нанесенных катализаторов. Анализ литературных данных за последние 20 лет показал, что влияние параметров синтеза на активность $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов конверсии этанола в бутанол не изучалось, что существенно затрудняет разработку метода получения оптимальных $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов конверсии этанола в бутанол и доведения их до стадии промышленных испытаний.

Цель настоящей работы – установление зависимости активности $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов конверсии этанола в бутанол от: температуры восстановления образцов; природы прекурсоров металлов и способа формирования Pd-Cu -частиц; мольного отношения Pd:Cu ; порядка нанесения металлов; суммарного содержания Pd и Cu в катализаторе; структуры оптимального Pd-Cu -катализатора с оценкой эффективности его работы в ходе сравнительных экспериментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носители и катализаторы

Предшественник 0.1% $\text{Pd}(\text{DP})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Pd} = 0.1$ мас. %) с зародышами наночастиц Pd раз-

мером 1–3 нм готовили осаждением из щелочного раствора по методике, приведенной в [6, 7, 10].¹

В типовом синтезе 0.13 г $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($v(\text{Pd}) = 5 \times 10^{-4}$ моль) растворяли в 150 мл воды. С помощью NaOH доводили pH раствора до 7.0 и добавляли 50 г прокаленного при 350°C носителя Al_2O_3 . Смесь перемешивали при 70°C в течение 1 ч. Далее образец промывали 4 л воды, сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали при 350°C в течение 1 ч.

Катализатор 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 готовили пропиткой предшественника 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 из водного раствора нитрата Cu. Здесь и далее по тексту аббревиатура IMP означает impregnation, а i – тип прекурсора (inorganic).

В типовом синтезе к 5 г 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 добавляли 5 мл водного раствора нитрата Cu ($v(\text{Cu}) = 5 \times 10^{-5}$ моль), сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали при 350°C в течение 2 ч. Часть свежеприготовленного 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 использовали в опытах по изучению влияния температуры восстановления на активность катализатора, для чего образец восстанавливали H_2 при 50, 150, 180, 200, 250, 300, 350 и 400°C в течение 2 ч. Часть свежеприготовленного 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 , восстановленного H_2 при 200°C в течение 2 ч и использовали в качестве эталонного катализатора сравнения.

Катализаторы 0.2%Pd–0.1%Cu(IMP-bim)/ Al_2O_3 и 0.4%Pd–0.2%Cu(IMP-bim)/ Al_2O_3 готовили пропиткой Al_2O_3 раствором гетероатомного ацетатного комплекса Pd–Cu в метаноле [15].

Образец 0.2%Cu(IMP-ac)/0.3%Pd(IMP-ac) получали пропиткой Al_2O_3 : сначала из раствора ацетилацетоната Pd в хлороформе, а затем из раствора ацетилацетоната Cu в хлороформе.

Образец 0.3%Pd(IMP-i)/0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 получали пропиткой Al_2O_3 : сначала водным раствором нитрата Cu, а затем водным раствором нитрата Pd.

Образец 0.3%Pd+0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 получали пропиткой Al_2O_3 водным раствором, содержащим нитрат Pd и нитрат Cu.

Катализаторы Cu(IMP-i)/Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 с различным содержанием металлов получали последовательной пропиткой носителя сначала водным раствором нитрата Pd, а затем нитрата Cu.

Катализаторы M(IMP-i)/ Al_2O_3 (M = Ru, Rh, Pt, Pd, Fe, Ni, Co) с массовым содержанием металлов 0.2–0.3%, готовили пропиткой носителя водным раствором соответствующих нитратов металлов.

Катализаторы сравнения: 0.3%Pt–0.3%Re/ Al_2O_3 (марка РБ-35ЮКА) и 5%Ni–10%Mo/ Al_2O_3 (марка СГК-5) были приобретены в ОАО «АЗКиОС». Перед использованием катализаторы восстанавливали H_2 при 200°C в течение 2 ч.

Методы изучения структуры катализаторов

Адсорбционные измерения проводили на приборе «NOVA 2000» (Quantachrome Instruments, США). Перед исследованием образцы дегазировали при 300°C в течение 2 ч, помещали в прибор и записывали изотермы адсорбции и десорбции азота. Расчет удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) осуществляли по изотермам адсорбции в интервале $p/p_0 = 0.05$ –0.3 с помощью уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера. Относительная погрешность определения $S_{\text{ВЕТ}}$ составляла 7–10%.

Для построения дифференциальных кривых (ДКР) использовали изотерму десорбции азота и уравнение Баррета–Джойнера–Халенды. При расчетах применяли программное обеспечение, входящее в комплектацию прибора. Основной размер пор (D) определяли из ДКР. Относительная погрешность определения D составляла 10–14%.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Bruker D8 (Bruker Optik GmbH, Германия). Запись данных вели в диапазоне 2θ от 20 до 80° с шагом 0.02°. Для идентификации рефлексов использовали заводскую базу данных PDF.

Кислотность образцов измеряли с помощью температурно-программированной десорбции NH_3 (ТПД- NH_3) на приборе УСГА-101 (Новокуйбышевский завод катализаторов, Россия). Для этого 0.2 г образца помещали в кварцевый реактор и прокаливали в токе He (скорость подачи – 20 мл/мин) при температуре 400°C в течение 1 ч. Реактор охлаждали до 25°C и насыщали образец парами аммиака в течение 30 мин. Адсорбирован-

¹ Здесь и далее по тексту аббревиатура DP означает deposition-precipitation.

ный физически аммиак удаляли прокаливанием в токе He при 100°C в течение 1 ч. Затем проводили линейный нагрев образца со скоростью 8°C/мин до 750°C в потоке гелия (30 мл/мин). Выделяющийся аммиак регистрировали детектором по теплопроводности. Расчет кислотности образца проводили отнесением количества выделившегося аммиака к массе навески образца. Погрешность определения кислотности составила $\pm 7\%$.

Температурно-программированное восстановление катализаторов водородом проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (Новокуйбышевский завод катализаторов, Россия). Навеску невосстановленного образца массой 0.1 г помещали в кварцевый реактор и прокаливали в токе аргона (скорость подачи – 20 мл/мин) при температуре 400°C в течение 1 ч. Образец охлаждали до 60°C, замещали ток аргона на смесь (5%Н₂ + 95%Аг, скорость подачи 30 мл/мин) и осуществляли нагрев образца со скоростью 10°C/мин. Поглощение водорода регистрировали детектором по теплопроводности.

Микрофотографии восстановленных образцов получали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR (JEOL, Япония) с разрешающей способностью 0.1 нм. Средний размер частиц определяли обработкой данных по 200–250 частицам. Идентификацию состава частиц проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED-2300.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры палладия регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos, Великобритания) с использованием монохроматического AlK_α-излучения (1486.6 эВ). Запись спектров производили с использованием электронной пушки для компенсации статического заряда на гранулах катализатора. Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 40 эВ с шагом 0.1 эВ. Для калибровки шкалы энергии использовали Au-фольгу с энергией связывания электронов Au 4f_{7/2} = (83.96 ± 0.03) эВ.

