

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА М (М = Ca, Sr, Ba) НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd–Cu/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ-1

© 2024 г. С. А. Николаев<sup>a</sup>, Р. А. Багдатов<sup>b</sup>, \*, А. В. Чистяков<sup>b</sup>, М. В. Цодиков<sup>b</sup>

<sup>a</sup>ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: bagdatov.ruslan@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.06.2024 г.

После доработки 28.10.2024 г.

Принята к публикации 25.11.2024 г.

С помощью пропитки получены катализаторы Pd–Cu/MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba; [M] = 5 вес.%; [Pd] = 0.3 вес.%; [Cu] = 0.2 вес.%). Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружено, что осаждение на поверхности MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> меди и палладия приводит к формированию высокой плотности активных частиц Pd<sup>0</sup>–Cu<sup>0</sup> со средним размером 6 нм. Показано, что при 275°C селективность образования из этанола бутанола-1 изменяется в ряду: 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> << 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что коррелирует с изменением кислотности катализаторов в том же ряду. На основании кинетических данных установлено, что использование в составе Pd–Cu-катализатора носителя 5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет снизить скорость образования побочного диэтилового эфира примерно в 20 раз и при этом сохранить высокую скорость образования бутанола-1.

**Ключевые слова:** Pd, Cu, наночастицы, этанол, бутанол-1, конденсация этанола, модификатор, оксиды щелочно-земельных металлов, селективность

**DOI:** 10.31857/S0453881124060055, **EDN:** QKEZHO

### ВВЕДЕНИЕ

Перспективный процесс валоризации этанола – его самоконденсация, описываемая общим уравнением:  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ . Основным продуктом реакции является бутанол-1, который широко используется в фармацевтической, парфюмерной и нефтехимической промышленности, а также представляет собой перспективную оксигенатную добавку к автомобильным топливам и сырье для получения устойчивого авиационного топлива [1, 2].

В литературе описано примерно 200 катализаторов синтеза бутанола-1 из этанола, которые можно разделить на три группы: металлокомплексные, массивные оксидные и нанесенные системы [3, 4]. Металлокомплексные системы состоят из металлов M (Rh, Ru, Ir, Pt, Pd и Au) с органическими лигандами (фосфин, фентролин, ацетилацетонат и др.) [3, 5–7]. Катализаторы эксплуатируются при 25–150°C в щелочной

среде и позволяют получать бутанол-1 с выходом 20–40%. Массивные оксидные катализаторы ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}_x\text{CeO}_y$ ,  $\text{NiMgAlO}$  и др.) применяют в температурном интервале 250–600°C, выход бутанола-1 в их присутствии составляет 15–20% [3, 4, 8]. Нанесенные катализаторы (M<sup>0</sup>/носитель, M = Pd, Pt, Ni; Cu, носитель = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Mg<sub>y</sub>AlO<sub>x</sub> и др.) используются при 200–300°C, выход бутанола-1 варьируется от 20 до 30% [3, 9]. Считается, что наибольшим потенциалом промышленного внедрения обладают нанесенные системы [3].

Механизм конверсии этанола в бутанол-1 на катализаторах M<sup>0</sup>/носитель состоит из трех стадий: дегидрирование этанола в этаналь на центрах M<sup>0</sup>, конденсация этанала в 2-бут-2-еналь на кислотных центрах оксидного носителя и гидрирование 2-бут-2-еналя в бутанол-1 на центрах M<sup>0</sup> [3]. В качестве побочных продуктов могут образовываться эфиры, кетоны, альдегиды,

метан, CO<sub>2</sub>, CO, продукты крекинга, дегидрирования и олигомеризации интермедиатов целевой реакции. Наличие побочных продуктов часто приводит к химическому отравлению нанесенных катализаторов [3, 10] и создает проблемы для разработки новых технологий конверсии этанола в бутанол-1.

Использование биметаллического катализатора 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет проводить конверсию этанола в бутанол-1 с высокой активностью [11–13], равной 1.7 моль<sub>бутанола</sub> ч<sup>-1</sup> Г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> при 275°C, что в 2–60 раз выше, чем у известных катализаторов сравнения: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. При этом отмечается стабильность работы Pd–Cu-катализатора, не изменяющаяся минимум в течение 100 ч тестирования. Причины высокой эффективности катализатора рассмотрены в работах [12–14]. Основными продуктами конверсии этанола на 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются бутанол-1 и этоксиэтан с начальными скоростями образования 0.6 и 0.2 моль л<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>. Из приведенных данных видно, что, несмотря на значительную активность и стабильность катализатора 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, его селективность по 1-бутанолу не превышает 70%, поэтому актуальной задачей является модификация катализатора с целью увеличения селективности по первичным линейным спиртам.

Rubio-Rueda J. A. и др. [15] установили, что внесение алюминия в структуру MgO за счет повышения числа кислотных центров способствует интенсификации стадии дегидратации, позволяя достичь селективности по бутанолу-1, равной 11.7%. При этом авторы приводят данные только каталитической системы с соотношением Mg : Al = 3 : 1. Формирование катализаторов состава Cu–Mg/Al, с молярным соотношением M<sup>2+</sup> : M<sup>3+</sup> = 3 (Cu : Mg = 1 : 9) способствует росту числа кислотно-основных пар, что оказывает позитивное влияние на основные стадии процесса самоконденсации этанола в бутанол-1. В работе [16] Karel Frolich и др. вносили в оксидную систему Mg–Al (2 : 1) медь и кобальт. Концентрации переходных металлов варьировали в интервале соотношений от 0.05 до 0.73 для Cu : Al и от 0.05 до 0.9 для Co : Al. Авторы обнаружили, что увеличение концентрации металла способствует повышению конверсии этанола, снижая, однако, селективность по бутанолу-1, что вызвано интенсификацией образования побочных продуктов реакции. Ndou и др. [17] установили, что выход бутанола-1 изменяется в ряду: Ca/MgO > Ba/MgO >

> K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ce/MgO > Zr/MgO > Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом в зависимости от кислотно-основных свойств оксидного катализатора меняется качественный и количественный состав продуктов. Результаты работ [15–17] свидетельствуют о высокой чувствительности реакции к кислотно-основным характеристикам каталитических систем, поэтому для решения задачи по повышению селективности 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> предлагается использовать модификацию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидами щелочно-земельных металлов M (M = Ca, Sr, Ba).

