

УДК 544.47

# 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>а</sup>, Р. А. Багдатов<sup>б, \*</sup>, А. В. Чистяков<sup>б</sup>, М. В. Цодиков<sup>б</sup><sup>а</sup>ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия<sup>б</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> (М = Ca, Sr, Ba; [М] = 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 М (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 (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>х</sub>CeO<sub>у</sub>, NiMgAlO и др.) применяют в температурном интервале 250–600°C, выход бутанола-1 в их присутствии составляет 15–20% [3, 4, 8]. Нанесенные катализаторы (М<sup>0</sup>/носитель, М = Pd, Pt, Ni; Cu, носитель = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Mg<sub>х</sub>AlO<sub>х</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 М<sup>0</sup>/носитель состоит из трех стадий: дегидрирование этанола в этаналь на центрах М<sup>0</sup>, конденсация этанала в 2-бут-2-еналь на кислотных центрах оксидного носителя и гидрирование 2-бут-2-енала в бутанол-1 на центрах М<sup>0</sup> [3]. В качестве побочных продуктов могут образовываться эфиры, кетоны, альдегиды,

метан,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , 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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет проводить конверсию этанола в бутанол-1 с высокой активностью [11–13], равной  $1.7 \text{ моль}_{\text{бутанола}} \text{ ч}^{-1} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1}$  при  $275^\circ\text{C}$ , что в 2–60 раз выше, чем у известных катализаторов сравнения: Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  являются бутанол-1 и этоксиэтан с начальными скоростями образования 0.6 и  $0.2 \text{ моль л}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ . Из приведенных данных видно, что, несмотря на значительную активность и стабильность катализатора 0.2% Cu/0.3 %Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Mg} : \text{Al} = 3 : 1$ . Формирование катализаторов состава Cu–Mg/Al, с молярным соотношением  $\text{M}^{2+} : \text{M}^{3+} = 3$  (Cu : Mg = 1 : 9) способствует росту числа кислотно-основных пар, что оказывает положительное 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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  > Na/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  > Ce/MgO > Zr/MgO > Cs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  предлагается использовать модификацию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оксидами щелочно-земельных металлов М (М = Ca, Sr, Ba).

Стоит отметить, что катализаторы состава Cu/Pd/MO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (где М = Ca, Sr, Ba) ранее не изучались в конверсии этанола в бутанол-1. Нанесенные на смешанные оксиды MgO– $\text{Al}_2\text{O}_3$  моно- 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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (М = Ca, Sr, Ba; [М] = 5 вес. %) получали методом пропитки по влагоемкости. Для этого к 10 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (АОК-63-11 (В)), Ангарский завод катализаторов и органического синтеза ОАО “АЗКи-ОС”, 1.0 мм гранулы; фазовый состав – g- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) добавляли 10 мл водного раствора нитрата соответствующего металла М ( $\nu(\text{Ca}) = 1.3 \times 10^{-2}$  моль,  $\nu(\text{Sr}) = 5.7 \times 10^{-3}$  моль,  $\nu(\text{Ba}) = 3.7 \times 10^{-3}$  моль). После пропитки предшественник MO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  сушили при  $25^\circ\text{C}$  в течение 24 ч и прокачивали при  $700^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Катализаторы Cu/Pd/MO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.3 вес. % Pd и 0.2 вес. % Cu) готовили последовательной пропиткой образцов MO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (М = Ca, Sr, Ba; [М] = 5 вес. %). Типичный синтез включал пропитку 10 г MO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  раствором нитрата Pd ( $\nu(\text{Pd}) = 3 \times 10^{-4}$  моль) с последующей сушкой при  $25^\circ\text{C}$  в течение 24 ч и прокачиванием при  $350^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Далее предшественники пропитывали раствором нитрата Cu ( $\nu(\text{Cu}) = 3 \times 10^{-4}$  моль) с последующей сушкой при  $25^\circ\text{C}$  в течение 24 ч и прокачиванием при  $350^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Перед

