КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2020, том 61, № 6, с. 864–872

УДК 544.47

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТОРА M (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) НА АКТИВНОСТЬ Pd–M/Al_2O_3-КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В α-СПИРТЫ

© 2020 г. С. А. Николаев[a], *, М. В. Цодиков[b], А. В. Чистяков[b], П. А. Чистякова[b], Д. И. Эзжеленко[a], И. Н. Кротова[a]

[a]*ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия*

[b]*ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: serge2000@rambler.ru*

Поступила в редакцию 17.02.2020 г.
После доработки 23.04.2020 г.
Принята к публикации 04.05.2020 г.

С помощью ионного обмена и пропитки получены катализаторы Pd/Al_2O_3 и Pd–M/Al_2O_3 (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn). Установлено, что Pd/Al_2O_3 обладает высокой начальной активностью в конверсии этанола в α-спирты, однако спустя 10 ч работы катализатор теряет 90% своей активности за счет дезактивации, которая обусловлена хемосорбцией побочного продукта (CO) на атомах Pd. Модификация Pd золотом или серебром приводит к росту скорости дезактивации Pd. В результате системы Pd–Au и Pd–Ag менее активны и стабильны. Напротив, системы Pd–Fe, Pd–Co, Pd–Ni, Pd–Cu, Pd–Zn и Pd–Ce проявляют бóльшую, чем у Pd, устойчивость к отравлению CO и демонстрируют высокую активность и стабильность. Наблюдаемые закономерности каталитического действия моно- и биметаллических систем объясняются в рамках модели *d*-зоны, предложенной Хаммером и Норсковым. Наиболее эффективен в целевом процессе Pd–Cu/Al_2O_3, который не отравляется CO и позволяет проводить конверсию этанола в α-спирты с селективностью 95%, при этом время его стабильной работы составляет не менее 100 ч. Структура каталитической системы Pd–Cu изучена с помощью ПЭМ, ЭДА, РФЭС, ТПВ-H_2, ТПД-NH_3. Предложена модель активных центров катализатора.

Ключевые слова: Pd–M, Pd–Cu, наночастицы, катализ, этанол, α-спирты

DOI: 10.31857/S045388112006012X

ВВЕДЕНИЕ

Разработка технологий конверсии биомассы для производства энергоносителей и синтетических углеводородов давно привлекает внимание ученых [1, 2]. Наиболее отработанным процессом в этом направлении можно считать получение из биомассы этанола (биоэтанол), который применяется в качестве добавки к моторному топливу [3]. По данным Министерства Энергетики США мировой профицит производства биоэтанола в 2016 г. составил 10 млн тонн в год и продолжает расти. Таким образом, биоэтанол можно рассматривать в качестве перспективного сырья для разработки на его основе новых технологий синтеза ценных продуктов.

Одним из перспективных процессов конверсии этанола в ценные продукты является каталитическая реакция, приводящая к формированию линейных α-спиртов (бутанол, гексанол, октанол) путем конденсации углеводородного скелета этанола при 250–300°C [1, 2]. Согласно данным [1–4] образование бутанола протекает через цепочку реакций: дегидрирования этанола в этаналь; конденсации двух молекул этаналя в 2-бут-2-эналь; гидрирования 2-бут-2-эналь в бутаналь с последующим гидрированием бутаналя в бутанол (схема 1). Формирование гексанола и октанола протекает по аналогичному механизму. В ходе конверсии этанола в α-спирты также образуются побочные продукты: этоксиэтан, метан и монооксид углерода (схема 1).

Сокращения: ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; ЭДА – энергодисперсионный анализ; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскапия; ТПВ-H_2 – температурно-программированное восстановление водородом; ТПД-NH_3 – температурно-программированное восстановление водородом; ААС – атомная абсорбционная спектрометрия.

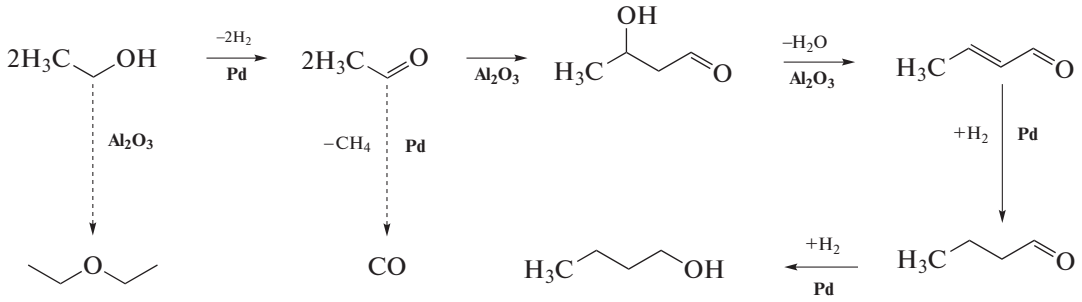

Схема 1. Конденсация этанола в бутанол-1 на бифункциональном катализаторе Pd/Al_2O_3 при 275°C (сплошные стрелки). Побочные процессы: декарбонилирование на Pd-центрах и дегидратация этанола на кислых центрах Al_2O_3 (пунктирные стрелки). По данным [1–5, 8, 11].