Стоит отметить, что катализаторы состава Cu/Pd/MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (где M = Ca, Sr, Ba) ранее не изучались в конверсии этанола в бутанол-1. Нанесенные на смешанные оксиды MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>mono- и биметаллические частицы достаточно хорошо исследованы и описаны в [15, 18–21], поэтому в данной работе мы сосредоточились именно на таких модификаторах, как Ca, Sr, Ba.

Цель настоящей работы – изучение влияния модификации катализатора Pd–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидами Ca, Sr, и Ba на его кислотно-основные свойства, активность и селективность в самоконденсации этанола в бутанол-1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Носители и катализаторы*

Модифицированные носители MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba; [M] = 5 вес. %) получали методом пропитки по влагоемкости. Для этого к 10 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (АОК-63-11 (B)), Ангарский завод катализаторов и органического синтеза ОАО “АЗКИ-ОС”, 1.0 мм гранулы; фазовый состав – g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) добавляли 10 мл водного раствора нитрата соответствующего металла M (*v*(Ca) = 1.3 × 10<sup>-2</sup> моль, *v*(Sr) = 5.7 × 10<sup>-3</sup> моль, *v*(Ba) = 3.7 × 10<sup>-3</sup> моль). После пропитки предшественник MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали при 700°C в течение 3 ч.

Катализаторы Cu/Pd/MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3 вес. % Pd и 0.2 вес. % Cu) готовили последовательной пропиткой образцов MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba; [M] = 5 вес. %). Типичный синтез включал пропитку 10 г MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> раствором нитрата Pd (*v*(Pd) = 3 × 10<sup>-4</sup> моль) с последующей сушкой при 25°C в течение 24 ч и прокаливанием при 350°C в течение 1 ч. Далее предшественники пропитывали раствором нитрата Cu (*v*(Cu) = 3 × 10<sup>-4</sup> моль) с последующей сушкой при 25°C в течение 24 ч и прокаливанием при 350°C в течение 2 ч. Перед

тестированием образцы Cu/Pd/MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> восстановливали в токе H<sub>2</sub> при 200°C в течение 2 ч.

#### *Методы изучения структуры катализаторов*

Кислотно-основные свойства катализаторов определяли методом ТПД аммиака с помощью анализатора хемосорбции УСГА-101 (“Унисит”, Россия), программное обеспечение которого состоит из программы управления ANCHEM и программы обработки результатов RESULTS TREATMENT.

Катализатор для анализа подготавливали путем прокаливания в токе гелия (30 мл/мин) в течение 40 мин при температуре 512°C. Затем образец охлаждали (15°C/мин) в токе гелия до 60°C, насыщали аммиаком (скорость газа – 40 мл/мин) при 60°C в течение 45 мин. После этого проводили отдувку слабосвязанного аммиака в токе гелия (30 мл/мин) в течение 1 ч при температуре 102°C. Десорбцию аммиака осуществляли путем подъема температуры со скоростью 7°/мин до 600°C в токе гелия 30 мл/мин. Кислотность по NH<sub>3</sub> (AS) рассчитывали обработкой профилей по известной методике с использованием аппаратного обеспечения прибора [10].

Микрофотографии наночастиц в катализаторах получали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM 2100F/UHR (“JEOL”, Япония). Средний размер частиц (*D*) находили обработкой данных по 200–250 частицам. Состав частиц определяли с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED-2300, входящем в комплектацию JEM 2100F/UHR.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры палладия и меди регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos”, Великобритания), монохроматическое AlK<sub>α</sub>-излучения (1486.6 эВ). Запись спектров производили с применением 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 E<sub>cb</sub>(Au4f<sub>7/2</sub>) = (83.96 ± 0.03) эВ.

#### *Каталитическая конверсия этанола в бутанол*

Каталитические тесты проводили на установке Series 5000 Multiple Reactor System (“Parr Instrument Company”, США) при подобранный ранее оптимальной температуре 275°C [11, 12]. В стандартном опыте в реактор помещали 30 мл

этанола и 2–5 г катализатора. Реактор продували Ar, нагревали до 275°C и перемешивали смесь при 1200 об/мин. Спустя 1–5 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, ПИД, колонка HP-PLOT); CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> – на хроматографе Кристалл-4000 (детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Состав жидких органических продуктов находили 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 – н-октан).

Активность катализатора по бутанолу-1 (A<sub>b</sub>) рассчитывали при конверсии этанола 5–10% по формуле:

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

где *v*(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH) – количество образованного в ходе реакции бутанола-1, моль; *τ* – время реакции, ч; *m* – масса навески катализатора, г.

Активность катализатора по этоксиэтану (A<sub>e</sub>) вычисляли при конверсии этанола 5–10% по формуле:

$$A_e = v(C_4H_{10}O) \tau^{-1} m^{-1},$$

где *v*(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) – количество образованного в ходе реакции этоксиэтана, моль; *τ* – время реакции, ч; *m* – масса навески катализатора, г. Относительная погрешность измерения активности составляла ± 8%.

Параметр относительной селективности *S* рассчитывали по формуле *S* = A<sub>b</sub>/A<sub>e</sub>. Чем выше параметр *S*, тем более эффективно работает катализатор.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

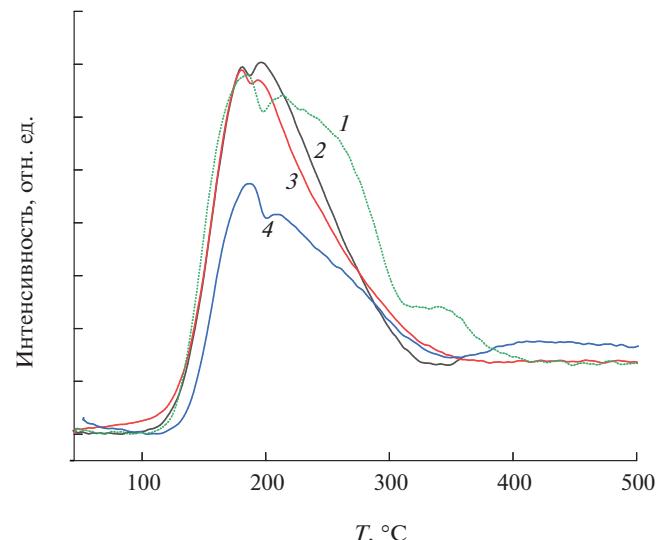
#### *Структурные измерения*

Профили ТПД NH<sub>3</sub> для 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba) показаны на рис. 1, рассчитанные из профилей ТПД-NH<sub>3</sub> значения кислотности катализаторов приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что кислотность образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba) меньше, чем кислот-

ность 0.2%Cu/0.3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 45–97 мкмоль/г. При этом кислотность катализаторов изменяется в ряду: 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 1), что согласуется с усилением основных свойств оксидов-модификаторов при переходе от CaO к BaO.