Каталитическая конверсия этанола в бутанол

Каталитические тесты проводили на установке Parr 5000 Series при подобранной ранее оптимальной температуре 275°C [6, 7]. В стандартном опыте

в реактор помещали 30 мл этанола и 5 г катализатора. Реактор продували Аг, нагревали до 275°C и проводили перемешивание смеси при 1200 об/мин. Спустя 5 ч отключали перемешивание и нагрев, вскрывали реактор и проводили отбор проб газовой смеси и жидкой фракции продуктов. Газообразные углеводороды C₁–C₄ анализировали на хроматографе Кристалл-4000М («Мета-хром», Россия), детектор ПИД, колонка HP-PL0T; CO, CO₂ и Н₂ – на хроматографе Кристалл-4000 («Мета-хром», Россия), детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Состав жидких органических продуктов определяли на приборах MSD 6973 («Agilent Technologies», США, ПИД, колонка HP-5MS) и Automass-150 («Delsi Nermag», Франция, ПИД, колонка CPSil-5) с EI = 70 эВ. Содержание жидких органических веществ определяли на приборе Varian 3600 («Varian», США), ПИД, колонка Хроматэк SE-30, внутренний стандарт – *n*-октан.

Активность катализаторов рассчитывали по формуле:

$$A = v(C_4H_9OH) \cdot \tau^{-1} \cdot m^{-1},$$

где $v(C_4H_9OH)$ – количество образованного в ходе реакции бутанола, моль; τ – время реакции, ч; m – масса навески катализатора, г. Относительная погрешность измерения активности составляет $\pm 8\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость активности катализаторов от условий из синтеза

Температура восстановления. Влияние температуры восстановления предшественника катализатора на состав нанесенных Pd–Cu-частиц и их активность в конверсии этанола изучали на катализаторе 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, полученном с помощью пропитки и ионного обмена из нитратов Pd и Cu [6, 7]. Результаты приведены на рис. 1. Видно, что зависимость активности катализатора от температуры восстановления его предшественника носит экстремальный характер. Природа наблюдаемой зависимости выявлена с помощью ПЭМ-исследований, основные результаты которых приведены на рис. 2а–г и рис. 3.

Из рис. 2а видно, что в невосстановленном катализаторе нанесенные частицы имеют мало-

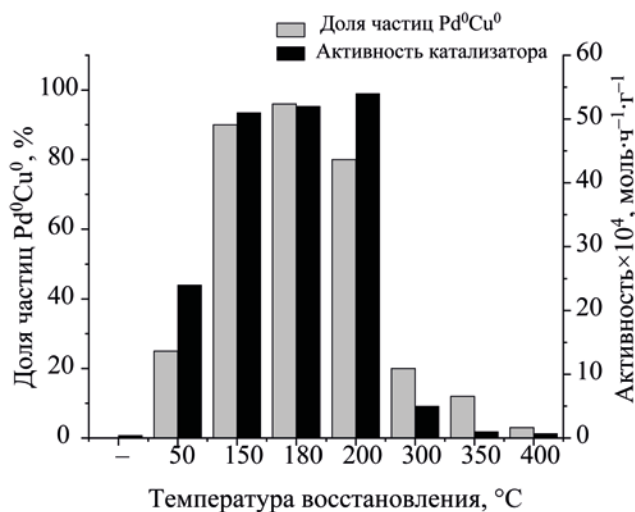


Рис. 1. Активность по бутанолу и доля частиц Pd⁰Cu⁰ регулярного строения в 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃-катализаторе, как функция от температуры восстановления катализатора.

активный состав (PdO)_n–(CuO_x)_m, поэтому формируемые на поверхности катализатора центры (PdO)_n–(CuO_x)_m–Al₂O₃ обладают низкой активностью (0.1×10⁻⁴ моль·ч⁻¹·г⁻¹, рис. 1). При 50°C начинается процесс восстановления (PdO)_n–(CuO_x)_m, что приводит к формированию и росту концентрации высокоактивных частиц Pd⁰Cu⁰ регулярного строения и средним размером 4 нм (рис. 2б и 3). По результатам обработки серии карт ПЭМ-ЭДА установлено, что их доля возрастает с 0 до 25%. Одновременно с этим увеличивается число наиболее активных и стабильных центров реакции (Pd⁰Cu⁰)–Pd⁰–Al₂O₃ и активность образца увеличивается до 24×10⁻⁴ моль·ч⁻¹·г⁻¹. При 150–200°C доля Pd⁰Cu⁰ частиц регулярного строения увеличивается до 75–95% и активность катализатора достигает максимальных значений (55 ± 2)×10⁻⁴ моль·ч⁻¹·г⁻¹ (рис. 1).

При повышении температуры восстановления до 300°C атомы меди начинают выходить из объема частиц сплава Pd⁰Cu⁰, образуя при этом малоактивные структуры Pd_(ядро)Cu_(оболочка) (рис. 2в).

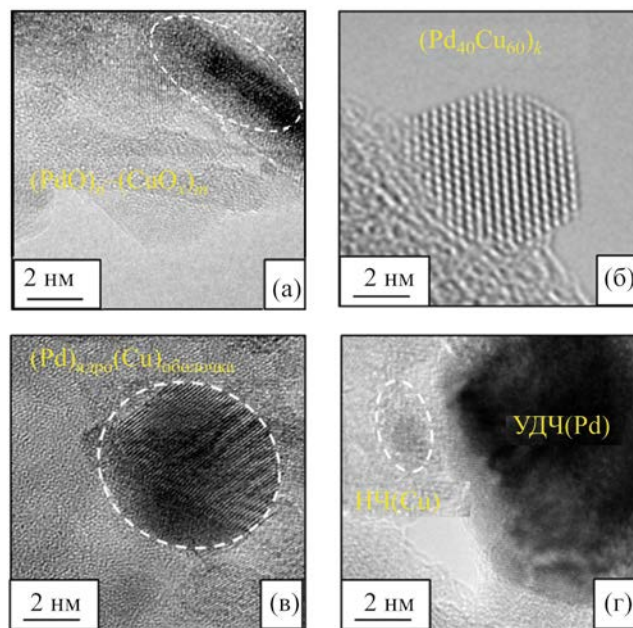


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ биметаллических частиц катализатора 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃: а – не восстановленный катализатор; б – катализатор, восстановленный при 50–200°C; в – катализатор, восстановленный при 300°C; г – катализатор, восстановленный при 350°C. УДЧ – ультрадисперсная частица, НЧ – наночастица.

В результате доля частиц Pd⁰Cu⁰ уменьшается до 20%, а активность катализатора снижается до 5×10⁻⁴ моль·ч⁻¹·г⁻¹ (рис. 1). При восстановлении предшественника катализатора при температуре свыше 350°C происходит сегрегация частиц сплава (рис. 2г) с образованием крупных и быстро дезактивируемых частиц Pd⁰ [7] и малоактивных частиц Cu⁰ [7]. В результате процесс синтеза бутанола практически останавливается (рис. 1). Таким образом, для формирования в Pd–Cu-катализаторе высокой плотности наиболее активных частиц Pd⁰Cu⁰ необходимо использовать температуру восстановления в области 150–200°C. Исходя из рис. 1 оптимальной температурой восстановления, при которой проявляется максимальная активность Pd–Cu-катализатора, является 200°C.