Наибольшую активность в каталитической конверсии этанола в α-спирты проявляют бифункциональные системы M^0/Al_2O_3 (M = Pd, Pt, Ni, Cu и др.), в которых металл является катализатором гидрирования–дегидрирования интермедиатов реакции, а кислотно-основные центры оксида алюминия катализируют конденсацию этаналя в 2-бут-2-эналь. Эффективность работы таких систем рассмотрена в обзорных работах [2–5]. Некоторые представительные данные приведены ниже. Marcu и др. изучали активность систем $M/MgO–Al_2O_3$ (M = Pd, Ag, Cu, Fe и Sm) в конверсии этанола при 200°C [6]. Лучшие показатели процесса были достигнуты при использовании катализатора $5\%Pd/MgO–Al_2O_3$ (конверсия этанола – 12%; селективность по α-спиртам – 72%). Riittonen и др. исследовали активность систем M/Al_2O_3 (M = Pd, Pt, Ru, Rh и Ni) в конверсии этанола при 250°C [7]. Наиболее эффективным оказался катализатор $20\%Ni/Al_2O_3$ (конверсия этанола – 25%; селективность по α-спиртам – 80%). Однако при этом авторы работы [7] отмечали, что в ходе длительных экспериментов системы Ni/Al_2O_3 проявляли низкую стабильность работы из-за дезактивации в ходе реакции.

Быстрая дезактивация монометаллических катализаторов конверсии этанола в α-спирты была выявлена и при изучении кинетики процесса на $0.1\%Pd/Al_2O_3$ [8]. Установлено, что в первые 2 ч реакции образец Pd/Al_2O_3 проявлял высокую активность в целевом процессе, но в последующие 3 ч она резко падала и становилась сопоставима с активностью немодифицированного Al_2O_3. Следовательно, с течением времени активные центры Pd переставали участвовать в катализе. Также было обнаружено, что в присутствии Pd/Al_2O_3 целевой процесс сопровождался побочной реакцией декарбонилирования (схема 1) с выделением CO, хемосорбция которого на Pd приводила к формированию прочных комплексов Pd–CO [9, 10]. Очевидно, при этом должна была сокращаться доля активных центров Pd, доступных для сорбции этанола, в результате чего скорость целевого процесса снижалась. Авторы работы [8] выдвинули гипотезу о вероятной дезактивации Pd-компоненты катализатора конверсии этанола в α-спирты за счет хемосорбции CO.

Целью настоящей работы являлась разработка новых катализаторов конверсии этанола в α-спирты, стабильно работающих в среде CO. Для достижения поставленной задачи было изучено влияние промоторов M на активность Pd в модельных катализаторах $0.1\%Pd–M/Al_2O_3$ (M = = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn).

Выбор промоторов не случаен и обусловлен двумя причинами. Во-первых, M/Al_2O_3 являются менее активными катализаторами синтеза α-спиртов по сравнению с Pd/Al_2O_3 [11, 12], что позволяет связать активность $Pd–M/Al_2O_3$ именно с активностью атомов Pd в составе биметаллических систем. Во-вторых, металлы M представляют собой модификаторы электронной структуры Pd, которые согласно [13–15] смещают положение центра *d*-зоны Pd относительно уровня Ферми: Pd–Co (–3.2 эВ) < Pd–Fe (–3.1 эВ) < Pd–Ni (–2.8 эВ) < Pd–Cu (–2.5 эВ) < Pd–Zn (–2.45 эВ) < < Pd–Ce (–2.3 эВ) < Pd (–1.8 эВ) < Pd–Au (–1.6 эВ) < < Pd–Ag (–1.5 эВ). Известно, что сдвиг центра *d*-зоны Pd от уровня Ферми приводит к снижению энергии связывания CO с Pd, и, наоборот, в результате смещения центра *d*-зоны Pd к уровню Ферми энергия связывания CO с Pd растет [13, 16]. Таким образом, системы $Pd–Fe/Al_2O_3$, $Pd–Co/Al_2O_3$, $Pd–Ni/Al_2O_3$, $Pd–Cu/Al_2O_3$, $Pd–Zn/Al_2O_3$ и $Pd–Ce/Al_2O_3$ должны иметь бóльшую устойчивость к отравлению CO и демонстрировать стабильную и высокую активность в конверсии этанола в α-спирты, а $Pd–Au/Al_2O_3$ и $Pd–Ag/Al_2O_3$, наоборот, быть менее устойчивы к отравлению CO и проявлять пониженную активность по сравнению с Pd/Al_2O_3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предшественник катализаторов $Pd/Al_2O_3^*$ (0.1 вес. % Pd) готовили осаждением из раствора

нитрата Pd [17]. Для этого навеску $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, содержащую 4.7×10^{-4} моль Pd, растворяли в 150 мл воды. С помощью 0.1 M NaOH доводили pH раствора до 7.0 и добавляли 50 г прокаленного при 350°C носителя (γ-Al_2O_3, $S_{уд}$ = 160 м^2/г, размер гранул 0.5 мм). Полученную суспензию перемешивали при 70°C в течение 1 ч. В ходе перемешивания раствор обесцвечивался, а гранулы Al_2O_3 окрашивались в коричневый цвет, что свидетельствовало об осаждении Pd на поверхность носителя. Далее гранулы промывали 5 л воды, сушили и прокаливали при 350°C в течение 1 ч.

Катализатор Pd/Al_2O_3 (0.1 вес. % Pd) получали прокаливанием $Pd/Al_2O_3^*$ при 350°C в течение 2 ч с последующим восстановлением H_2 при 200°C в течение 2 ч. Катализаторы $Pd–M/Al_2O_3$ (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) готовили пропиткой $Pd/Al_2O_3^*$ по влагоемкости [17, 18]. В типовом синтезе к 5 г $Pd/Al_2O_3^*$ добавляли 4.5 мл водного раствора нитрата M, содержащего эквимольное палладию количество M. После пропитки $Pd–M/Al_2O_3$ сушили и прокаливали при 350°C в течение 2 ч. Перед тестированием катализаторы $Pd–M/Al_2O_3$ восстанавливали H_2 при 200°C в течение 2 ч.

Содержание металлов в восстановленных образцах определяли методом атомной абсорбционной спектрометрии (ААС) на приборе Thermo iCE 3000 (“Thermo Fisher Scientific”, США). Относительная погрешность измерения содержания металлов этим методом не превышает 1% [19, 20]. Фактическое содержание Pd в катализаторах составило 0.1 вес. %. Мольное отношение Pd : M в биметаллических катализаторах было близко к 1 : 1.