тестированием образцы  $\text{Cu/Pd/MO/Al}_2\text{O}_3$  восстанавливали в токе  $\text{H}_2$  при  $200^\circ\text{C}$  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  $512^\circ\text{C}$ . Затем образец охлаждали ( $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в токе гелия до  $60^\circ\text{C}$ , насыщали аммиаком (скорость газа — 40 мл/мин) при  $60^\circ\text{C}$  в течение 45 мин. После этого проводили отдувку слабосвязанного аммиака в токе гелия (30 мл/мин) в течение 1 ч при температуре  $102^\circ\text{C}$ . Десорбцию аммиака осуществляли путем подъема температуры со скоростью  $7^\circ/\text{мин}$  до  $600^\circ\text{C}$  в токе гелия 30 мл/мин. Кислотность по  $\text{NH}_3$  (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  $\text{AlK}_\alpha$ -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  $E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = (83.96 \pm 0.03)$  эВ.

#### Каталитическая конверсия этанола в бутанол

Каталитические тесты проводили на установке Series 5000 Multiple Reactor System (“Parr Instrument Company”, США) при подобранной ранее оптимальной температуре  $275^\circ\text{C}$  [11, 12]. В стандартном опыте в реактор помещали 30 мл

этанола и 2–5 г катализатора. Реактор продували  $\text{Ar}$ , нагревали до  $275^\circ\text{C}$  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  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  анализировали на хроматографе Кристалл-4000М (“Мета-хром”, Россия, ПИД, колонка HP-PLOT);  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  — 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  $E_i = 70$  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 ( $A_6$ ) рассчитывали при конверсии этанола 5–10% по формуле:

$$A_6 = \nu(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) \tau^{-1} m^{-1},$$

где  $\nu(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})$  — количество образованного в ходе реакции бутанола-1, моль;  $\tau$  — время реакции, ч;  $m$  — масса навески катализатора, г.

Активность катализатора по этоксиэтану ( $A_3$ ) вычисляли при конверсии этанола 5–10% по формуле:

$$A_3 = \nu(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \tau^{-1} m^{-1},$$

где  $\nu(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$  — количество образованного в ходе реакции этоксиэтана, моль;  $\tau$  — время реакции, ч;  $m$  — масса навески катализатора, г. Относительная погрешность измерения активности составляла  $\pm 8\%$ .

Параметр относительной селективности  $S$  рассчитывали по формуле  $S = A_6/A_3$ . Чем выше параметр  $S$ , тем более эффективно работает катализатор.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Структурные измерения

Профили ТПД  $\text{NH}_3$  для 0.2%  $\text{Cu}/0.3\%$   $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0.2%  $\text{Cu}/0.3\%$   $\text{Pd}/5\%$   $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) показаны на рис. 1, рассчитанные из профилей ТПД- $\text{NH}_3$  значения кислотности катализаторов приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что кислотность образцов 0.2%  $\text{Cu}/0.3\%$   $\text{Pd}/5\%$   $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 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% МО/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (М = Ca, Sr, Ba) представлены на рис. 2а–2е. На микрофотографиях ПЭМ видны черные округлые пятна, которые по данным локального ЭДА идентифицированы как металлосодержащие 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 содержание моно- и биметаллических частиц составляет 20 и 80% соответственно. Данные по содержанию частиц в 0.2% Cu/0.3% Pd/5% МО/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% МО/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