Микрофотографии ПЭМ и ПЭМ-ВР образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba) представлены на рис. 2а–2е. На микрофотографиях ПЭМ видны черные округлые пятна, которые по данным локального ЭДА идентифицированы как металлоксодержащие частицы. С помощью ПЭМ-ЭДА картирования было установлено, что на поверхности модифицированных носителей присутствуют индивидуальные частицы Pd, индивидуальные частицы Cu и биметаллические частицы PdCu. Относительное содержаниеmono- и биметаллических частиц составляет 20 и 80% соответственно. Данные по содержанию частиц в 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> согласуются с результатами анализа ПЭМ-ЭДА катализатора 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13], в котором металлы были нанесены тем же способом, что и в образцах настоящей работы.

Из микрофотографий ПЭМ-ВР видно, что на поверхности образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют частицы Cu размером 4 ± 1 нм (рис. 2б). Поверхность частиц Cu содержит грань с межплоскостным расстоянием 2.06 Å, которое близко к таковому в грани Cu(111) металлической меди (JCPDS 04-0836). Индивидуальные частицы Pd имеют размер 9 ± 2 нм (рис. 2б и 2е). На поверхности Pd-частиц имеются области упорядоченных атомов с межплоскостным расстоянием 2.26 Å, которое близко к таковому в грани Pd(111) нуль-валентного палладия (JCPDS 65-6174). На поверхности биметаллических частиц наблюдаются области



**Рис. 1.** Профили ТПДН<sub>3</sub> образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) и 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4).

упорядоченных атомов с межплоскостным расстоянием 2.14 Å (рис. 2б и 2е). Значение 2.14 Å меньше такового в грани Pd(111) на поверхности частиц Pd, но больше, чем межплоскостное расстояние в грани Cu(111) частиц меди. Полученный результат можно объяснить образованием частиц PdCu-сплава [22, 23].

Средний диаметр PdCu-частиц в образцах равен 6 ± 2 нм (рис. 3а–3в, табл. 1), что согласуется с данными, найденным ранее для катализатора 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в работе [13], и позволяет более корректно сравнивать активности модифицированных и немодифицированных Pd–Cu-систем.

РФЭ-спектры Cu2p и Pd3d образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba) приведены на рис. 4а–4в. РФЭ-спектры меди содержат характерный дублетиков Cu2p<sub>3/2</sub> и Cu2p<sub>1/2</sub>

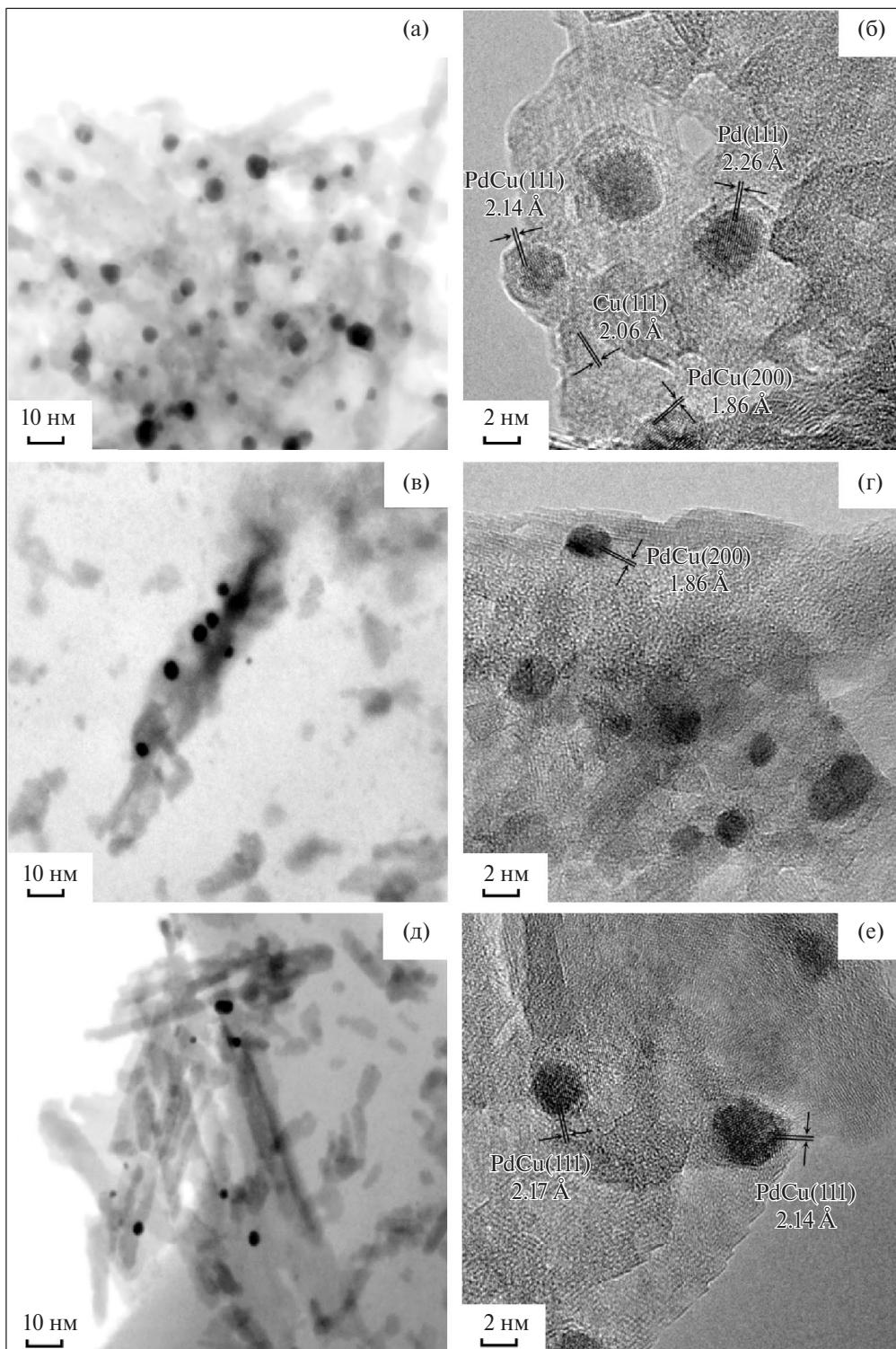
**Таблица 1.** Данные о структуре и селективности Pd–Cu-катализаторов