Микрофотографии восстановленных образцов получали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM 2100F/UHR (”JEOL”, Япония) с разрешающей способностью 0.1 нм. Средний размер частиц определяли обработкой данных по 200–250 частицам [21, 22]. Идентификацию состава частиц проводили методом энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED–2300 (”JEOL”, Япония).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры металлов в восстановленных образцах регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos Analytical Limited”, Великобритания), монохроматическое AlK_α-излучение (1486.6 эВ). Съемку производили с применением электронной пушки для компенсации статического заряда на гранулах катализаторов. Спектры записывали с энергией пропускания анализатора 40 эВ и шагом 0.1 эВ. Для калибровки шкалы энергии использовали внешний стандарт – золотую фольгу с энергией связывания электронов $E_{св}(Au4f_{5/2}) = 83.96 \pm 0.03$ эВ.

Исследование невосстановленных катализаторов с помощью температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-H_2) осуществляли на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (“УНИСИТ”, Россия). Навеску 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% H_2 + 95% Ar (скорость подачи – 30 мл/мин) и нагревали образец со скоростью 10°C/мин. Поглощение водорода регистрировали детектором по теплопроводности.

Кислотность восстановленных образцов измеряли с помощью температурно-программированной десорбции NH_3 (ТПД-NH_3) на анализаторе хемосорбции УСГА-101 [23]. 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. Адсорбированные физически формы аммиака 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 (скорость подачи – 30 мл/мин). Выделяющийся аммиак регистрировали с использованием детектора по теплопроводности.

Каталитические тесты осуществляли на установке автоклавного типа Parr 5000 Series (“Parr Instrument Company”, США) при подобранной ранее оптимальной температуре 275°C [11, 24]. В стандартном цикле тестирования в реактор помещали 25 мл этанола и 5 г восстановленного катализатора. Реактор нагревали до 275°C и проводили интенсивное перемешивание реакционной среды в течение 5 ч. Далее реактор охлаждали до 25°C, вскрывали и проводили качественный и количественный анализ продуктов реакции.

Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии: газообразные углеводороды C_1–C_5 – на хроматографе Кристалл-4000М (“Мета-хром”, Россия, пламенно-ионизационный детектор, колонка HP-PLOT); CO, CO_2 и H_2 – на хроматографе Кристалл-4000 (“Мета-хром”, Россия), Россия, детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Качественный состав жидких органических продуктов определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборах MSD 6973 (“Agilent Technologies”, США, пламенно-ионизационный детектор, колонка HP-5MS) и Automass-150 (“Delsi Nermag”, Франция, пламенно-ионизационный детектор, колонка CPSil-5) с E_I = 70 эВ. Количественное содержание жидких органических веществ находили методом газожидкостной хроматографии на приборе Varian 3600 (“Varian”, США, колонка “Хроматэк” SE-30, 0.25 × 250 см, Df = 0.3 мм, 50°C (5 мин), 10 град/мин,

280°C, $t_{инж}$ = 250°C, деление потока 1/200, ПИД, внутренний стандарт – *н*-октан).

Конверсию этанола (α) определяли по формуле:

$$\alpha = (C_2H_5OH)_{кон} \cdot (C_2H_5OH)^{-1}_{исх} \times 100\%,$$

где $(C_2H_5OH)_{кон}$ – количество этанола в продуктах реакции, моль; $(C_2H_5OH)_{исх}$ – количество исходного этанола, моль.

Количество газообразных продуктов (n_i, моль) рассчитывали по формуле:

$$n_i = C_i V_г / 22.4,$$

где C_i – объемная доля *i*-го компонента в газовой фазе; $V_г$ – объем газов, выделившихся в ходе реакции; 22.4 – молекулярный объем газа.

Количество жидких продуктов (l_i, моль) рассчитывали по формуле:

$$l_i = C_i m_ж M_i^{-1},$$

где C_i – это массовая доля *i*-го компонента в жидкой фазе; $m_ж$ – суммарная масса жидких продуктов, г; M_i – молекулярная масса *i*-го компонента.

Селективность образования *i*-го компонента (S_i) определяли по формуле:

$$S_i = 0.5 \times I \times k_i \times [(C_2H_5OH)_{исх} - (C_2H_5OH)_{кон})]^{-1},$$

где I – число атомов С в молекуле *i*-го компонента; k_i – количество моль *i*-го компонента, моль; $[(C_2H_5OH)_{исх} - (C_2H_5OH)_{кон}]$ – количество вступившего в реакцию спирта, моль.

Суммарный выход продуктов (ω, %) рассчитывали по формуле:

$$\omega = \alpha \times (S_1 + S_2 + S_2),$$

где α – конверсия этанола: S_1 – селективность по бутанолу; S_2 – селективность по гексанолу; S_3 – селективность по октанолу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Активность Pd/Al_2O_3

Перед тем как переходить к обсуждению эффективности биметаллических катализаторов необходимо кратко остановиться на закономерностях конверсии этанола в присутствии немодифицированного катализатора Pd/Al_2O_3.

Из данных табл. 1 видно, что в 1-м цикле тестирования Pd/Al_2O_3 суммарная селективность по α-спиртам составляет 68.8% при конверсии этанола 24%. Соответственно выход α-спиртов на Pd/Al_2O_3 равен 16.5%. Однако уже во 2-м цикле тестирования выход продуктов на Pd/Al_2O_3 резко падает до 1.1%. Стоит отметить, что снижение выхода продуктов происходит преимущественно за счет уменьшения селективности образования α-спиртов. Этот результат указывает на ингибирование скорости целевого процесса (схема 1).