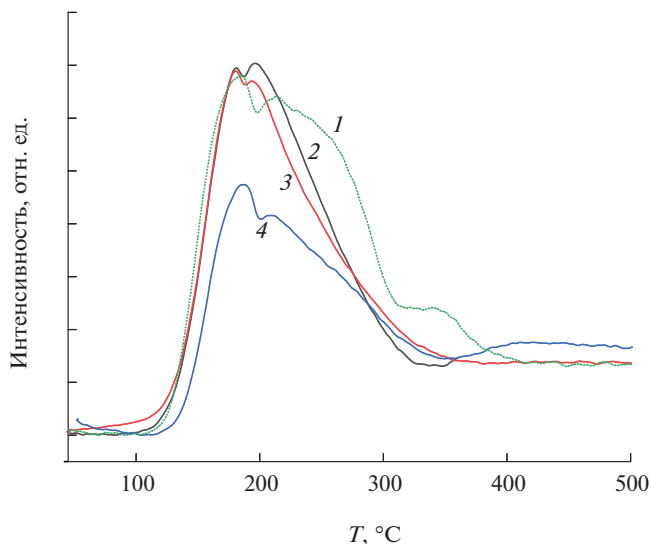


Рис. 1. Профили ТПД NH<sub>3</sub> образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) и 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4).

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% МО/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (М = Ca, Sr, Ba) приведены на рис. 4а–4в. РФЭ-спектры меди содержат характерный дублет пиков Cu2p<sub>3/2</sub> и Cu2p<sub>1/2</sub>

