

МЕХАНИЗМ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ

© 2021 г. Д. И. Эжжеленко¹, С. А. Николаев^{1,*}, А. В. Чистяков²,
П. А. Чистякова², М. В. Цодиков²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119001 Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119910 Россия

*E-mail: serge2000@rambler.ru

Поступила в редакцию 22 декабря 2020 г.

После доработки 10 января 2021 г.

Принята к публикации 18 марта 2020 г.

Катализатор Pd/Al₂O₃ (Pd = 0.1 мас. %) обладает высокой начальной активностью в конверсии этанола в бутанол при 275°C, но дезактивируется в течение 10 ч работы. Выполнена проверка вероятных механизмов дезактивации, включая отравление Pd/Al₂O₃ за счет сорбции побочных продуктов на Pd; спекание фаз Pd; вымывание Pd из катализатора; изменение электронного состояния Pd; изменение пористой структуры катализатора; блокировку активных центров Al₂O₃. Установлено, что главной причиной дезактивации Pd/Al₂O₃ является выделяющийся в ходе побочных процессов оксид углерода CO, который может как блокировать активные центры Pd за счет формирования прочных комплексов Pd–CO, так и вступать в реакцию диспропорционирования CO с образованием углеродных отложений на фазах Pd. Полученные знания могут быть использованы для направленной модификации Pd/Al₂O₃ и создания селективных систем устойчиво работающих в присутствии побочных продуктов.

Ключевые слова: наночастицы, синергизм, бутанол, этанол, катализ

DOI: 10.31857/S0028242121030126

Биоэтанол – одно из немногих веществ, технология получения которого из природного и быстро возобновляемого сырья хорошо отработана [1, 2]. Этанол обычно используют как добавку к моторному топливу. На сегодняшний день объемы потребления этанола в транспортном секторе существенно ниже объемов производимого этанола. Так в период с 2017 по 2020 гг., профицит мощностей по производству биоэтанола составил 3×10^{10} л в год. Таким образом, биоэтанол можно рассматривать как доступный субстрат для разработки на его основе новых технологий получения ценных синтетических углеводов, в том числе бутанола.

Бутанол используется в синтезе антибиотиков, витаминов и сложных эфиров [3]. Важно отметить, что при сгорании бутанол выделяет больше энергии, чем этанол. Следовательно, он является более эффективной добавкой к моторному топливу, что представляет значительный интерес для автомобильной индустрии.

В литературе описаны два основных механизма конверсии этанола в бутанол [4, 5]. При 350–450°C на кислотно-основных катализаторах реализуется механизм бимолекулярной конденсации этанола в бутанол (механизм I). В отличие от кислотно-основных, нанесенные катализаторы позволяют получать бутанол уже при 200–300°C через ряд стадий, приведенных на рис. 1 (механизм II). Таким образом, нанесенные катализаторы можно считать более энергоэффективным решением для конверсии этанола в бутанол.

Типичные нанесенные катализаторы конверсии этанола – М/носитель (М = Pd, Pt, Ni, Cu и др.; носитель = Al₂O₃, MgO–Al₂O₃, CaO–Al₂O₃ и др.). В таких системах металл М является катализатором стадий дегидрирования и гидрирования, а кислотно-основные центры носителя катализируют реакцию конденсации (рис. 1).

Эффективность нанесенных катализаторов рассмотрена в [2–5]. Некоторые данные приведены ниже.

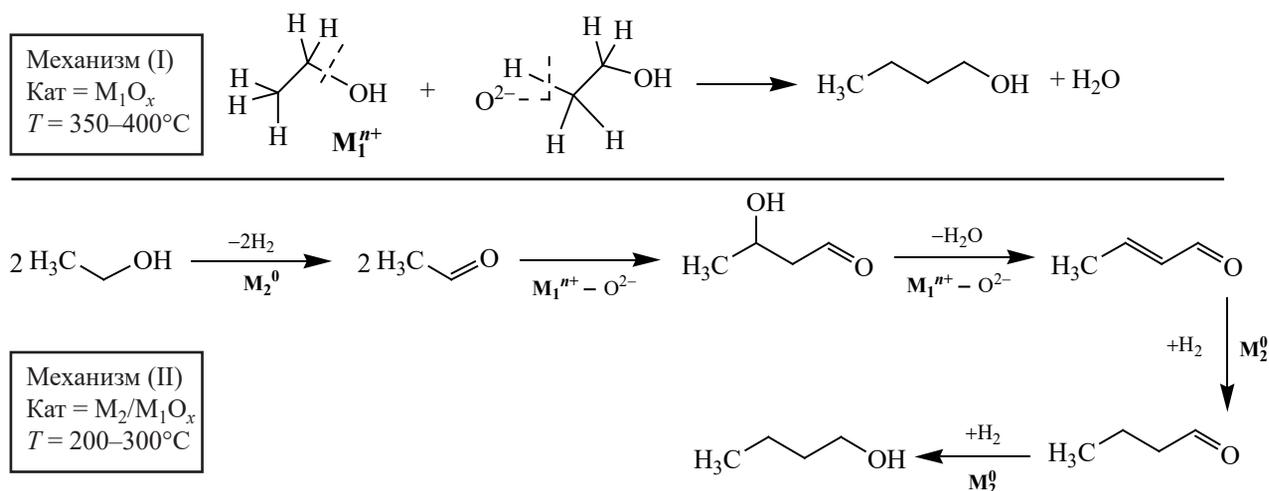


Рис. 1. Механизмы конверсии этанола в присутствии кислотно-основных катализаторов M_1O_x ($M_1 = \text{Al, Mg, Ca, Al-Si}$) и нанесенных катализаторов M_2/M_1O_x ($M_1 = \text{Al, Mg, Ca, Al-Si}$; $M_2 = \text{Pd, Ni, Pt, Rh}$) (по данным [1–5]).