Методы нанесения Pd и Cu. Для исследования влияния способа нанесения Pd и Cu на активность PdCu-систем с помощью методов мокрой химии были получены образцы катализаторов, восстановленные при определенной ранее оптимальной температуре (200°C). Активность образцов пред-

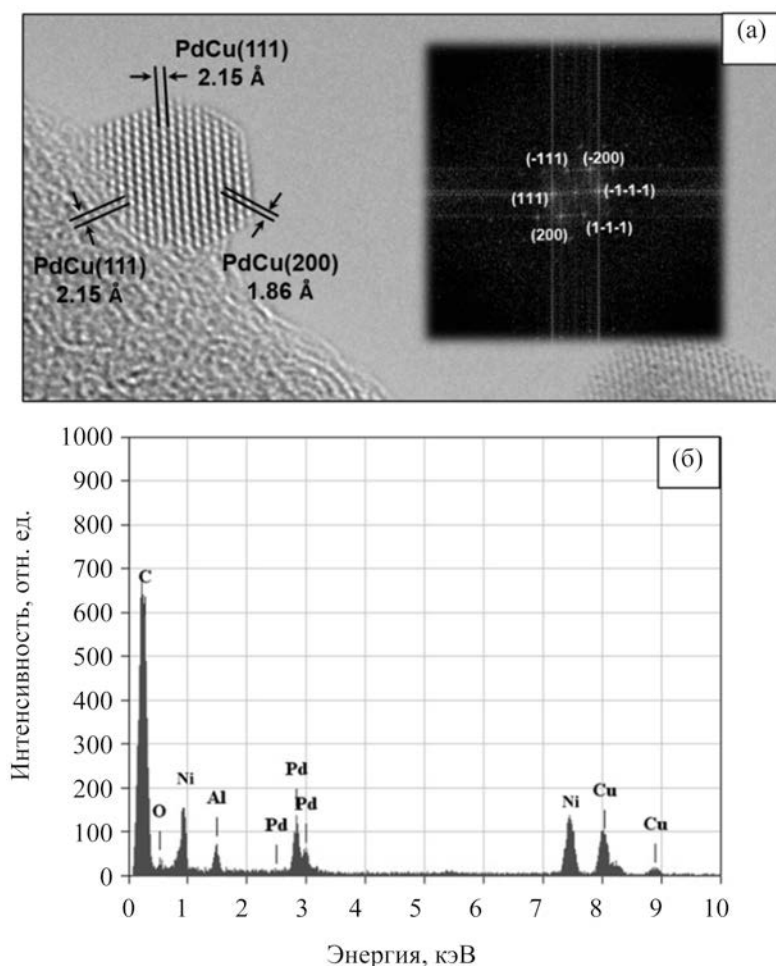


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ-ВР высокоактивных Pd–Cu-частиц регулярного строения в катализаторе 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃: а – с паттерном дифракции электронов; б – спектр ЭДА Pd–Cu-частиц.

ставлена на рис. 4а–ж вместе с измеренной в предыдущем разделе активностью катализатора состава 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. Образцы катализаторов, в которых фазы Pd–Cu были сформированы в порах носителя методом пропитки из раствора гетероатомного ацетатного комплекса Pd–Cu в метаноле, показали меньшую активность по бутанолу, чем реперный катализатор 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, который был сформирован с использованием водных растворов нитратов палладия и меди (рис. 4а–в). Относительно низкая активность полученных из органического предшественника систем, по-видимому, обусловлена большим размером формируемых Pd–Cu-частиц (рис. 4а и 4б). Некоторый вклад в снижение активности образцов 0.2%Pd–0.1%Cu(IMP-bim)/Al₂O₃ и

0.4%Pd–0.2%Cu(IMP-bim)/Al₂O₃ так же может вносить сорбция на поверхности носителя продуктов разложения ацетатного комплекса и органического растворителя. Последнее приводит к снижению доступных для катализа кислых центров Al³⁺, на которых протекает промежуточная реакция целевого процесса (конденсация этанала в бутаналь [1, 6, 7]).

Образец 0.2%Cu(IMP-ac)/0.3%Pd(IMP-ac)/Al₂O₃ (рис. 4г), полученный пропиткой Al₂O₃ сначала раствором ацетилацетоната Pd в хлороформе, а затем раствором ацетилацетонлата Cu в хлороформе, продемонстрировал несколько более высокую активность по бутанолу, чем эталонный катализатор 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (рис. 4в). По данным ПЭМ, средний размер частиц в

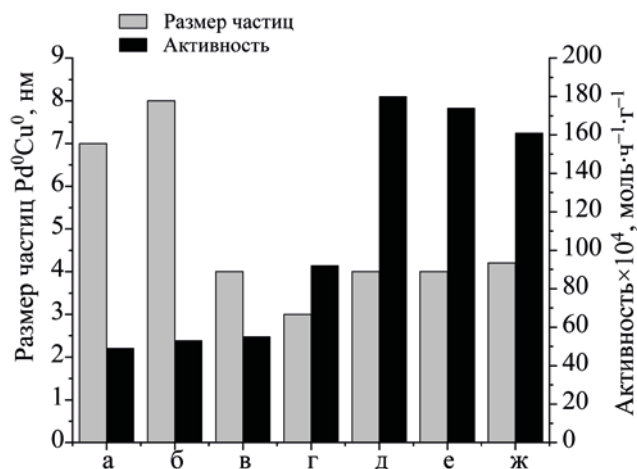


Рис. 4. Активность по бутанолу и размер биметаллических частиц в Pd–Cu-катализаторах, полученных с использованием различных методов, прекурсоров металлов и порядка нанесения металлов: а – 0.2%Pd–0.1%Cu(IMP-bim)/Al₂O₃ (пропитка Al₂O₃ раствором ацетатного комплекса Pd–Cu в метаноле); б – 0.4%Pd–0.2%Cu(IMP-bim)/Al₂O₃ (пропитка Al₂O₃ раствором ацетатного комплекса Pd–Cu в метаноле); в – 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (пропитка 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃* водным раствором нитрата Cu); г – 0.2%Cu(IMP-ac)/0.3%Pd(IMP-ac)/Al₂O₃ (пропитка Al₂O₃: сначала раствором ацетилацетоната Pd в хлороформе, а затем раствором ацетилацетоната Cu в хлороформе); д – 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ (пропитка Al₂O₃: сначала водным раствором нитрата Pd, а затем водным раствором нитрата Cu); е – 0.3%Pd(IMP-i)/0.2%Cu(IMP-i)/Al₂O₃ (пропитка Al₂O₃: сначала водным раствором нитрата Cu, а затем водным раствором нитрата Pd); ж – 0.3%Pd+0.2%Cu(IMP-i)/Al₂O₃ (пропитка Al₂O₃ водным раствором, содержащим нитрат Cu и Pd).

0.2%Cu(IMP-ac)/0.3%Pd(IMP-ac)/Al₂O₃ составил 3 нм, что меньше чем в 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, поэтому наблюдаемый рост активности 0.2%Cu(IMP-ac)/0.3%Pd(IMP-ac)/Al₂O₃ можно объяснить ростом числа активных металлических центров реакции.

Наибольшую активность среди всех образцов показали катализаторы, в которых Pd–Cu-частицы были сформированы в порах носителя пропиткой носителя из водных растворов нитратов Pd и Cu (рис. 4д–ж). Несмотря на одинаковый размер частиц их активность оказалась в 3 раз выше, чем у эталонного 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

(рис. 4в и 4д–ж). Полученный результат вероятно обусловлен отсутствием модификации поверхности носителя раствором щелочи, который использовался при синтезе 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, что позволило сохранить значительное число необходимых для альдольной конденсации этаноля центров Al³⁺.