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

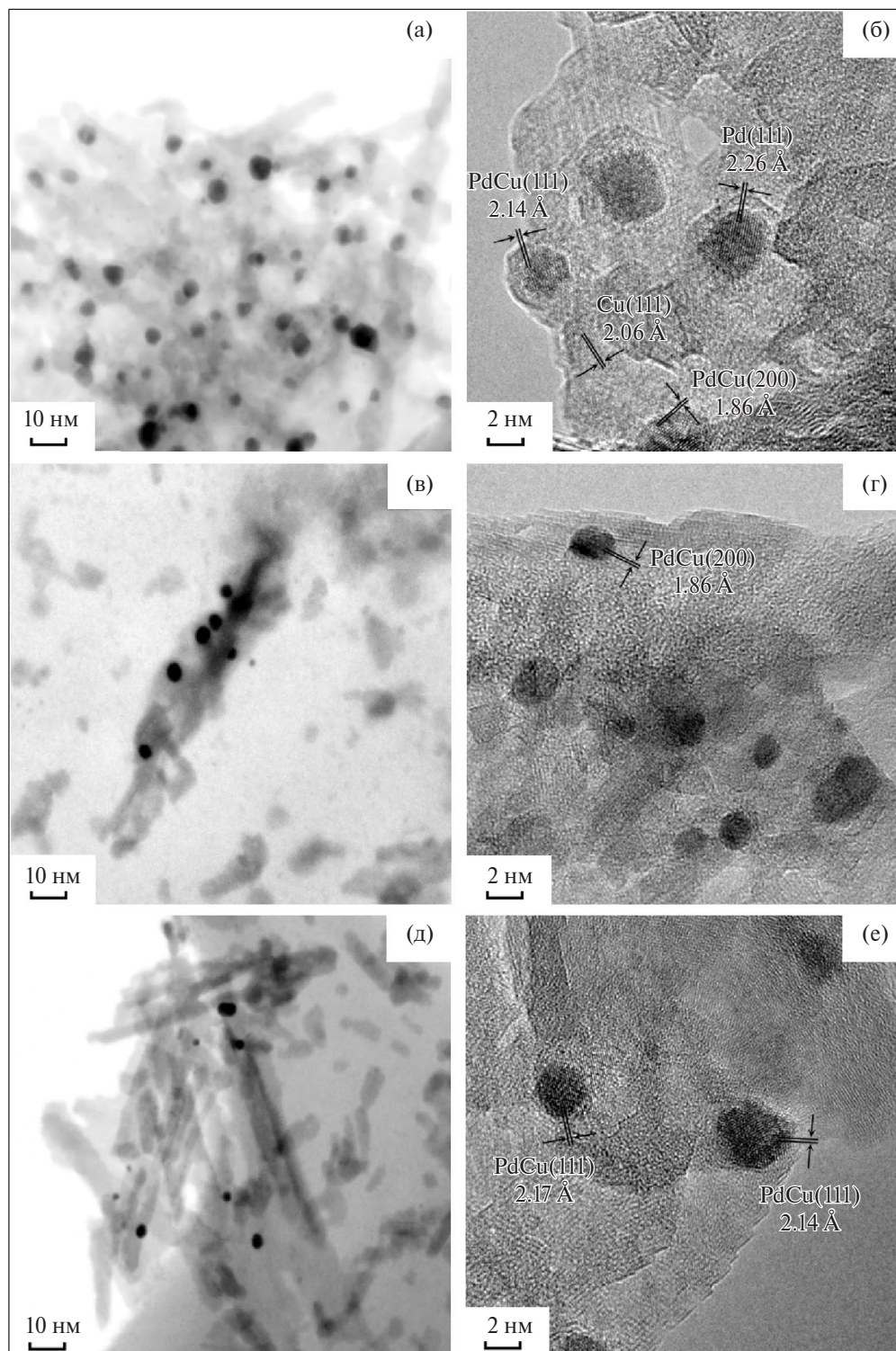
Образец	D, нм	AS, мкмоль/г	S
0.2% Cu/0.3% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [13]	6	220	3.3
0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		175	37
0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		165	40
0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		123	62