Из данных [8] следует, что каталитическим ядом для Pd-содержащих катализаторов конверсии этанола в линейные α-спирты может быть CO, который образуется в результате декарбонилирования этаналя (схема 1) и прочно связывается с активными центрами Pd. Для проверки применимости гипотезы об отравлении катализатора CO в наших условиях был проведен анализ газовой среды после 1-го цикла тестирования Pd/Al_2O_3. Оказалось, что CO действительно присутствует в составе продуктов, при этом его количество, образовавшееся в 1-м цикле, составляет 5.2×10^{-5} моль, что сопоставимо с общим количеством палладия в навеске Pd/Al_2O_3. Полученный результат согласуется с механизмом отравления катализатора в результате хемосорбции CO.

Для прямой проверки влияния CO на каталитическую конверсию этанола в α-спирты был выполнен эксперимент с “отравленным катализатором”. Суть эксперимента состояла в следующем. В автоклав с исходным Pd/Al_2O_3 и этанолом добавляли 1×10^{-4} моль CO. Далее проводили стандартный цикл тестирования и анализировали состав продуктов. Из данных табл. 1 видно, что уже в 1-м цикле выход продуктов на отравленном до реакции Pd-катализаторе был ниже, чем при конверсии этанола в присутствии исходного Pd-образца (табл. 1, Pd/Al_2O_3 + CO, цикл 1; Pd/Al_2O_3, цикл 1). Таким образом, CO можно считать каталитическим ядом для Pd-содержащих катализаторов.

Активность $Pd–M/Al_2O_3$ (M = Au, Ag, Ce, Cu, Fe, Ni, Co)

Модификация Pd/Al_2O_3 добавками Au или Ag не приводит к формированию высокоактивных катализаторов. Этот вывод следует из низких значений выхода продуктов на $Pd–Au/Al_2O_3$ и $Pd–Ag/Al_2O_3$ (табл. 1, цикл 1).

На первый взгляд, малая активность $Pd–Au/Al_2O_3$ и $Pd–Ag/Al_2O_3$ может быть связана с изменением структуры биметаллических частиц под действием CO, который выделяется в ходе побочного процесса декарбонилирование этаналя. Известно, что адсорбция молекул CO на Pd–Au- и Pd–Ag-частицах приводит к их перестройке и обогащению поверхности биметаллических частиц палладием [25–27]. Поэтому в условиях каталитической конверсии этанола частицы Pd–Au-и Pd–Ag-сплавов способны трансформироваться в частицы со структурой ядро(PdM)–оболочка(Pd). В результате $Pd–Au/Al_2O_3$ и $Pd–Ag/Al_2O_3$ можно рассматривать в качестве структурных аналогов катализатора Pd/Al_2O_3, который, как

Таблица 1. Каталитические показатели конверсии этанола в α-спирты в присутствии катализаторов, содержащих 0.1% Pd*

Катализатор	Цикл	α, %	S_1, %	S_2, %	S_3, %	ω, %
Pd/Al_2O_3	1	24	65	3.6	0	16.5
Pd/Al_2O_3	2	11.4	9.5	0.3	0	1.1
Pd/Al_2O_3 + CO**	1	12	8	0.5	0	1.0
$Pd–Ag/Al_2O_3$	1	11.5	30	3	2	4.0
$Pd–Ag/Al_2O_3$ + CO**	1	7.4	2	0.1	0	0.2
$Pd–Au/Al_2O_3$	1	16	50	2.5	0	8.4
$Pd–Ce/Al_2O_3$	1	32	64	4	0	21.8
$Pd–Zn/Al_2O_3$	1	59	53	10	1	37.8
$Pd–Cu/Al_2O_3$	1	45.6	69.5	19	0	40.4
$Pd–Cu/Al_2O_3$ + CO**	1	41	73	19	2	38.5
$Pd–Cu/Al_2O_3$	20	40.4	72	20	3	38.8
$Pd–Ni/Al_2O_3$	1	29	73	10	2	24.7
$Pd–Fe/Al_2O_3$	1	33	70	9.6	2	26.9
$Pd–Co/Al_2O_3$	1	32	70	9	5	26.9
$Pd–Co/Al_2O_3$ + CO**	1	31.4	69.3	9	4	25.8

Примечание. α – конверсия этанола; S_1, S_2 и S_3, – селективность образования бутанола, гексанола и октанола соответственно; ω – суммарный выход продуктов. Условия стандартного цикла тестирования: 275°C; 5 ч; 5 г катализатора; 30 мл этанола.
*При 275°C выход продуктов в присутствии катализаторов $0.1\%M/Al_2O_3$ менее 1% [11].
**В автоклав с катализатором и этанолом добавляли 1×10^{-4} моль CO.

было показано выше, малоактивен в реакции превращении этанола в α-спирты.

Однако стоит отметить, что наблюдаемая в настоящей работе активность Pd–Au- и Pd–Ag-катализаторов существенно ниже, чем у Pd-образца. Это следует из значений выхода продуктов на $Pd–Au/Al_2O_3$, $Pd–Ag/Al_2O_3$ и на Pd/Al_2O_3 в стандартном цикле тестирования (табл. 1, цикл 1; ω(Pd–Au) = 8.4%, ω(Pd–Ag) = 4%, ω(Pd) = 16.5%). При этом скорость дезактивации Pd–Au и Pd–Ag в атмосфере CO выше, чем таковая для монометаллического Pd-образца. Например, после добавки 1×10^{-4} моль CO в реактор с этанолом и катализатором были получены следующие значения выхода продуктов в стандартном цикле тестирования: 0.2% для $Pd–Ag/Al_2O_3$ и 1% для Pd/Al_2O_3.

Таким образом, описанная в [25–27] сегрегация может приводить к формированию структур ядро(PdM)–оболочка(Pd), но в рамках этой модели сложно объяснить экспериментально наблюдаемый рост скорости дезактивации Pd–Ag- и Pd–Au-катализаторов в присутствии CO и более низкую, в сравнение с Pd/Al_2O_3, активность $Pd–Au/Al_2O_3$ и $Pd–Ag/Al_2O_3$.