Порядок нанесения Pd и Cu. После установления оптимальной температуры восстановления и метода синтеза Pd–Cu-частиц было изучено влияние порядка нанесения прекурсоров металлов на активность катализаторов. Результаты исследования приведены на рис. 4д–ж.

Из приведенных данных видно, что активности образцов с последовательным нанесением металла из водных растворов соответствующих нитратов (0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ и 0.3%Pd(IMP-i)/0.2%Cu(IMP-i)/Al₂O₃) составляют $(178 \pm 2) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·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 спецификой процессов формирования биметаллических частиц в образцах. При последовательном нанесении металлов формирование биметаллических частиц происходит в ходе селективной сорбции прекурсора одного металла на заранее сформированные зародыши частиц второго металла (процесс детально описан в работе [16]). В результате доля биметаллических частиц в катализаторах 0.3%Pd(IMP-i)/0.2%Cu(IMP-i)/Al₂O₃ и 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ высокая: по данным ПЭМ-ЭДА настоящей работы, было показано, что относительное содержание биметаллических частиц в образцах составляет 90±4%. При совместном нанесении двух металлов формирование биметаллических частиц в катализаторе происходит более спонтанно, и их доля снижается – из полученных нами данных ПЭМ-ЭДА видно, что относительное содержание биметаллических частиц в образце 0.3%Pd+0.2%Cu(IMP-i)/Al₂O₃ составляет 77% от общего числа всех частиц). Поэтому оптимальным порядком нанесения металлов является последовательное осаждение Pd и Cu методом пропитки из водных растворов соответствующих нитратов.

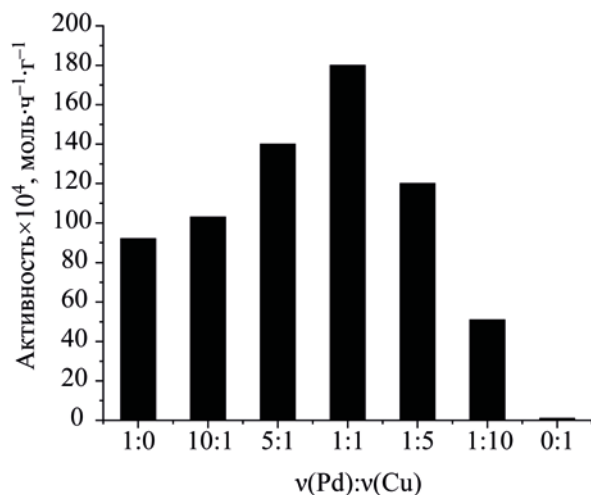


Рис. 5. Активность по бутанолу катализаторов Cu(IMP-i)/Pd(IMP-i)/Al₂O₃ с различным мольным отношением Pd:Cu. Содержание Pd = 0.3 мас. %.

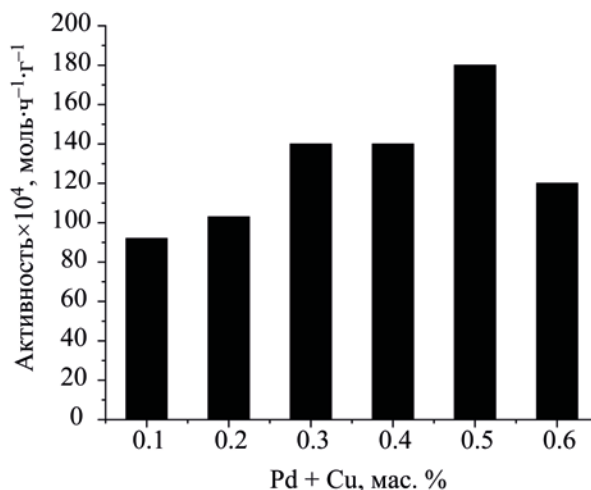


Рис. 6. Активность по бутанолу катализаторов Cu(IMP-i)/Pd(IMP-i)/Al₂O₃ с различным суммарным содержанием Pd и Cu. Мольное отношение Pd : Cu = 1 : 1.

Мольное отношение Pd:Cu. Активности по бутанолу серии катализаторов Cu(IMP-i)/Pd(IMP-i)/Al₂O₃ с различным мольным отношением Pd:Cu и фиксированным содержанием палладия (0.3 мас. %) приведены на рис. 5. Из него видно, что зависимость активности по бутанолу от мольного отношения Pd:Cu в катализаторах носит экстремальный характер. При увеличении параметра Pd:Cu с 1:0 до примерно 1:1 – активность систем резко возрастает, что обусловлено формированием на поверхности носителя все большего количества биметаллических частиц. По данным ПЭМ-ЭДА настоящей работы показано, что относительное содержание биметаллических частиц в наиболее активном образце 0.3%Cu(IMP-i)/0.2%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ составляет 94%.

Дальнейший рост мольного отношения Pd:Cu с 1:1 до 0:1, напротив, приводит к снижению активности катализатора. Наблюдаемую зависимость можно объяснить формированием на поверхности биметаллических частиц слоя из атомов меди, который приводит к конверсии высокоактивных частиц Pd⁰Cu⁰ регулярного строения в малоактивные структуры Pd_(ядро)Cu_(оболочка) (рис. 2в). Из полученных данных следует, что оптимальное мольное отношение Pd:Cu в катализаторе должно быть близким к 1:1.

Массовое содержание Pd и Cu. Активности по бутанолу серии катализаторов Cu(IMP-i)/Pd(IMP-i)/

Al₂O₃ с различным весовым содержанием металлов и фиксированным мольным отношением Pd:Cu (1:1) приведены на рис. 6. Из него видно, что с увеличением суммарного содержания металлов от 0.1 до 0.5 мас. % активность катализатора возрастает примерно в 2 раза.

Наблюдаемый результат обусловлен тривиальным увеличением плотности биметаллических частиц на поверхности носителя и, как следствие, увеличения числа активных центров (Pd⁰Cu⁰)_n–Pd–Al₂O₃ в реакционной среде. Дальнейшее увеличение содержания металлов (свыше 0.6 мас. %) ведет к снижению активности катализатора. Снижение активности высокопроцентных катализаторов можно объяснить двумя факторами:

- значительное увеличение весового содержания металлов приводит к формированию на поверхности носителя избытка металлсодержащих частиц, что приводит к снижению необходимых для катализа активных центров Al₂O₃;

- с ростом массового содержания металлов интенсифицируются процессы спекания НЧ металлов в малоактивные агломераты, что также приводит к снижению скорости целевого процесса. Из представленных данных следует, что оптимальным содержанием металлов, обеспечивающим высокий выход бутанола, является 0.5 мас. %.