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.

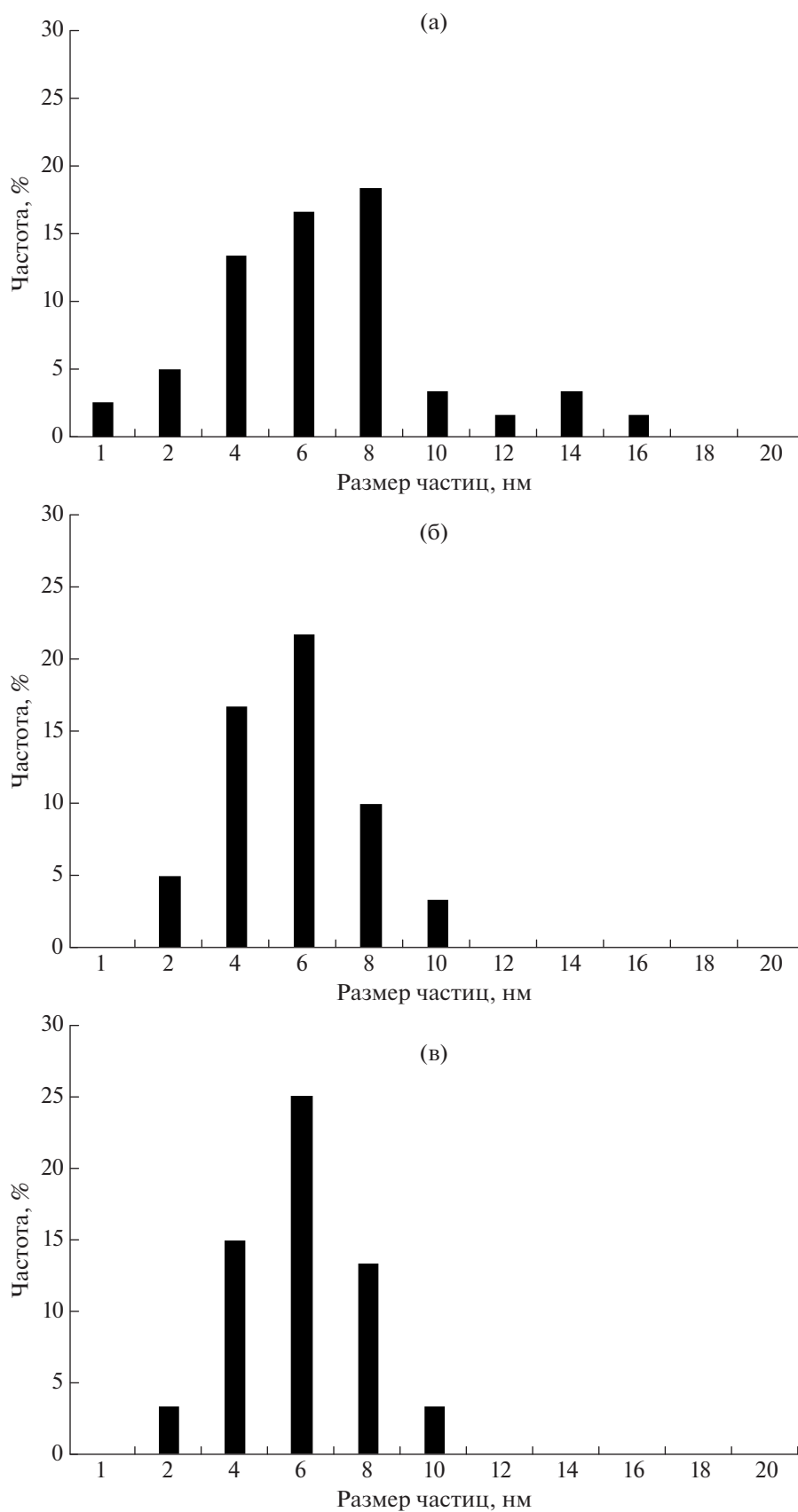


в области 930–960 эВ. Значения  $E_{\text{св}}(\text{Cu}2p_{3/2})$  для всех катализаторов равны  $932.8 \pm 0.1$  эВ, что указывает на присутствие в них соединений  $\text{Cu}(0)$  и/или  $\text{Cu}(+1)$  [24]. С учетом приведенных выше данных