Полученные результаты можно интерпретировать в рамках теории *d*-зоны (*d*-band theory), рассмотренной в работе [13]. Так, из данных [13] следует, что взаимодействие Pd с Au (Ag) приводит к положительному смещению центра *d*-зоны Pd на +0.2 (+0.3) эВ. В результате палладий в Pd–Au- и Pd–Ag-системах становится более реакционноспособным, и энергия связывания CO с Pd возрастает [13]. Очевидно, что при конверсии этанола в α-спирты повышение энергии связывания CO с атомами палладия в составе металлсодержащей фазы должен приводить к более быстрой дезактивации катализатора и, как следствие, к более низкой скорости накопления α-спиртов, что и наблюдается в наших экспериментах (табл. 1, рис. 1).

Модификация Pd/Al_2O_3 добавками Ce, Zn или Cu способствует росту выхода α-спиртов (табл. 1), что указывает на устойчивость катализаторов $Pd–Ce/Al_2O_3$, $Pd–Zn/Al_2O_3$ и $Pd–Cu/Al_2O_3$ к отравлению CO. Этот факт, вероятно, снова связан со сдвигом центра *d*-зоны Pd. Известно, что относительно чистого палладия центр *d*-зоны Pd в Pd–Ce-, Pd–Zn- и Pd–Cu-системах сдвинут на –0.5, –0.65 и –0.7 эВ соответственно [13–16]. В результате отрицательного сдвига центра *d*-зоны Pd его реакционная способность уменьшается [13], что должно приводить к снижению сорбции CO на Pd и, как следствие, возрастанию выхода α-спиртов. Как видно из данных табл. 1 и рис. 2, скорость целевого процесса на катализаторах $Pd–Ce/Al_2O_3$, $Pd–Zn/Al_2O_3$ и $Pd–Cu/Al_2O_3$ действительно увеличивается.

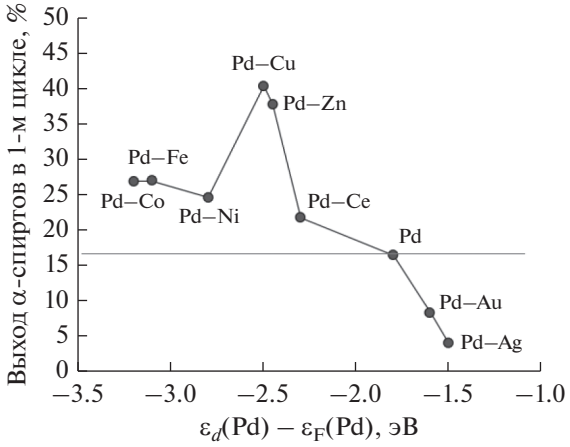

Рис. 1. Зависимость выхода продуктов реакции от положения центра *d*-зоны палладия в катализаторах. ε_d(Pd) – энергия центра *d*-зоны палладия, ε_F(Pd) – энергия уровня Ферми палладия.

В 1-м цикле тестирования выход α-спиртов на $Pd–Cu/Al_2O_3$ составляет 40%, что примерно в два раза выше, чем при конверсии этанола на Pd/Al_2O_3, и в течение 20-и последовательных циклов практически не меняется. Добавление избытка CO в смесь до начала реакции также не приводит к дезактивации катализатора (табл. 1). Наблюдаемая в присутствии $Pd–Cu/Al_2O_3$ эффективность конверсии этанола в α-спирты значительно превосходит таковую для описанных в литературе катализаторов целевого процесса [1–7].

Следует отметить, что Pd–Fe-, Pd–Co-, Pd–Ni-катализаторы с относительно большим отрицательным сдвигом центра *d*-зоны Pd (от −1 до −1.4 эВ [13]) также не теряют активность в присутствии выделяемого в реакции CO и демонстрируют стабильность в повторных циклах (табл. 1, рис. 1). Однако, в отличие от наиболее эффективного Pd–Cu-катализатора, Pd–Fe-, Pd–Co-, Pd–Ni-системы характеризуются пониженным выходом целевого продукта, что в большей степени обусловлено уменьшением конверсии этанола, а не изменением селективности в образовании α-спиртов (табл. 1). Вероятно, в случае Pd–Fe-, Pd–Co-, Pd–Ni-систем реакционная способность Pd падает настолько сильно, что это приводит к снижению сорбции и активации не только CO, но и этанола и/или интермедиатов реакции.

Структура активных центров оптимального Pd–Cu-катализатора

В ходе работы было установлено, что оптимальным катализатором конверсии этанола в α-спирты является $Pd–Cu/Al_2O_3$, поэтому представляло интерес изучить структуру его поверхности и провести реконструкцию активных центров.

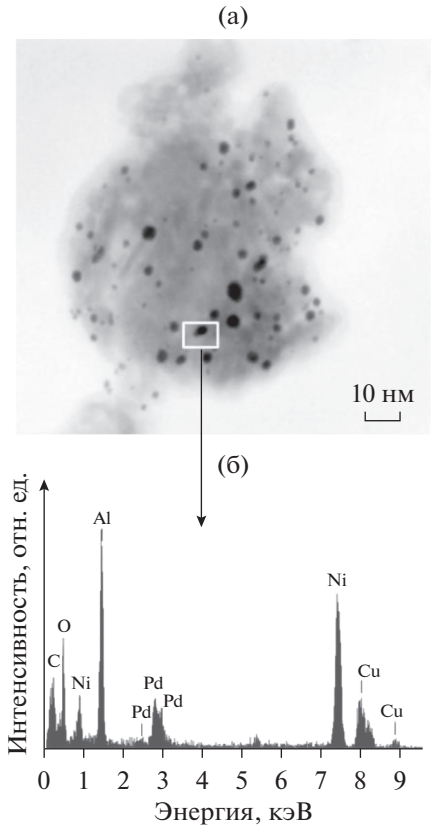

Рис. 2. Типичная микрофотография ПЭМ восстановленного образца $Pd–Cu/Al_2O_3$ (а) и идентификация Pd–Cu-частиц с помощью спектров ЭДА (б).