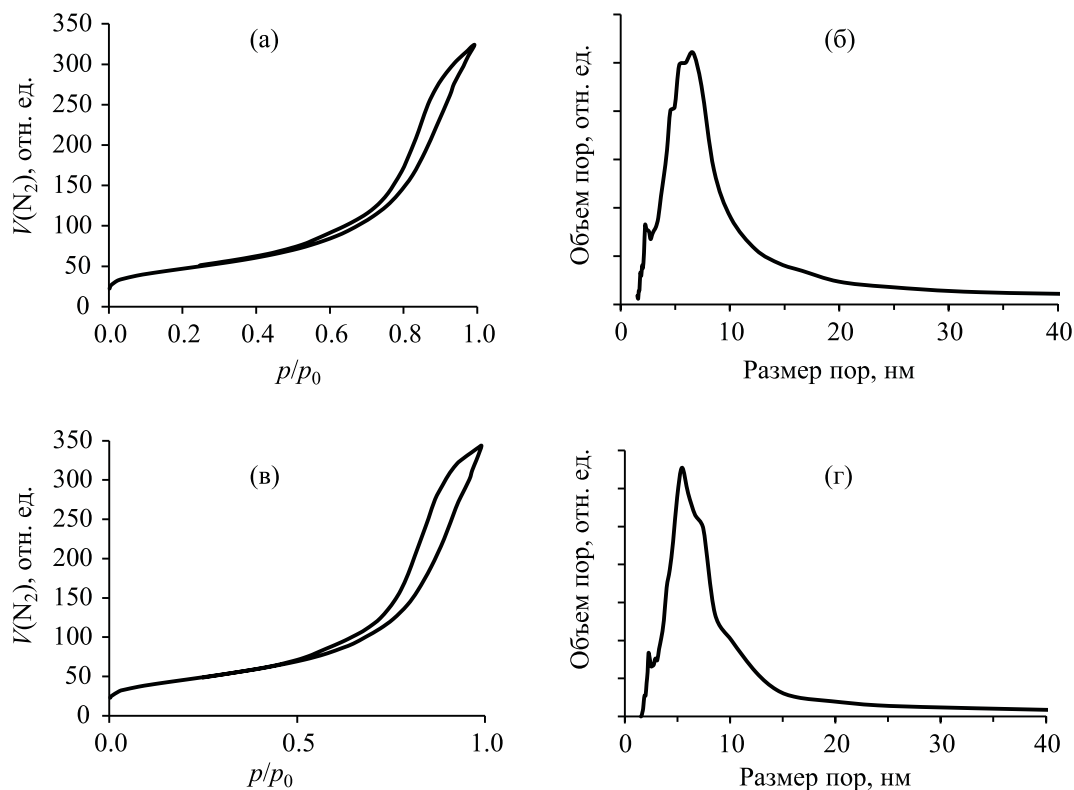


Рис. 7. Изотермы адсорбции и десорбции азота и дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам: а и б – для Al_2O_3 ; в и г – для катализатора $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Структура оптимального образца $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$

По итогам описанных в предыдущих разделах исследований были выбраны оптимальные условия для синтеза наиболее активного $\text{Pd-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора: метод нанесения Pd и Cu – пропитка; прекурсоры – $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; суммарное содержание металлов – 0.5 мас.%; отношение $\text{Pd}:\text{Cu} = 1:1$; последовательный порядок нанесения металлов; $T_{\text{восст}} = 200^\circ\text{C}$. Структура образца была исследована комплексом физико-химических методов, результаты которых приведены ниже на рис. 7–12.

Низкотемпературная адсорбция азота. Изотермы адсорбции и десорбции азота на Al_2O_3 приведены на рис. 7а. Видно, что изотермы образуют петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса, что указывает на наличие у оксида алюминия пористой структуры. По классификации Де Бура [17] форма петли гистерезиса близка к типу А, который характерен для материалов с цилиндрическими порами.

Дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам (ДКР) для Al_2O_3 приведена на рис. 7б. Видно, что размер пор находится в интервале от 2 до 25 нм, что позволяет отнести Al_2O_3 к мезопористым материалам. Максимум ДКР приходится на поры размером 7.4 нм. Рассчитанная из экспериментальных данных величина удельная поверхность по БЭТ равна $163 \text{ м}^2/\text{г}$.

Изотермы адсорбции и десорбции азота на $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 7в), а также ДКР (рис. 7г) имеют схожий с Al_2O_3 вид (рис. 7а и 7б). Удельная поверхность по БЭТ биметаллического катализатора равна $162 \text{ м}^2/\text{г}$, что близко к значению поверхности Al_2O_3 . Максимум ДКР для катализатора приходится на поры размером 7.2 нм, что немного меньше, чем в оксиде алюминия (рис. 7б). Наблюдаемое смещение максимума в ДКР сторону меньших значений, вероятно, обусловлено сужением пор при формировании в них наночастиц металлов.

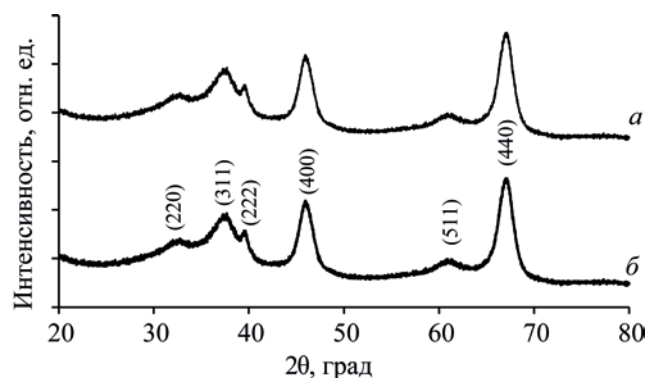


Рис. 8. Дифрактограммы: *a* – Al_2O_3 ; *б* – $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

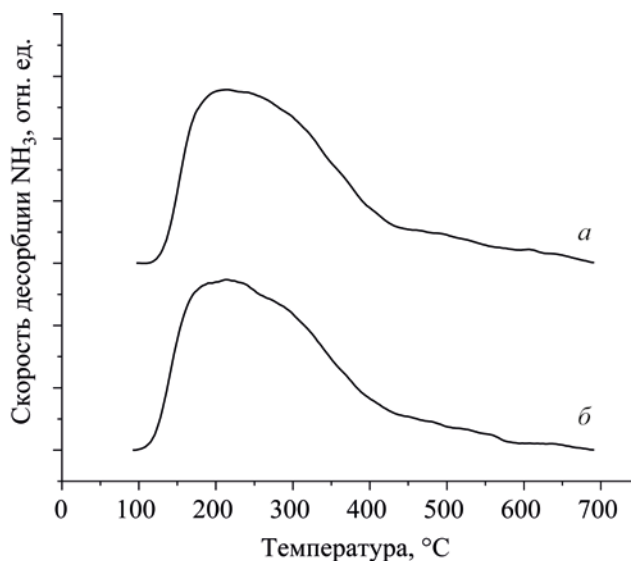


Рис. 9. Профили ТПД- NH_3 : *a* – Al_2O_3 ; *б* – $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Из сравнения текстурных параметров Al_2O_3 и $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ видно, что в ходе синтеза катализатора структура носителя не претерпевает существенных изменений. Полученный результат объясняется малым весовым содержанием наносимых на поверхность Al_2O_3 металлов.

Рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы Al_2O_3 и $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 8а и 8б. 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) гамма- Al_2O_3 (карта JCPDS № 29-0063). В ходе РФА-анализа катализатора $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ не обнаружено рефлексов от граней Pd, PdO, Cu, CuO и сплавов Pd–Cu. Полученный результат является довольно типичным при исследовании нанесенных катализаторов [7, 15]. Отсутствие рефлексов от фаз металлов можно объяснить высокой дисперсностью металлических частиц и/или относительно низким содержанием металла в катализаторе [10].