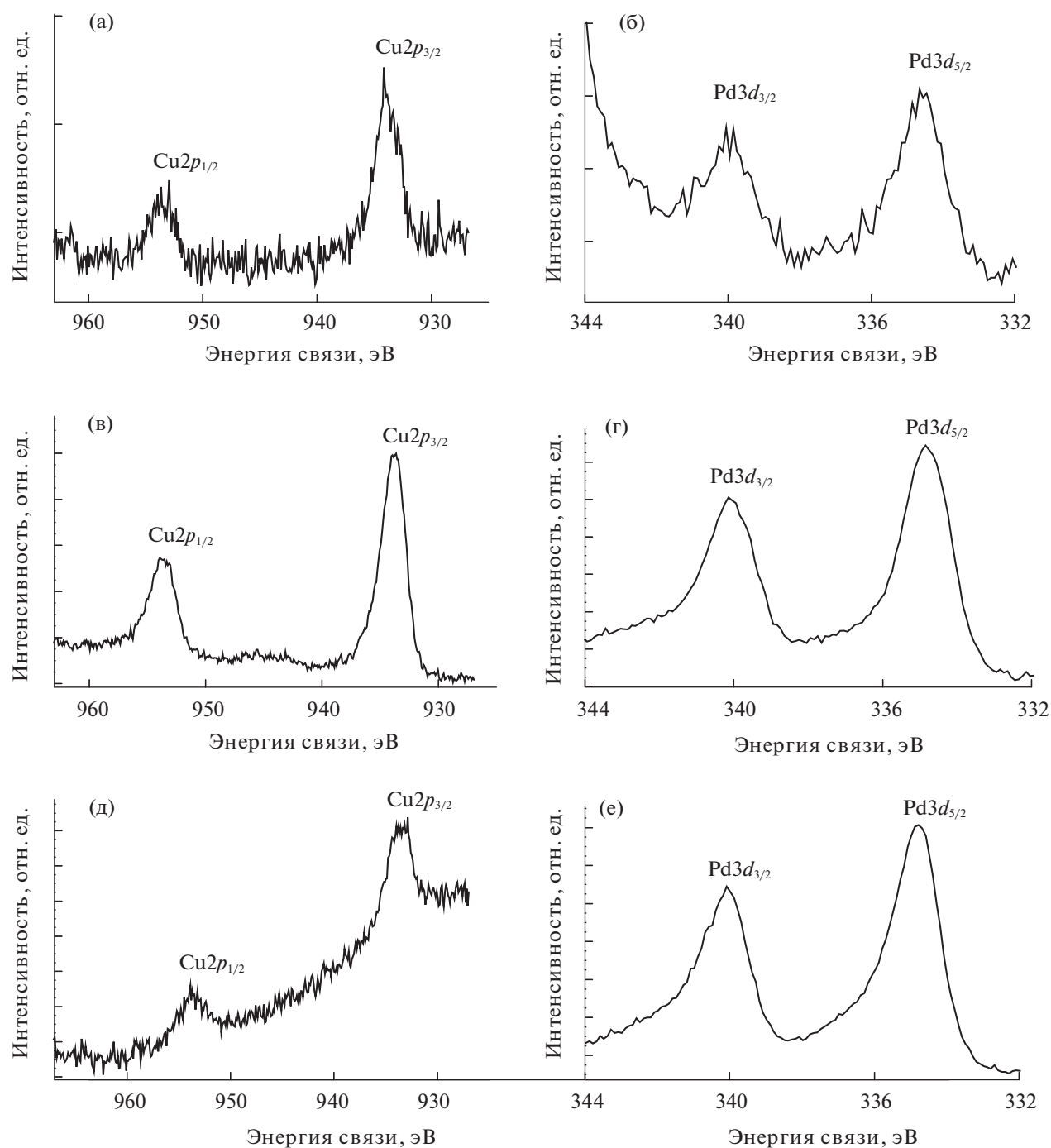
ПЭМ-ВР есть основания полагать, что в большей степени поверхность меди представлена атомами  $\text{Cu}(0)$ . РФЭ-спектры палладия содержат типичный для палладия дублет пиков  $\text{Pd}3d_{5/2}$  и  $\text{Pd}3d_{3/2}$ .