Морфологические особенности нанесенных фаз восстановленного катализатора были изучены с помощью ПЭМ. Типичная микрофотография $Pd–Cu/Al_2O_3$ приведена на рис. 2а. На фотографии видны темные частицы округлой формы, контрастирующие с серой поверхностью носителя. Полученный из локации с единичной частицей спектр ЭДА содержит линии C, Al, O, Ni, а также линии Pd и Cu. Линии Ni и C обусловлены наличием этих элементов в используемой для анализа сетке ПЭМ, а линии Al и O – присутствием в катализаторе носителя Al_2O_3. Оставшаяся комбинация элементов (Pd и Cu) однозначно указывает на биметаллический состав анализируемой частицы (рис. 2б). Гистограмма распределения частиц по размерам, имеющая мономодальную форму, приведена на рис. 3. Из гистограммы видно, что размер детектируемых частиц лежит в интервале от 1 до 10 нм. Средний размер частиц равен 4 ±1 нм.

Профиль ТПВ-H_2 невосстановленного образца $PdO–CuO/Al_2O_3$ приведен на рис. 4 и содержит интенсивный пик в области 180°C и два слабых

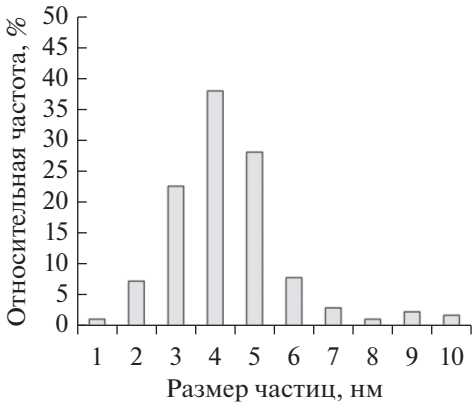

Рис. 3. Гистограмма распределения частиц по размерам в восстановленном катализаторе Pd–Cu/Al_2O_3.

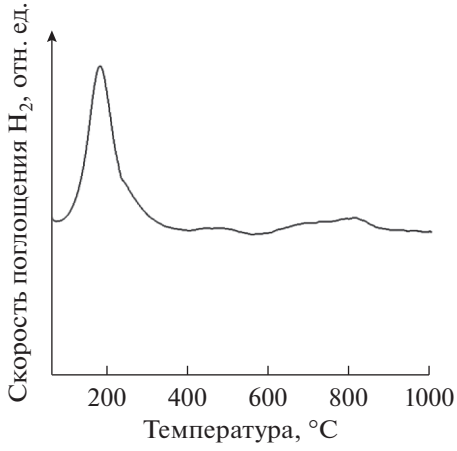

Рис. 4. Профиль ТПВ-H_2 невосстановленного образца PdO–CuO/Al_2O_3.

пика в области 500 и 750°C. Сравнение его с полученным ранее профилем носителя позволяет сделать вывод о том, что высокотемпературные пики относятся к восстановлению примесей оксидов переходных металлов, содержащихся в Al_2O_3. Пик в области 180°C (рис. 4) характеризует восстановление осажденных на поверхность Al_2O_3 оксидов палладия и меди, находящихся в тесном контакте друг с другом [28, 29]. Таким образом, данные ТПВ-H_2, как и результаты ПЭМ-ЭДА, указывают на присутствие биметаллических структур в составе Pd–Cu-катализатора. Из анализа профиля ТПВ-H_2 следует, что используемая в настоящем исследовании температура восстановление катализатора водородом перед реакцией (200°C) является достаточной для полного восстановления нанесенных фаз Pd–Cu-катализаторе. Для того чтобы в этом убедиться, были проведены дополнительные РФЭ-исследования.

РФЭ-спектры Cu2*p* и Pd3*d*, полученные для восстановленного Pd–Cu/Al_2O_3 катализатора, приведены на рис. 5. Отсутствие “shake-up” сателлитов в области 944 и 963 эВ в спектре Cu2*p* и интенсивных пиков с энергиями связи электронов 337.4 и 342.7 эВ в спектре Pd3*d* указывает на то, что в восстановленном Pd–Cu-образце нет катионов прекурсоров меди (Cu^{+2}) и палладия (Pd^{+2}). В РФЭ-спектрах меди присутствует пик $Cu2p_{3/2}$ с $E_{св}$ = 932.8 эВ, что свидетельствует о наличие в образце соединений ноль-валентной меди [30]. В РФЭ-спектрах палладия имеется пик $Pd3d_{5/2}$ с энергией связи электронов 335.1 эВ, относящийся к соединениям ноль-валентного палладия [17, 31]. Таким образом, данные по химическому составу нанесенных металлов в Pd–Cu-образце хорошо согласуются с обсужденными ранее результатами ТПВ-H_2 (рис. 4). Отдельно стоит сказать, что в сравнение с образцом Pd/Al_2O_3 пики Pd3*d* в спектре Pd–Cu-катализатора сдвинуты в сторону меньших энергий связи на ~0.2 эВ (рис. 5). Согласно [28, 32] такой эффект можно объяснить модификацией электронной структуры Pd в частицах Pd–Cu-сплава. Отметим, что по данным ПЭМ-ЭДА биметаллические частицы действительно присутствуют в восстановленном Pd–Cu-катализаторе.

Профиль ТПД-NH_3 восстановленного катализатора Pd–Cu/Al_2O_3 представлен на рис. 6. Он идентичен спектру ТПД-NH_3 чистого носителя (рис. 6) и содержит широкий пик десорбции аммиака в области 200–300°C, который согласно данным [6, 33] указывает на присутствие поверхностных кислых центров средней и слабой силы.