Образец	D, нм	AS, мкмоль/г	S
0.2% Cu/0.3% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [13]	6	220	3.3
0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		175	37
0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		165	40
0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		123	62

Примечание. D – средний размер нанесенных частиц металлов по данным ПЭМ, AS – кислотность по NH<sub>3</sub>; S – относительная селективность, равная отношению активности по бутанолу-1 к активности по этоксиэтану.

в области 930–960 эВ. Значения  $E_{\text{cb}}(\text{Cu}2p_{3/2})$  для всех катализаторов равны  $932.8 \pm 0.1$  эВ, что указывает на присутствие в них соединений Cu(0) и/или Cu(+1) [24]. С учетом приведенных выше данных

ПЭМ-ВР есть основания полагать, что в большей степени поверхность меди представлена атомами Cu(0). РФЭ-спектры палладия содержат типичный для палладия дублет пиков  $\text{Pd}3d_{5/2}$  и  $\text{Pd}3d_{3/2}$ .



**Рис. 2.** Микрофотографии ПЭМ и ПЭМ-ВР образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а, б), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в, г) и 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (д, е).

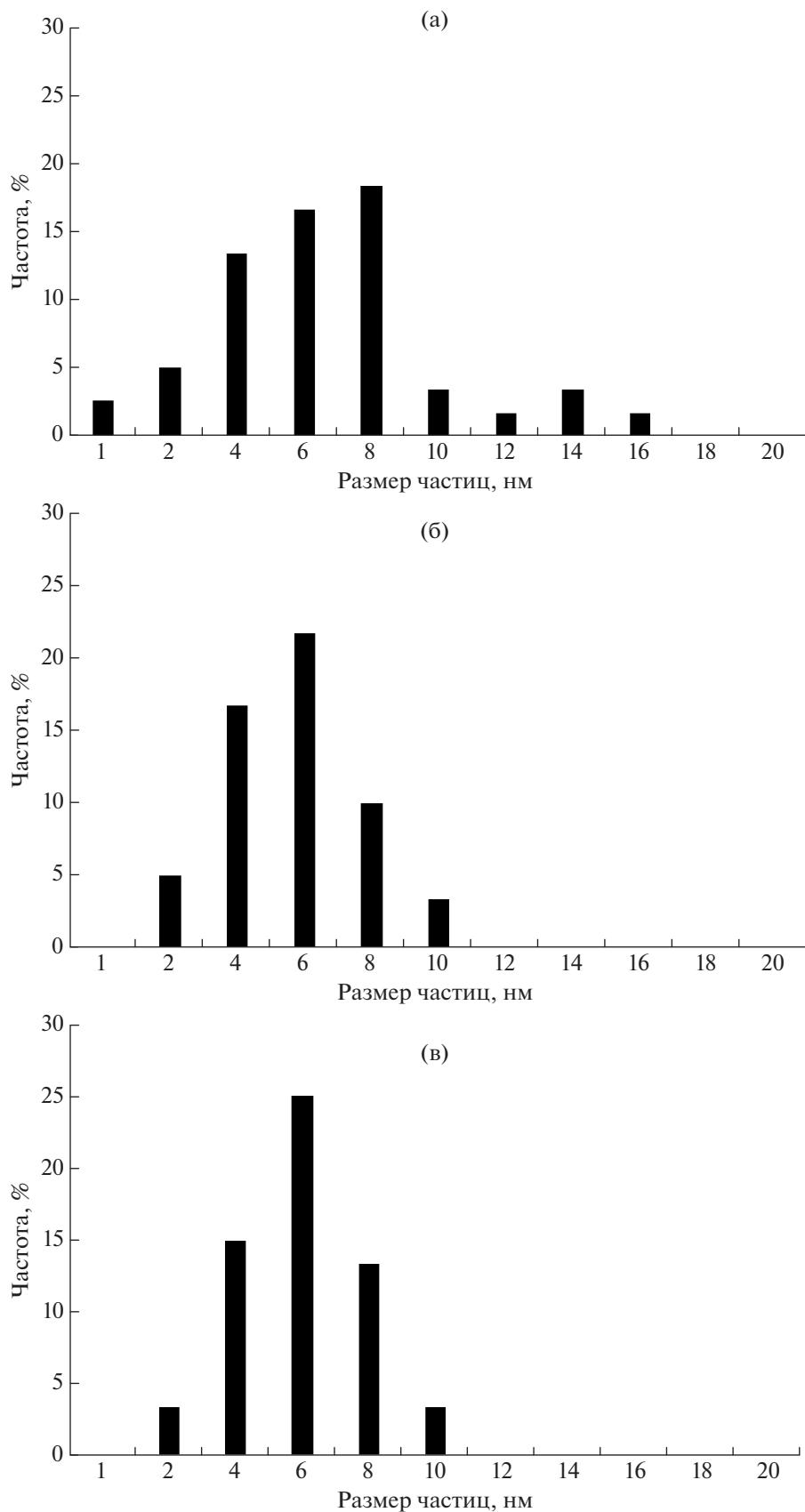
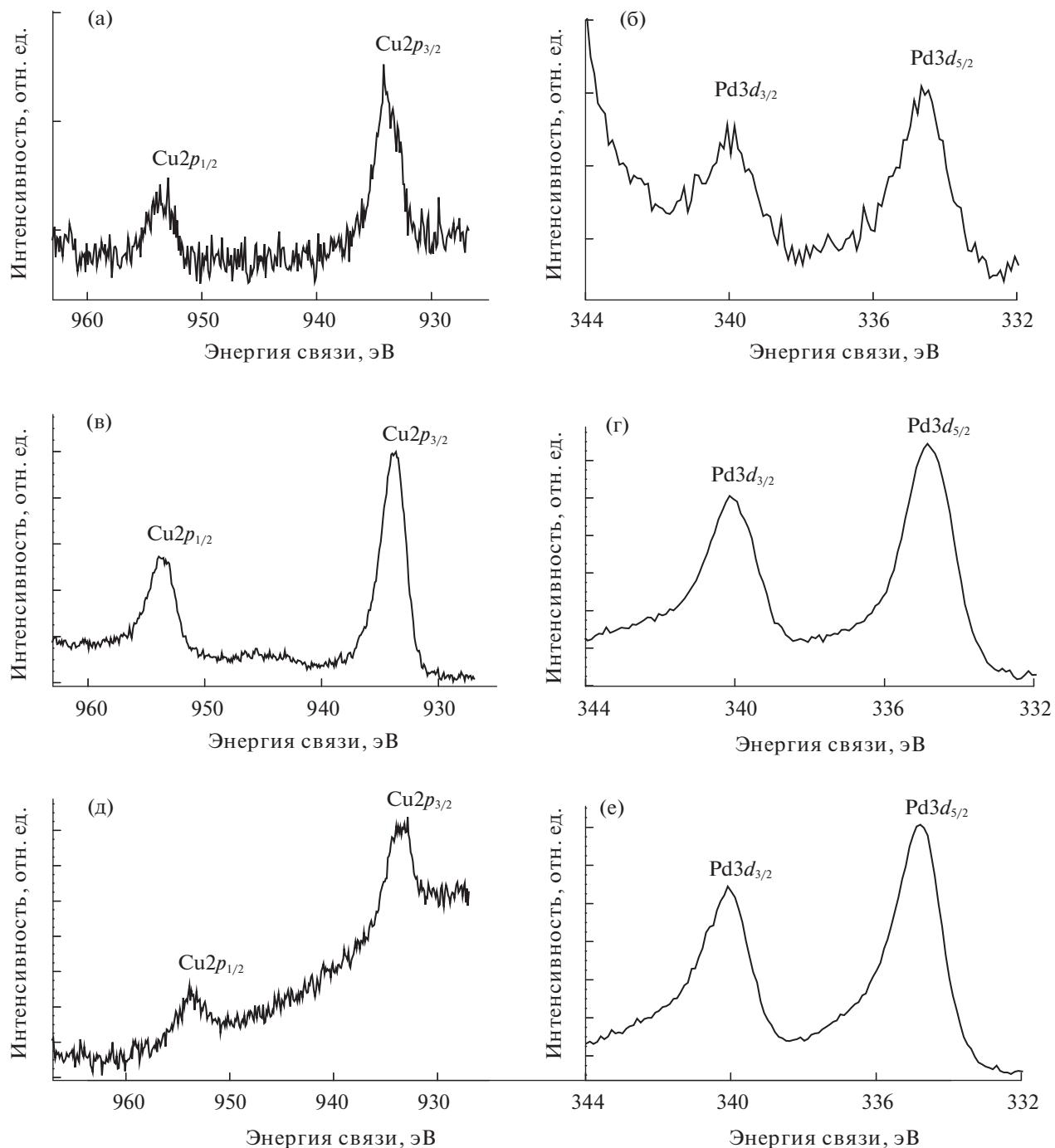