**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).



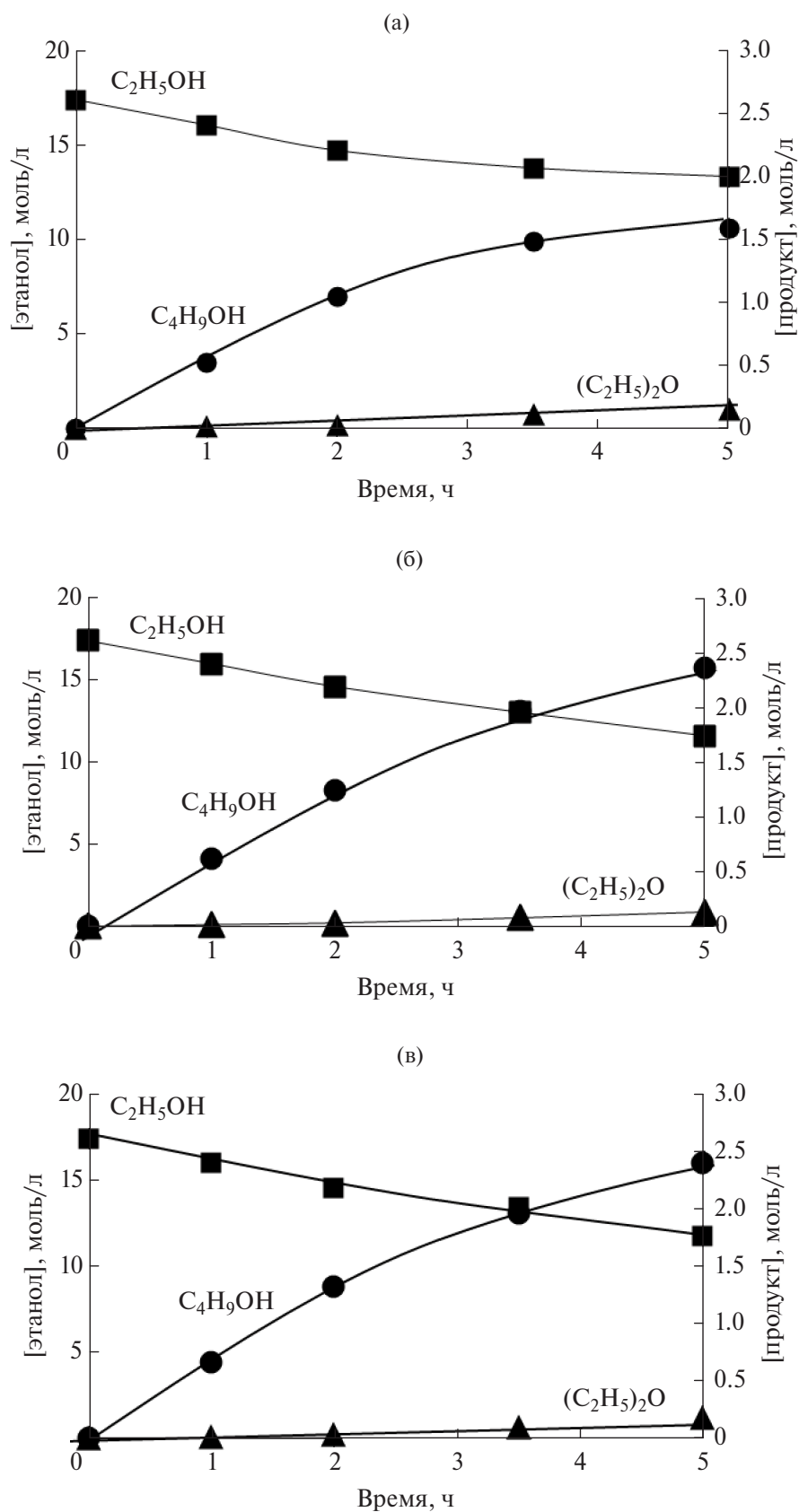
**Рис. 4.** РФЭ-спектры  $\text{Cu}2p$  и  $\text{Pd}3d$  образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5%  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (а, б), 0.2% Cu/0.3% Pd/5%  $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (в, г) и 0.2% Cu/0.3% Pd/5%  $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (д, е).

Значения  $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2})$  равны  $334.9 \pm 0.1$  эВ, что свидетельствует о присутствии в образцах наночастиц  $\text{Pd}(0)$  [25–33]. Интересно отметить, что в сравнении со спектрами  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [11] в спектрах  $\text{Pd}$ – $\text{Cu}$ -катализаторов, приготовленных в настоящей работе, пики  $\text{Pd}3d$  смещены в сторону меньших энергий, а пики  $\text{Cu}2p$  – в сторону больших энергий. Такие сдвиги в РФЭ-спек-

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).