Температурно-программируемая десорбция NH_3 . Профили ТПД- NH_3 для Al_2O_3 и $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 9а и 9б). Широкий пик при температурах

$200\text{--}300^\circ\text{C}$ указывает на наличие в обоих образцах центров со слабыми и промежуточными по силе кислотными свойствами [18]. Рассчитанная из экспериментальных данных кислотность Al_2O_3 и $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ равна 230 и 217 мкмоль/г, соответственно. Наблюдаемое уменьшение кислотности в случае Pd–Cu-катализатора обусловлено блокировкой кислых центров носителя наночастицами металлов. Стоит отметить, что эффект снижения кислотности катализатора незначительный и составляет 6%.

Температурно-программируемое восстановление. Профили ТПВ- H_2 невосстановленного $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и его монометаллических аналогов ($0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$) приведены на рис. 10а–10в. На профилях всех образцов присутствует широкий пик в области $400\text{--}500^\circ\text{C}$, который обусловлен десорбцией воды, выделяющейся при нагреве с поверхности Al_2O_3 . Так же на всех профилях присутствуют пики в области $600\text{--}900^\circ\text{C}$, которые относятся к восстановлению примесей оксидов переходных металлов (Fe, Mn, Cr), содержащихся на поверхности носителя (ТУ 6-68-188-2004).

В силу специфики прибора ТПВ- H_2 измерения могли проводиться в интервале от 70 до 1000°C , что существенно выше температуры восстано-

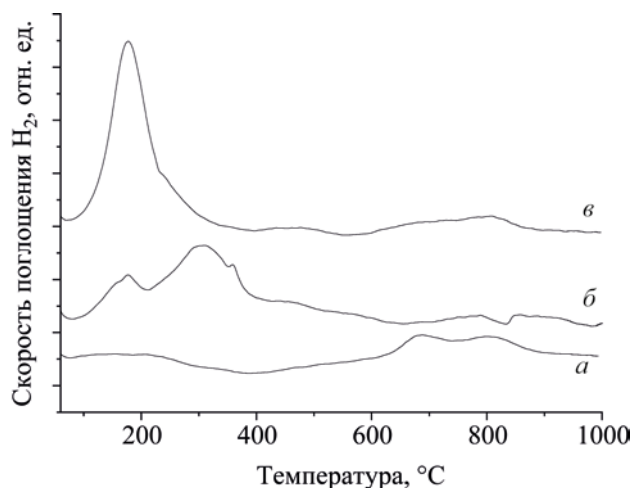


Рис. 10. Профили ТПВ- H_2 не восстановленных образцов: *а* – 0.3%Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 ; *б* – 0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 ; *в* – 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 .

ния катионов палладия [19], поэтому на профиле ТПВ- H_2 невосстановленного 0.3%Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 (рис. 10*а*) характерного пика восстановления Pd^{2+} в области 30–50°C не наблюдается.

На профиле ТПВ- H_2 невосстановленного 0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 (рис. 10*б*) присутствует пик в области 180–200°C и 200–400°C, соответственно. В литературе можно встретить несколько интерпретаций такого профиля ТПВ- H_2 Cu-катализаторов. Первая подразумевает наличие в образце нано- и ультрадисперсных частиц оксидов меди, которые восстанавливаются при ≈ 200 и ≈ 300 °C. Средний размер частиц в 0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 равен 4 ± 1 нм [7], поэтому первая интерпретация малоприменима для описания структуры 0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 . Вторая интерпретация подразумевает наличие в катализаторе оксида CuO, а пики в профиле ТПВ- H_2 формируются в ходе реакций: $CuO \rightarrow Cu_2O$ (≈ 200 °C); $Cu_2O \rightarrow Cu$ (≈ 300 °C) [20]. Так же существует интерпретация, которая предполагает восстановление сначала поверхностных, а затем объемных атомов частиц CuO. Две последние трактовки могут быть использованы

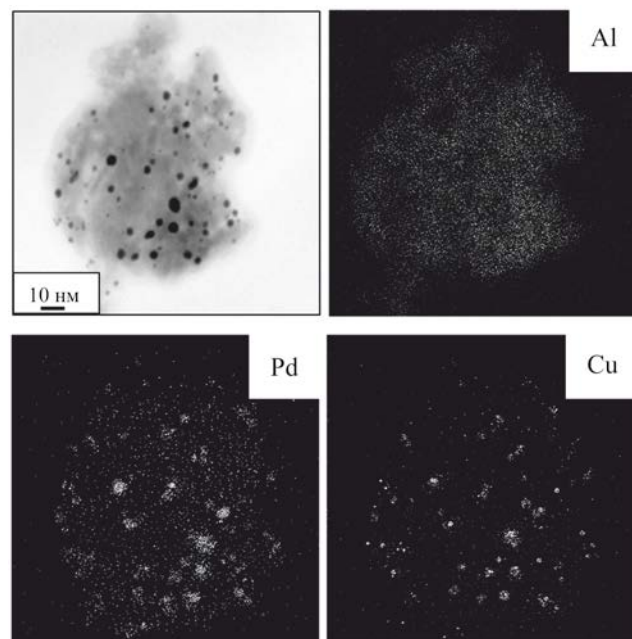


Рис. 11. Микрофотография ПЭМ 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 и полученные с помощью ЭДА карты распределения Al, Pd и Cu по поверхности образца.

для описания механизмов восстановления оксидов меди в образце 0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 .

На профиле ТПВ- H_2 невосстановленного 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 (рис. 10*в*) присутствует высокоинтенсивный пик в области 180–200°C, который, как следует из профиля 0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 относится к восстановлению оксидов меди. Из рис. 10*б* и 10*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 Pd–Cu-структур [21, 22], 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 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 должны присутствовать биметаллические структуры. Для проверки этой гипотезы были проведены исследования катализатора методом ПЭМ-ЭДА.

Просвечивающая электронная микроскопия. Микрофотография ПЭМ образца

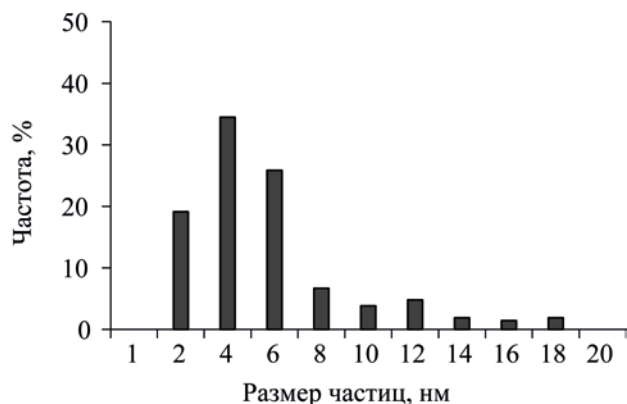


Рис. 12. Гистограмма распределения Pd–Cu-частиц по размеру для 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃.

0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ и карты распределения Al, Pd и Cu в образце приведены на рис. 11. Из приведенных данных, видно, что большинство частиц в образце – биметаллические Pd–Cu-частицы. Полученное в ходе статистической обработки данных по 300 частицам, относительное содержание моно- и биметаллических частиц составило 10 и 90% соответственно. Наличие в составе катализатора высокой концентрации Pd–Cu-частиц согласуется с результатами проведенного ранее исследования образца методом ТПВ–H₂.