Рис. 3. Гистограммы распределения PdCu-частиц по размеру для образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) и 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в).



**Рис. 4.** РФЭ-спектры Cu2p и Pd3d образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а, б), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в, г) и 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (д, е).

Значения  $E_{\text{cb}}(\text{Pd}3d_{5/2})$  равны  $334.9 \pm 0.1$  эВ, что свидетельствует о присутствии в образцах наночастиц Pd(0) [25–33]. Интересно отметить, что в сравнении со спектрами Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11] в спектрах Pd–Cu-катализаторов, приготовленных в настоящей работе, пики Pd3d смещены в сторону меньших энергий, а пики Cu2p – в сторону больших энергий. Такие сдвиги в РФЭ-спект-

трах часто возникают при анализе частиц сплавов, в которых атомы металлов имеют различные значения электроотрицательности [26–29].

#### Кинетические измерения

По данным газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии спустя 2 ч реакции содержание бутанола-1 в продуктах реакции

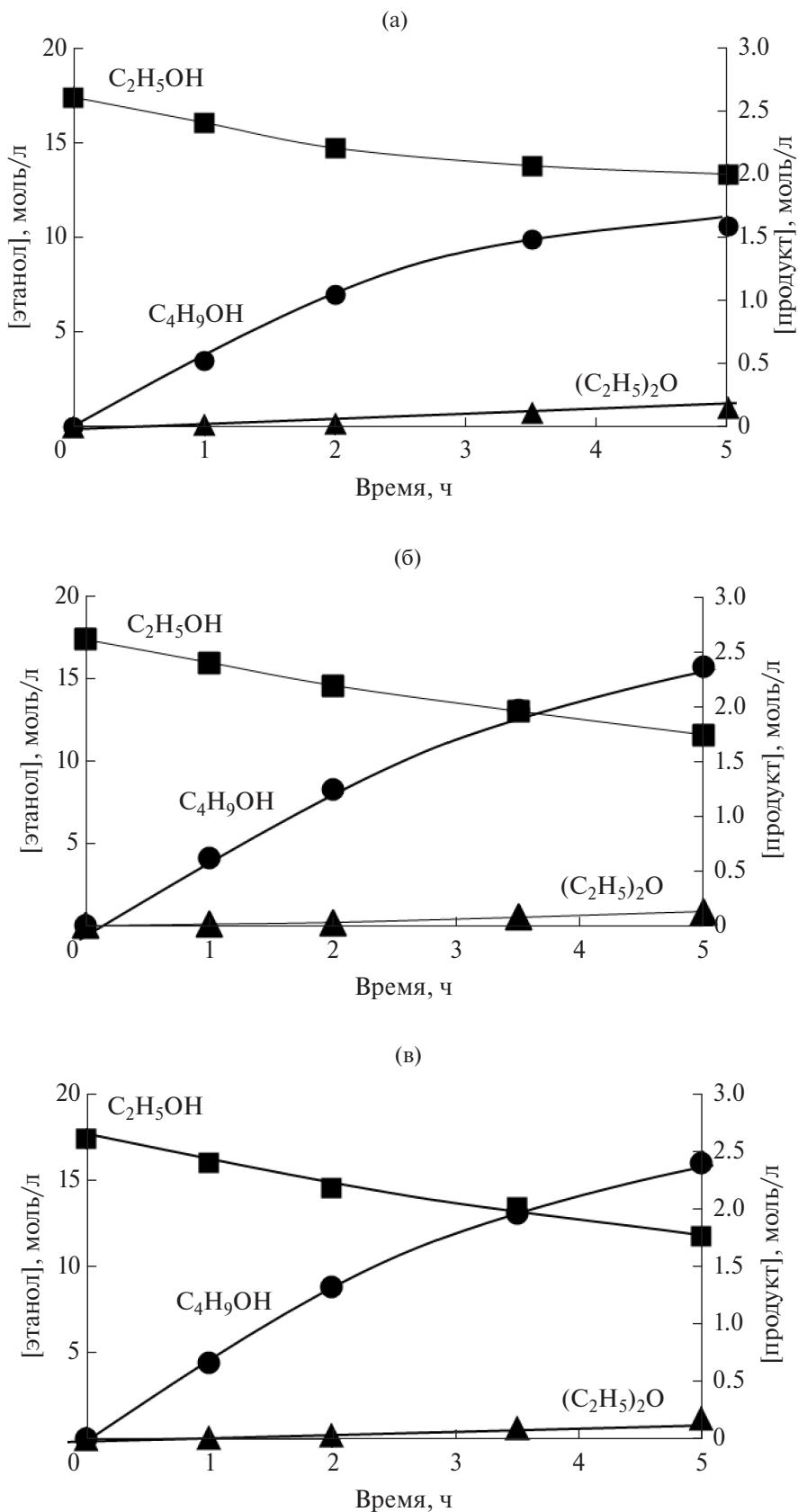


Рис. 5. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов в присутствии катализаторов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) и 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в).

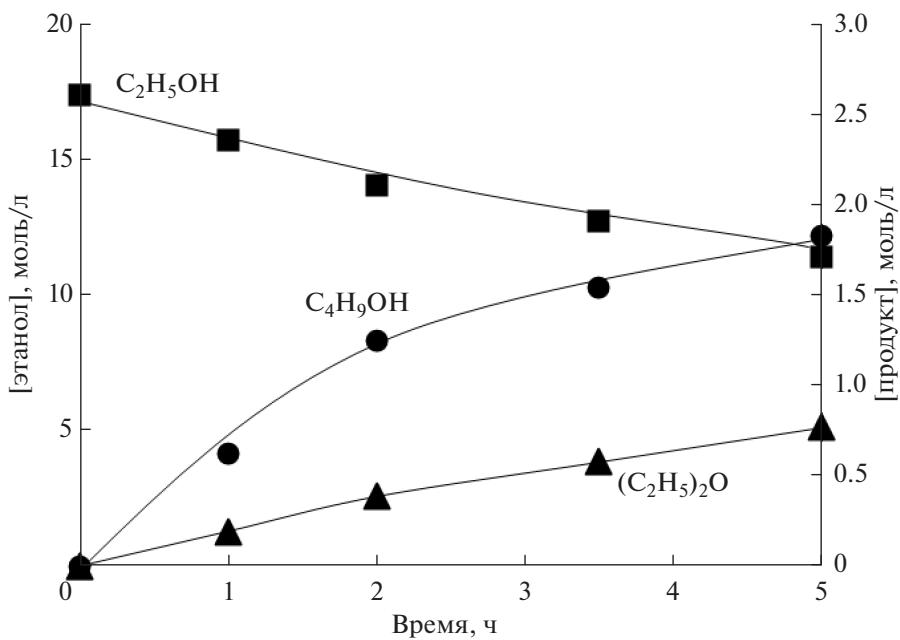


Рис. 6. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов в присутствии катализатора 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13].

в присутствии 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba) составляет 67–77%. В составе жидкой фракции обнаружены этаналь и бутаналь (1.7–3.2%). Эти соединения являются интермедиатами целевого процесса по известному механизму, включающему дегидрирование этанола в этаналь, конденсацию этанала в 2-бут-2-еналь и гидрирование 2-бут-2-енала в бутанол-1 [3–4]. В смеси продуктов идентифицированы этоксиэтан (4–5%), а также сложные эфиры (этилацетат, диэтоксиэтан, этоксибутан, этилбутират, бутилацетат и др.), разветвленные насыщенные спирты (2-этилбутанол, 2-этилгексанол) и углеводороды C<sub>5+</sub> различного строения (1–1.5%). Количество образующихся газообразных продуктов на порядок меньше, чем количество продуктов в жидкой органической фракции. В составе газов преобладают водород, метан и CO, кроме того, в небольших концентрациях содержатся углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>.

Близкие составы реакционной смеси в присутствии Pd–Cu-образцов, приготовленных в настоящей работе и исследованных ранее систем Pd–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11–13] позволяют сделать вывод о том, что введение основного модификатора M в состав биметаллических образцов не приводит к изменению механизмов образования продуктов. Полученный результат позволяет более корректно оценивать эффективность работы модифицированных и немодифицированных систем.