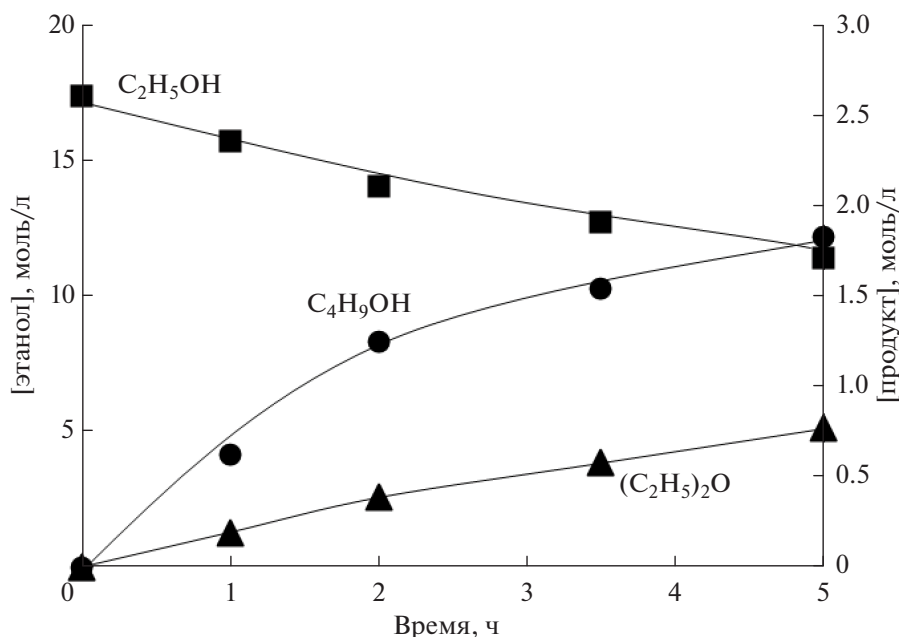


Рис. 6. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов в присутствии катализатора 0.2% Cu/0.3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13].

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  $0.6 \pm 0.1$  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  $0.015 \pm 0.04$  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> <

$< 0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/5\% \text{ BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , что коррелирует с изменением кислотности катализаторов в том же ряду (табл. 1). Из полученной корреляции следует, что наиболее эффективный модификатор Pd–Cu-катализатора — это BaO. Введение его в состав каталитической системы  $0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оксидами щелочно-земельных металлов приводит к изменению кислотности катализаторов в ряду:  $0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/5\% \text{ CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/5\% \text{ SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/5\% \text{ BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , что согласуется с ростом основных свойств оксидов-модификаторов при переходе от CaO к BaO. Осаждение на поверхность модифицированных носителей  $0.2\% \text{ Cu}$  и  $0.3\% \text{ Pd}$  приводит к формированию высокой плотности биметаллических частиц размером 6 нм, содержащих атомы  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Pd}^0$ .

Начальная скорость образования бутанола-1 на катализаторе  $0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/5\% \text{ MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (М = Ca, Sr, Ba) равна  $0.6 \pm 0.1$  моль  $\text{л}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ , что сопоставимо с аналогичным показателем для  $0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и объясняется наличием во всех катализаторах примерно одинакового количества активных центров  $\text{Pd}^0\text{—M}_x\text{O}_y$  целевой реакции. Использование в составе Pd–Cu-катализатора модифицированного носителя  $5\% \text{ BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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-А21-121011590090-7) и 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 Про-

граммой развития МГУ. Так же авторы благодарят Д.И. Эжжеленко 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  $\text{N}_2$ , обсуждение результатов, подготовка текста статьи.

Чистяков А.В. — проведение каталитических тестов, проведение исследований методом ТПД- $\text{NH}_3$ , 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 Айдынович, <http://orcid.org/0000-0002-6069-6148>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. 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>
3. 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>
4. Kozłowski 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.jechem.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 (М = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) на активность Pd-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов конверсии этанола в α-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 α-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 α-alcohols // *Catal. Today.* 2021. V. 379. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.061>
13. Эзжеленко Д.И. Закономерности каталитического действия моно- и биметаллических Pd-наноконверсентов в превращении этанола в бутанол-1. Автореферат дисс. ... к. х. н. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 2022. С. 27.
14. Мамбетова М.М., Ергазиева Г.Е., Досумов К. 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., Yergazyeva 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 I K., Malina I J., Hájek I M., Mück I 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., Ключин А.Ю., Просвиринов И.П., Четырин И.А., Бухтияров В.И. Исследование модельных катализаторов Pd–Cu/ВОПГ и Pd–Ag/ВОПГ в реакциях окисления СО 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., Zharkova P.A., Ezzgelenko D.I. The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // *J. Catal.* 2019. V. 369. P. 501. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.017>
  29. Riittonen T., Toukonen 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. <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/C5R-13813B>
  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.