Биметаллические частицы в образце 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ имеют структуру близкую к приведенной на рис. 3а. Приведенные на рис. 3а межплоскостные расстояния для граней (200) и (111) составляют 1.86 и 2.15 Å,

соответственно. Рассчитанная по формуле $a = d(hkl) \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ постоянная решетки a для биметаллической частицы равна 3.72 Å. Полученное в настоящей работе значение a для PdCu-частиц находится между значениями постоянной решетки для чистых металлов (a Pd = 3.89 Å, a Cu = 3.56 Å), что указывает на возможность образования сплава [10, 20, 21]. Состав предполагаемого сплава может быть рассчитан с помощью правила Вегарда $a(\text{CuPd}) = (1-x) a(\text{Cu}) + x a(\text{Pd})$, где a – постоянная решетки, 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. 3б). Согласно спектру ЭДА, массовое отношение Pd к Cu составляет 50:50 (мольное отношение Pd к Cu равно 38:62).

Гистограмма распределения Pd–Cu-частиц по размеру в катализаторе 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ приведена на рис. 12. Из гистограммы видно, что размер детектируемых частиц варьируется от 2 до 18 нм. Средний размер PdCu частиц равен 4 нм.

Рентгеновская фотоэлектронная микроскопия. РФЭ-спектры Cu 2*p* и Pd 3*d* образца 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ приведены на рис. 13а и 13б. В РФЭ-спектре меди присутствует пик Cu 2*p*_{3/2} с энергией связи электронов 932.8±0.1 эВ, что указывает на присутствие в образце соединений ноль- и/или одновалентной меди [23]. Отсутствие в спектре меди «shake-up» интенсивного спутника в области 944 эВ указывает на относительно полное восстановление в образце соединений Cu (+2). В РФЭ-спектре палладия при-

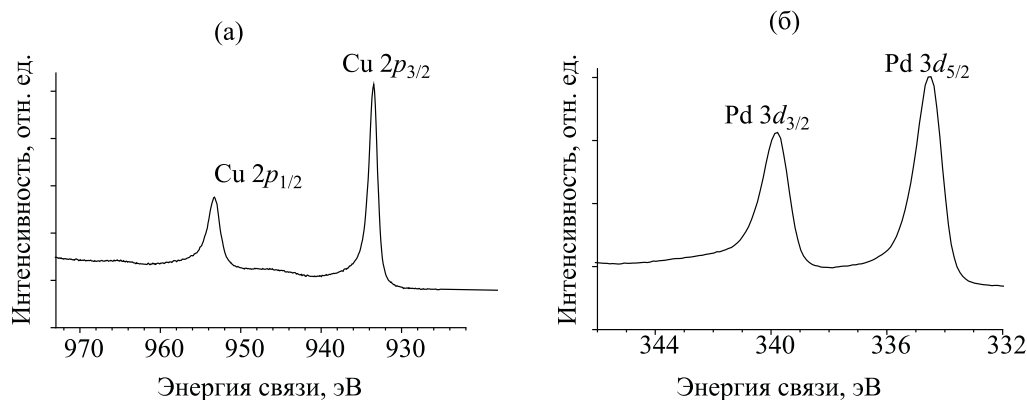


Рис. 13. РФЭ-спектры Cu 2*p* (а) и Pd 3*d* (б) в образце 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃.

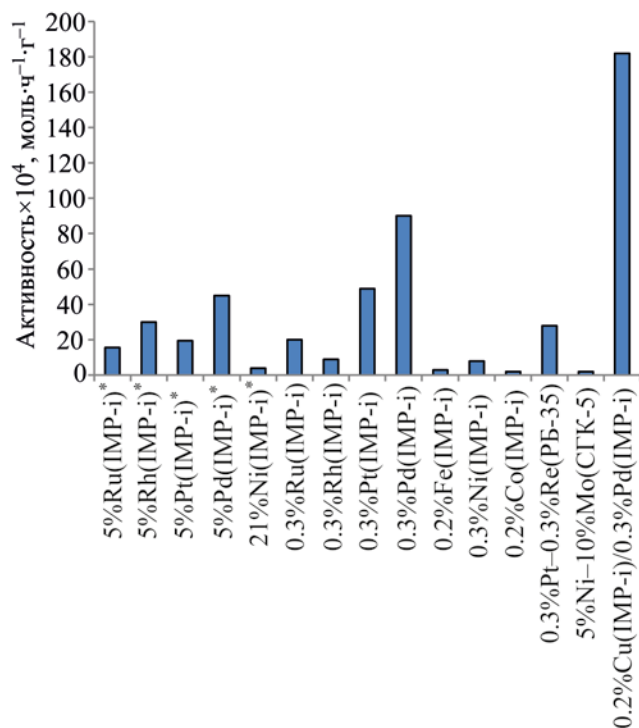


Рис. 14. Начальная активность по бутанолу образцов M/Al_2O_3 в стандартном тесте. (*) – активность образцов рассчитана из литературных данных [1–4].

сутствует пик $Pd\ 3d_{5/2}$ с энергией связи электронов 334.9 ± 0.1 эВ, который указывает на присутствие в образце соединений ноль-валентного палладия [10, 18].

Интересно отметить, что в сравнении с монометаллическими аналогами $0.2\%Cu(IMP-i)/Al_2O_3$ и $0.1\%Pd(DP)/Al_2O_3$ [6] в спектре $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$ 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. Такие сдвиги в РФЭ-спектрах часто возникают при анализе биметаллических частиц сплавов [24]. В целом данные РФЭС по $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$ хорошо согласуются с результатами анализа того же образца методами ПЭМ и ТПВ- H_2 .

Активность $0.2\%Cu(IMP)/0.3\%Pd(IMP)/Al_2O_3$ и известных систем

Данные по начальной активности полученного в настоящей работе образца

$0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$ и ряда известных катализаторов конверсии этанола, содержащие по данным [1–4] активные центры реакции $M^0-Al_2O_3$, приведены на рис. 14.

Из рисунка видно, что активность $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$ равна 182×10^{-4} моль·ч⁻¹·г⁻¹. Активность приготовленных в настоящей работе катализаторов сравнения, содержащих нанесенные на оксид алюминия металлы платиновой группы (Ru, Rh, Pt, Pd) составляет $(5-90) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹, что в 2–40 раз меньше, чем у $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$. Катализаторы сравнения на основе металлов железной триады (Fe, Ni, Co), показывают активность по бутанолу $(0.1-7) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹, что на 1–3 порядка меньше, чем у $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$.

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 HTC-500 [4]), проявляют умеренную активность в целевой реакции (рис. 14). Активность наиболее эффективного из них $0.3\%Pt-0.3\%Re/Al_2O_3$ составляет 28.2×10^{-4} моль·ч⁻¹·г⁻¹, что примерно в 5 раз меньше в сравнении с $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$. Таким образом, среди всех протестированных катализаторов конверсии этанола в бутанол наибольшая активность зарегистрирована у синтезированного в настоящей работе катализатора $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что оптимальными условиями для приготовления активного $Pd-Cu/Al_2O_3$ катализатора конверсии этанола в бутанол являются:

- синтез катализатора пропиткой носителя из водных растворов $Pd(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$;
- порядок нанесения прекурсоров М — последовательный (сначала Pd, затем Cu);
- оптимальное содержание Pd и Cu в образце ≈ 0.5 мас. %;
- оптимальное мольное отношение $Pd:Cu \approx 1:1$;
- температура восстановления катализатора $\approx 200^\circ C$.