Кинетические кривые расхода этанола и накопления основных продуктов в присутствии катализаторов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba) приведены на рис. 5а–5в. Аналогичные зависимости для изученного ранее образца 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13] показаны на рис. 6. Из рисунков видно, что с течением времени в смеси концентрация этанола снижается, а концентрации бутанола-1 и этоксиэтана растут. Рассчитанная при 2–11% конверсии этанола скорость образования бутанола-1 на образцах 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равна 0.6 ± 0.1 моль л<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>, что сопоставимо с соответствующим показателем на 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.63 моль л<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>). Это связано с наличием во всех катализаторах примерно одинакового количества активных центров Pd<sup>0</sup>–M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> целевой реакции. Начальные скорости образования этоксиэтана в присутствии катализаторов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляют 0.015 ± 0.04 и 0.2 моль л<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup> соответственно. Полученный результат обусловлен модификацией носителя оксидами CaO, SrO и BaO, что приводит к снижению кислотности катализатора (табл. 1) и резко уменьшает скорость образования этоксиэтана.

Рассчитанные из кинетических данных параметры селективности S приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что S меняется в ряду: 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> << 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <

< 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что коррелирует с изменением кислотности катализаторов в том же ряду (табл. 1). Из полученной корреляции следует, что наиболее эффективный модификатор Pd–Сu-катализатора – это BaO. Введение его в состав каталитической системы 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет снизить скорость образования этоксиэтана примерно в 20 раз и при этом сохранить относительно высокую скорость образования целевого продукта бутанола-1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что модификация Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидами щелочно-земельных металлов приводит к изменениям кислотности катализаторов в ряду: 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что согласуется с ростом основных свойств оксидов-модификаторов при переходе от CaO к BaO. Осаджение на поверхность модифицированных носителей 0.2% Cu и 0.3% Pd приводит к формированию высокой плотности биметаллических частиц размером 6 нм, содержащих атомы Cu<sup>0</sup> и Pd<sup>0</sup>.

Начальная скорость образования бутанола-1 на катализаторе 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba) равна  $0.6 \pm 0.1$  моль л<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>, что сопоставимо с аналогичным показателем для 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и объясняется наличием во всех катализаторах примерно одинакового количества активных центров Pd<sup>0</sup>–M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> целевой реакции. Использование в составе Pd–Сu-катализатора модифицированного носителя 5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет снизить скорость образования этоксиэтана примерно в 20 раз при сохранении высокой скорости образования целевого продукта бутанола-1.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены в рамках государственного задания МГУ (номер ЦИТИС АААА-A21-121011590090-7) и Государственного задания ИНХС РАН.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования МГУ “Нанохимия и наноматериалы” К.И. Маслакову, С.В. Максимову и С.В. Дворяку за помощь в изучении образцов с использованием оборудования, приобретенного в соответствии с Про-

граммой развития МГУ. Так же авторы благодарят Д.И. Эзжеленко за помощь в обсуждении и оформлении результатов работы.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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 N<sub>2</sub>, обсуждение результатов, подготовка текста статьи.

Чистяков А.В. – проведение каталитических тестов, проведение исследований методом ТПД-NH<sub>3</sub>, обсуждение результатов.

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

Багдатов Р.А. – синтез катализаторов, обсуждение результатов, подготовка иллюстративных материалов статьи.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Николаев Сергей Александрович, <http://orcid.org/0000-0002-9091-3537>

Чистяков Андрей Валерьевич, <http://orcid.org/0000-0002-4443-7998>

Цодиков Марк Вениаминович, <http://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

Багдатов Руслан Айдинович, <http://orcid.org/0000-0002-6069-6148>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lee J., Lin K.Y.A. Bio-Butanol Production on Heterogeneous Catalysts: A Review // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2024. V. 157. Art. 105421. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105421>
- Choi H., Han J., Lee J. Renewable butanol production via catalytic routes // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2021. V. 18. № 22. Art. 11749. <https://doi.org/10.3390/ijerph182211749>
- 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 // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 3876. <https://doi.org/10.1039/C5CY00359H>
- Kozlowski J.T., Davis R.J. Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols // ACS Catal. 2013. V. 3. № 7. P. 1588. <https://doi.org/10.1021/cs400292f>