На основании приведенных выше результатов можно сделать вывод о том, что поверхность Pd–Cu/Al_2O_3 состоит из осажденных на поверхности Al_2O_3 частиц Pd–Cu размером 4 ± 1 нм. Из данных работ [1–5] следует, что эффективный катализатор синтеза α-спиртов должен содержать как металлические центры дегидрирования/гидрирования, так и кислые центры (схема 1), при этом для максимальной скорости реакции необходимо, чтобы центры двух типов располагались вблизи друг от друга [5]. В катализаторе Pd–Cu/Al_2O_3 таким условиям удовлетворяют бифункциональные пары Cu^0–Al_2O_3 и Pd^0–Al_2O_3, которые образуются на периферии нанесенных Pd–Cu-частиц. Однако, как показали авторы работы [11], пары Cu^0–Al_2O_3 проявляют невысокую активность в рассматриваемом процессе из-за низкой реакционной способности Cu в гидрировании. Поэтому к наиболее активным центрам катализатора Pd–Cu/Al_2O_3 следует отнести пары Pd^0–Al_2O_3, которые образуются в зоне контакта Pd–Cu-частиц и носителя.

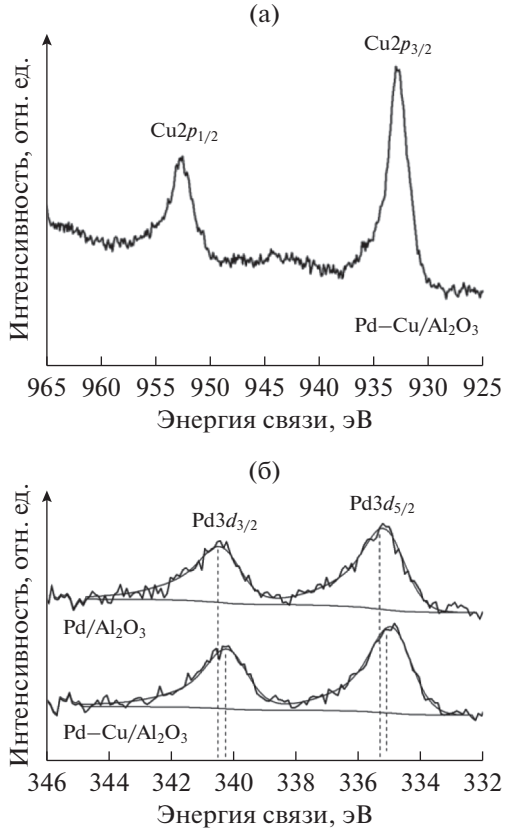

Рис. 5. РФЭ-спектры Cu2*p* (а) и Pd3*d* (б) в восстановленном образце Pd–Cu/Al_2O_3 и Pd/Al_2O_3.

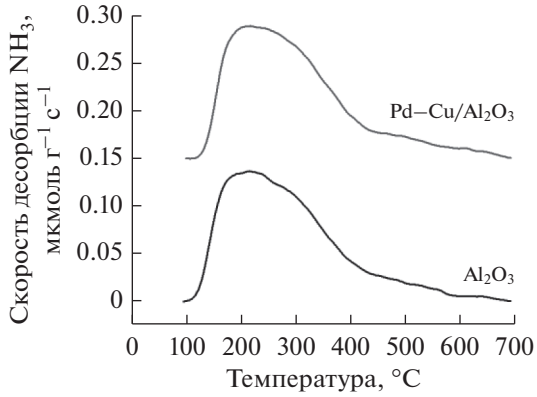

Рис. 6. Профиль ТПД-NH_3 восстановленного образца Pd–Cu/Al_2O_3 и Al_2O_3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что монометаллический катализатор Pd/Al_2O_3 обладает высокой начальной активностью в конверсии этанола в линейные α-спирты. Спустя 10 ч работы Pd/Al_2O_3 теряет примерно 90% своей активности за счет дезактивации, которая вызвана хемосорбцией побочного продукта CO на активных центрах палладия.

Модификация Pd/Al_2O_3 добавками Au или Ag приводит к формированию менее активных катализаторов, что согласуется с положительным смещением центра *d*-зоны Pd в Pd–Au и Pd–Ag системах и, следовательно, большей реакционной способностью палладия к взаимодействию с CO. При модификации Pd/Al_2O_3 добавками Cu, Ce, Zn, Fe, Ni, Co формируются более активные катализаторы, что коррелирует с отрицательным смещением центра *d*-зоны Pd в системах Pd–Cu, Pd–Ce, Pd–Zn, Pd–Fe, Pd–Ni и Pd–Co, и, следовательно, меньшей реакционной способностью Pd в сорбции CO.

Среди изученных биметаллических катализаторов наибольшую эффективность в целевом процессе проявляет Pd–Cu-образец. Он устойчив к отравлению CO и позволяет получать из этанола линейные α-спирты с селективностью 95%. Время стабильной работы катализатора составляет не менее 100 ч. На основе известного механизма реакции и данных ПЭМ, ЭДА, РФЭС, ТПВ-H_2 и ТПД-NH_3 проведена реконструкция активных центров Pd–Cu/Al_2O_3. Установлено, что наиболее активные центры Pd–Cu-катализатора представляют собой модифицированные медью металлические центры Pd^0, расположенные вблизи кислотно-основных центров Al_2O_3.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность К.И. Маслакову, С.В. Максимову и С.В. Дворяку (ЦКП МГУ “Нанохимия и наноматериалы”) за помощь в изучении образцов с использованием оборудования, приобретенного в соответствии с Программой развития МГУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wu L., Moteki T., Gokhale A.A., Flaherty D.W., Toste F.D.* // Chem. 2016. V. 1. P. 32.
2. *Angelici C., Weckhuysen B.M., Bruijnincx P.C.A.* // ChemSusChem. 2013. V. 6. P. 1595.
3. *Sun J., Wang Y.* // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 1078.
4. *Gabriëls D., Hernández W.Y., Sels B., Van Der Voort P., Verberckmoes A.* // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 3876.
5. *Kozlowski J.T., Davis R.J.* // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 1588.
6. *Marcu I.-C., Tanchoux N., Fajula F., Tichit D.* // Catal. Lett. 2013. V. 143. P. 23.
7. *Riittonen T., Toukoniitty E., Madnani D.K., Leino A.-R., Kordas K., Szabo M., Sapi A., Arve K., Wärnå J., Mikkola J.-P.* // Catalysts. 2012. V. 2. P. 68.