С помощью ПЭМ, РФЭС, ТПД- NH_3 , ТПВ- H_2 , РФА и адсорбции N_2 установлено, что поверхность наиболее активного катализатора

0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ содержит частицы Pd⁰Cu⁰ со средним размером 4±2 нм. Биметаллические частицы представляют собой сплав с гранецентрированной кристаллической структурой и мольным отношением Pd к Cu = 40:60.

При 275°C, активность 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ равна 182×10⁻⁴ моль·ч⁻¹·г⁻¹, что на несколько порядков выше активности катализаторов-сравнения состава M₁(IMP-i)/Al₂O₃ (M₁ = Fe, Ni, Co) и на порядок выше активности катализаторов-сравнения состава M₂(IMP-i)/Al₂O₃ (M₂ = Ru, Rh, Pt, Pd, Pt-Re, Ni-Mo). Высокая эффективность 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ обусловлена наличием высокой плотности необходимых для катализа конверсии этанола в бутанол бифункциональных центров (Pd⁰Cu⁰)_n-Pd⁰-Al₂O₃, сформированных на границе раздела частиц Pd⁰Cu⁰ и оксидного носителя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90011, а также в рамках государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра Коллективного Пользования МГУ «Нанохимия и наноматериалы» К.И. Маслакову, С.В. Максимова и С.В. Дворяку за помощь в изучении образцов с использованием оборудования, приобретенного в соответствии с Программой развития МГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

М.В. Цодиков является членом редколлегии журнала «Нефтехимия»; остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Николаев С.А. – концептуализация; проведение исследований методами ПЭМ, РФЭС, адсорбции N₂; обсуждение результатов; подготовка текста

статьи.

Эзжеленко Д.И. – синтез катализаторов; обсуждение результатов; подготовка иллюстративных материалов статьи.

Чистяков А.В. – проведение каталитических тестов и исследований методами ТПВ-H₂, ТПД-NH₃; обсуждение результатов.

Чистякова П.А. – проведение исследований методом РФА.

Цодиков М.В. – обсуждение результатов; подготовка текста статьи.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Николаев Сергей Александрович, с.н.с., к.х.н.; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9091-3537>

Эзжеленко Дарья Игоревна, аспирант; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2218-8254>

Чистяков Андрей Валерьевич, в.н.с., к.х.н.; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4443-7998>

Чистякова Полина Александровна, м.н.с.; к.х.н.; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3251-7181>

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н.; профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gabriëls D., Hernández W.Y., Sels B., Voort P.V.D., 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. <https://doi.org/10.1039/C5CY00359H>
2. Kozłowski J.T., Davis R.J. Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols // *ACS Catalysis*. 2013. V. 3. № 7. P. 1588–1600. <https://doi.org/10.1021/cs400292f>
3. Cosimo J.I. Di, Díez V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguía C.R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg–Al Basic Oxides // *J. of Catalysis*. 1998. V. 178. № 2. P. 499–510. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2161>
4. Riitonen T., Toukonen E., Madnani 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. <https://doi.org/10.3390/catal2010068>

5. Эзжеленко Д.И., Николаев С.А., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Цодиков М.В. Механизм дезактивации палладиевых катализаторов конверсии этанола в бутанол // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 3. С. 405–417 [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 // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. P. 504–515. <https://doi.org/10.1134/S0965544121050017>].
6. Николаев С.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Эзжеленко Д.И., Кротова И.Н. Влияние промотора М (М = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) на активность Pd–M/Al₂O₃-катализаторов конверсии этанола в α-спирты // Кинетика и Катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 864–872 [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. V. 61. P. 955–963]. <https://doi.org/10.1134/S0023158420060117>].
7. 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. 2021. V. 379. P. 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.061>
8. Catalyst Preparation: Science and Engineering. Ed. John Regalbuto. CRC Press, ISBN 978-0-8493-7088-5, 2016. 488 p
9. Luo J., Dong Y., Petit C., Liang C. Development of gold catalysts supported by unreducible materials: Design and promotions // Chinese J. of Catalysis. 2021. V. 42. P. 670–693. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63743-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63743-3)
10. 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.038>
11. Louis C. Chemical preparation of supported bimetallic catalysts. Gold-based bimetallic, a case study // Catalysts. 2016. V. 6. Article № 110. <https://doi.org/10.3390/catal6080110>
12. Alshammari A., Kalevaru V.N., Martin A. Bimetallic catalysts containing gold and palladium for environmentally important reactions // Catalysts. 2016. V. 6. 97. <https://doi.org/10.3390/catal6070097>
13. Либерман Е.Ю., Николаев С.А., Наумкин А.В., Цодиков М.В., Эзжеленко Д.И., Конькова Т.В., Михайличенко А.И. Влияние химической среды термоллиза комплекса PdAg₂(OAc)₄(HOAc)₄ на формирование активных центров Pd–Ag/CeO₂-катализаторов низкотемпературного окисления СО // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 6. С. 728–738 [Lieberman E.Yu., Nikolaev S.A., Naumkin A.V., Tsodikov M.V., Ezzhelenko D.I., Kon'kova T.V., Mikhailichenko A.I. 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. P. 766–775 <https://doi.org/10.1134/S0023158418060095>].
14. Vosmerikova L.N., Matieva Z.M., Snatenkova Yu.M., Kolesnichenko N.V., Zaikovskii V.I., Vosmerikov A.V. Conversion of dimethyl ether to liquid hydrocarbons over Zn-isomorphously substituted HZSM-5 // Fuel. 2022. V. 320. Article № 123959. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123959>
15. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M., Cherkashina N.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Heterodimetallic Pd^{II}-based carboxylate-bridged complexes: synthesis and structure of single-crystalline Pd^{II}–M (M = Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Nd^{III}, Eu^{III}, Ce^{IV}) acetates // Inorganica Chimica Acta. 2006. V. 359. P. 2072–2086. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.01.027>
16. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zhavorozhina P.A., Ezzhelenko D.I. The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // J. of Catalysis. 2019. V. 369. P. 501–517. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.017>
17. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscow L., Pierotti R.A., Rouqu  rol J., Siemieni  wska 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. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
18. 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. <https://doi.org/10.1039/C3CY00228D>
19. Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zaikovskii 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. P. 57–71. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.024>
20. 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 Al_2O_3 , zeolite Y and SAPO-5 // *J. of Solid State Chemistry*. 2011. V. 184. P. 1915–1923. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.042>
21. *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. <https://doi.org/10.1039/C5RA13813B>
22. *Cai F., Yang L., Shan S., Mott D., Chen B.H., Luo J., Zhong C.-J.* Preparation of Pd–Cu alloy nanocatalysts for nitrate hydrogenation and carbon monoxide oxidation // *Catalysts*. 2016. V. 6. P. 96. <https://doi.org/10.3390/catal6070096>
23. *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. P. 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>
24. *Sengar S. K., Mehta B. R., Govind.* Size and alloying induced shift in core and valence bands of Pd–Ag and Pd–Cu nanoparticles // *J. of Applied Physics*. 2014. V. 115. P. 124301–12309. <https://doi.org/10.1063/1.4869437>