5. *Tseng K.N.T., Lin S., Kampf J.W., Szymczak N.K.* Upgrading ethanol to 1-butanol with a homogeneous air-stable ruthenium catalyst // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 14. P. 2901. <https://doi.org/10.1039/C5CC09913G>
6. *Xie Y., Ben-David Y., Shimon L.J.W., Milstein D.* Highly Efficient Process for Production of Biofuel from Ethanol Catalyzed by Ruthenium Pincer Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 29. P. 9077. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05433>
7. *Koda K., Matsu-ura T., Obora Y., Ishii Y.* Guerbet Reaction of Ethanol to *n*-Butanol Catalyzed by Iridium Complexes // *Chem. Lett.* 2009. V. 38. № 8. P. 838. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.838>
8. *Wang Z., Yin M., Pang J., Li X., Xing Y., Su Y., Liu S., Liu X., Wu P., Zheng M., Zhang T.* Active and stable Cu doped NiMgAlO catalysts for upgrading ethanol to *n*-butanol // *J. Energy Chem.* 2022. V. 72. P. 306. <https://doi.org/10.1016/j.jecchem.2022.04.049>
9. *Li S., Han X., An H., Zhao X., Wang Y.* Повышение стабильности Ni/TiO<sub>2</sub>-катализаторов в реакции конденсации этанола Гербе: влияние второго металлического компонента // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 5. С. 581. (*Li S., Han X., An H., Zhao X., Wang Y.* Improving the Catalytic Stability of Ni/TiO<sub>2</sub> for Ethanol Guerbet Condensation: Influence of Second Metal Component // *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. № 5. P. 632.) <https://doi.org/10.1134/S0023158421050025>
10. 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. (*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 // *Pet. Chem.* 2021. V. 61. P. 504.) <https://doi.org/10.1134/S0965544121050017>
11. Николаев С.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Эзжеленко Д.И., Кротова И.Н. Влияние промотора М (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) на активность Pd-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов конверсии этанола в а-спирты // Кинетика и Катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 864. (*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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts of ethanol conversion into  $\alpha$ -alcohols // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. P. 955.) <https://doi.org/10.1134/S0023158420060117>
12. *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  $\alpha$ -alcohols // *Catal. Today.* 2021. V. 379. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.061>
13. Эзжеленко Д.И. Закономерности катализитического действия моно- и биметаллических Pd-nano-композитов в превращении этанола в бутанол-1. Автореферат дисс. ... к. х. н. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 2022. С. 27.
14. *Mambetova M.M., Ergazieva G.E., Dosumov K.* Термоконверсия этанола на оксидах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>// Вестник КазНУ. Серия химическая. 2022. Т. 104. № 1. С. 22. (*Mambetova M. M., Yergaziyeva G. E., Dossumov K.* Thermoconversion of ethanol on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> oxides // *Chem. Bull. Kaz. Nat. Univ.* 2022. V. 104. № 1. P. 22.) <https://doi.org/10.15328/cb1227>
15. *Rubio-Rueda J.A., Quevedo-Hernandez J.P., López M.B., Galindo J.F., Hincapié-Triviño G.* Mg/Al and Cu-Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites as catalysts to produce 1-butanol from ethanol // *Mol. Catal.* 2024. V. 569. Art. 114528. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114528>
16. *Frolich K., Malina J., Hájek M., Mück J., Kocík J.* The utilization of bio-ethanol for production of 1-butanol catalysed by Mg-Al mixed metal oxides enhanced by Cu or Co // *Clean Technol. Environ. Policy.* 2024. V. 26. № 1. P. 79. <https://doi.org/10.1007/s10098-023-02581-5>
17. *Ndou A.S., Plint N., Coville N.J.* Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 251. P. 337. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00363-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00363-6)
18. *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 // *Catal. Lett.* 2013. V. 143. P. 23. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0935-9>
19. *Mück J., Kocík J., Hájek M., Tišler Z., Frolich K., Kašpárek A.* Transition metals promoting Mg-Al mixed oxides for conversion of ethanol to butanol and other valuable products: Reaction pathways // *Appl. Catal. A: Gen.* 2021. V. 626. Art. 118380. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118380>
20. *Perrone O.M., Lobefaro F., Aresta M., Nocito F., Boscolo M., Dibenedetto A.* Butanol synthesis from ethanol over CuMgAl mixed oxides modified with palladium(II) and indium(III) // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 177. P. 353. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.006>
21. *Xiao Y., Zhan N., Li J., Tan Y., Ding Y.* Highly Selective and Stable Cu Catalysts Based on Ni–Al Catalytic Systems for Bioethanol Upgrading to *n*-Butanol // *Molecules.* 2023. V. 28. № 15. Art. 5683. <https://doi.org/10.3390/molecules28155683>
22. *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. P. 96–110. <https://doi.org/10.3390/catal6070096>
23. *Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I.* The effect of H<sub>2</sub> treatment at 423–573 K on the structure and synergistic activity of Pd–Cu alloy catalysts for

- low-temperature CO oxidation // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 208. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.038>
24. 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 // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 257. P. 887. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2010.07.086>
25. 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation // Appl. Catal. B: Environ. 2010. V. 97. № 1–2. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.024>
26. 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. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 12. P. 124301. <https://doi.org/10.1063/1.4869437>
27. Панафидин М.А., Бухтияров А.В., Клюшин А.Ю., Просвирин И.П., Четырин И.А., Бухтияров В.И. Исследование модельных катализаторов Pd–Cu/ВОПГ и Pd–Ag/ВОПГ в реакциях окисления CO и метанола в субмиллибарном диапазоне давлений // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 806. (Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Klyushin A.Yu., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I. Pd–Cu/HOPG and Pd–Ag/HOPG model catalysts in CO and methanol oxidations at submillibar pressures // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 6. P. 832.) <https://doi.org/10.1134/S0023158419060107>
28. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zhavorava P.A., Ezzgelenko D.I. The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and su-
- percritical ethanol to butanol // J. Catal. 2019. V. 369. P. 501. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.017>
29. Riittonen T., Toukoniitty 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. <https://doi.org/10.3390/catal2010068>
30. 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 Adv. 2015. V. 5. P. 71854. <https://doi.org/10.1039/C5RA13813B>
31. 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. № 7. P. 96. <https://doi.org/10.3390/catal6070096>
32. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. Adaptivity of depth distribution of two metals in Pd–Ag/HOPG catalyst to external conditions in the course of mild CO oxidation // Surf. Interfaces. 2023. V. 41. Art. 103255. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103255>
33. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Klyushin A.Yu., Knop-Gericke A., Smirnova N.S., Markov P.V., Mashkovsky I.S., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Yu., Bukhtiyarov V.I. A mild post-synthesis oxidative treatment of Pd–In/HOPG bimetallic catalysts as a tool of their surface structure fine tuning // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 571. Art. 151350. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151350>

## Effect of Modifier M (M = Ca, Sr, Ba) on Pd–Cu/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Selectivity of in the Ethanol Conversion to 1-Butanol

S. A. Nikolaev<sup>1</sup>, R. A. Bagdatov<sup>2,\*</sup>, A. V. Chistyakov<sup>2</sup>,  
and M. V. Tsodikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup>Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
29 Leninsky Prospect, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: bagdatov.ruslan@yandex.ru

Pd–Cu/MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (M = Ca, Sr, Ba; [M] = 5 wt.%; [Pd] = 0.3 wt.%; [Cu] = 0.2 wt.%) were synthesized via impregnation. Transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy revealed that the deposition of copper and palladium on the MO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface results in the formation of high-density Pd<sup>0</sup>–Cu<sup>0</sup> active particles with an average size of 6 nm. It was shown that at 275°C, the selectivity of 1-butanol formation from ethanol varies as follows: 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> << 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This trend correlates with changes in the acidity of the catalysts in the same order. Based on kinetic data, it was established that the use of a 5% BaO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support in the Pd–Cu catalyst composition allows for a ~20-fold reduction in the rate of formation of the by-product diethyl ether while maintaining a high rate of 1-butanol formation.

**Keywords:** Pd, Cu, nanoparticles, ethanol, 1-butanol, ethanol condensation, modifier, alkaline earth metal oxides, selectivity

## FUNDING

The research was carried out within the framework of the state assignment of Moscow State University (number CITIS AAAA-A21-121011590090-7) and the State Program of the TIPS RAS.