8. *Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Ezzhelenko D.I., Shilina M.I.* // Catal. Tod. 2020. In press. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.061
9. *Royer S., Duprez D.* // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 24.
10. *Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М.* // Успехи Химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
11. *Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Ezzgelenko D.I.* // J. Catal. 2019. V. 369. P. 501.
12. *Николаев С.А., Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Кротова И.Н., Эзжеленко Д.И.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 502.
13. *Hammer B., Nørskov J.K.* // Adv. Catal. 2000. V. 45. P. 71.
14. *Che J., Li Y., Lu N., Tian C., Han Zh., Zhang L., Fang Y., Qian B., Jiang X., Cui R.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 23560.
15. *Chen Z.-X., Neyman K.M., Gordienko A.B., Rösch N.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 075417.
16. *Lopez N., Nørskov J.K.* // Surf. Sci. 2001. V. 477. P. 59.
17. *Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I.* // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 208. P. 116.
18. *Наумкин А.В., Васильков А.Ю., Волков И.О., Смирнов В.В., Николаев С.А.* // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 4. С. 445.
19. *Zanaveskin K.L., Lukashev R.V., Makhin M.N., Zanaveskin L.N.* // Ceramics International. 2014. V. 40. P. 16577.
20. *Tjurina L.A., Smirnov V.V., Potapov D.A., Nikolaev S.A., Esipov S.E., Beletskaya I.P.* // Organometallics. 2004. V. 23. P. 1349.
21. *Николаев С.А., Голубина Е.В., Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Ткаченко О.П.* // Кинетика и Катализ. 2014. Т. 55. № 3. С. 326.
22. *Занавескин К.Л., Лукашев Р.В., Масленников А.Н., Терехов А.В., Махин М.Н., Занавескин Л.Н.* // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 858.
23. *Dik P.P., Danilova I.G., Golubev I.S., Kazakov M.O., Nadeina K.A., Budukva S.V., Pereyma V.Yu, Klimov O.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu., Bok T.O., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S.* // Fuel. 2019. V. 237. P. 178.
24. *Chistyakov A.V., Zharova P.A., Nikolaev S.A., Tsodikov M.V.* // Catal. Today. 2017. V. 279. P. 124.
25. *Mamatkulov M., Yudanov I.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Neyman K.M.* // J. Phys. Chem. C 2019. V. 123. P. 8037.
26. *Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Klyushin A.Yu., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I.* // Faraday Discuss. 2018. V. 208. P. 255.
27. *Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Panafidin M.A., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 547.
28. *Di L., Xu W., Zhan Z., Zhang X.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 71854.
29. *Cai F., Yang L., Shan S., Mott D., Chen B.H., Luo J., Zhong C.-J.* // Catalysts. 2016. V. 6. P. 96.
30. *Biesinger M.C., L.W.M. Lau, Gerson A.R., Smart R.St.C.* // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 257. P. 887.
31. *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.* // Appl. Catal. B: Environ. 2010. V. 97. P. 57.
32. *Sheng J., Kang J., Ye H., Xie J., Zhao B., Fu X.-Z., Yu. Y., Sun R., Wong C.-P.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 3906.
33. *Hu Z., Li W.-Z., Sun K.-Q., Xu B.-Q.* // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 2062.

The Influence of Promoter M (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) on Activity of Pd–M/Al_2O_3 Catalysts for the Conversion of Ethanol to α-Alcohols

S. A. Nikolaev[1, *], M. V. Tsodikov[2], A. V. Chistyakov[2], P. A. Chistyakova[2], D. I. Ezzhelenko[1], and I. N. Krotova[1]

[1]Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991 Russia

[2]Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Leninsky pr., 29, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: serge2000@rambler.ru*

Pd/Al_2O_3 and Pd–M/Al_2O_3 (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) catalysts were obtained by ion exchange and impregnation. It was found that Pd/Al_2O_3 possesses a high initial activity in the conversion of ethanol to α-alcohols, however, the catalyst loses 90% of its activity due to deactivation after 10 hours of time-on-stream, that is explained by chemisorption of the by-product (CO) on Pd atoms. Modification of Pd with gold or silver leads to an increase in the rate of Pd deactivation. As a result, the Pd–Au and Pd–Ag systems are less active and stable. On the contrary, the Pd–Fe, Pd–Co, Pd–Ni, Pd–Cu, Pd–Zn, and Pd–Ce systems exhibit an enhanced resistance to CO poisoning and possess high activity and stability. The observed regularities of catalytic action of mono- and bimetallic catalysts are explained within the framework of the d-zone model proposed by Hammer and Norskov. Pd–Cu/Al_2O_3 catalyst is the most effective in the target process: it is not poisoning with CO and allows ethanol to be converted to α-alcohols with a selectivity of 95%, while its stable operation time is at least 100 h. The structure of the Pd–Cu catalyst system was studied using TEM, EDA, XPS, TPR-H_2, TPD-NH_3. A model of active sites of the catalyst was proposed.

Keywords: Pd–M, Pd–Cu, nanoparticles, catalysis, ethanol, α-alcohols