Riittonen и др. изучали активность катализаторов $M/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Pd, Pt, Rh}$ и Ni) в конверсии этанола при 250°C [6]; лучшие показатели продемонстрировал $20\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (конверсия этанола 25%; селективность по бутанолу 80%). Магсу и др. [7] изучали активность $M/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Pd, Ag, Cu, Fe}$ и Sm) в конверсии этанола при 200°C ; лучшие показатели продемонстрировал катализатор $5\%\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (конверсия этанола 12%; селективность по бутанолу 70%).

Центральная проблема нанесенных катализаторов – низкая стабильность работы, приводящая к снижению скорости образования целевых продуктов в ходе длительных экспериментов [2–8]. При этом анализ научной литературы за 2000–2020 гг. позволяет выделить лишь незначительное число публикаций, затрагивающих механизмы дезактивации катализаторов конверсии этанола и способы их оптимизации.

Авторы [6, 9, 10] отмечали низкую стабильность $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Было установлено, что в ходе реакции протекает частичный крекинг этанола и органических продуктов с образованием предшественников кокса (CH_4 , CO и C_2H_2). Было выдвинуто предположение о вероятном механизме дезактивации катализатора за счет сорбции кокса на фазах Ni . Для снижения скорости крекинга была использована модификация никеля медью и получен композит $\text{NiCu}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni} = 7.5$ мас. %, $\text{Cu} = 8.2$ мас. %) [10]. В ходе тестирования компо-

зит NiCu продемонстрировал низкую активность в крекинге, при этом сохранив высокую селективность образования бутанола (76%). В то же время, высокое содержание нанесенных фаз сплава, которые использовали авторы [10], приводило к агломерации частиц NiCu . В итоге, несмотря на высокую стабильную селективность, NiCu -катализатор быстро спекался и терял свою активность.

В сравнении с $\text{NiCu}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор $\text{Cu}-\text{CeO}_2/\text{C}$ ($\text{Cu} = 10$ мас. %, $\text{Ce} = 20$ мас. %) продемонстрировал более высокую устойчивость к спеканию [9]. При этом из-за низкой активности меди в реакциях крекинга, дезактивация за счет образования кокса на поверхности металла была относительно низкой, что благоприятно сказывалось на стабильности работы $\text{Cu}-\text{CeO}_2/\text{C}$. В то же время, высокая активность CeO_2 в отношении побочных реакций дегидратации и низкой активности Cu в процессах дегидрирования-гидрирования целевых интермедиатов не позволяет рассматривать $\text{Cu}-\text{CeO}_2/\text{C}$ в качестве эффективного катализатора. Так, при стабильной высокой конверсии этанола (40%) селективность образования α -спиртов на $\text{Cu}-\text{CeO}_2/\text{C}$ составляет всего 40%.

При относительно высоких температурах ($350-450^\circ\text{C}$) отмечается дезактивация кислотно-основных центров катализаторов конверсии этанола [4, 11, 12]. Одним из механизмов дезактивации является химическое взаимодействие кислотных центров оксидных носителей с продуктом реакции –

водой. Также есть сообщения о сорбции побочных продуктов (эферы, тяжелые углеводороды) на поверхности оксидов, что приводит к снижению необходимых для стадии конденсации этанола центров [4, 13]. Есть сообщения о снижении удельной поверхности оксидов в ходе катализа, которое приводит к уменьшению числа активных центров, и, по мнению авторов [13], определяет скорость дезактивации катализаторов. Основными подходами к снижению скорости дезактивации кислотно-основных центров катализаторов являются оптимизация условий реакции (снижение температуры, использование проточных реакторов, увеличение скорости подачи сырья, применение связывающих побочных продукты сорбентов), а также использование специальных носителей ($Mg-AlO_x$, $Ce-ZrO_x$, $B-MFI$ и др.) [4, 11–13].

Из рассмотренных данных следует, что Pd/Al_2O_3 является перспективной системой для конверсии этанола в бутанол при умеренных температурах [7]. В то же время палладиевый катализатор обладает низкой стабильностью работы, причины которой не изучены. В результате, разработка модифицированных Pd-катализаторов, обладающих более высокой стабильностью работы, становится затруднительной.

Анализ механизма реакции (рис. 1), позволяет выдвинуть общее предположение о том, что низкая стабильность Pd/Al_2O_3 обусловлена выходом из строя Pd-компоненты и/или модификацией активных центров Al_2O_3 во время работы катализатора. При этом цепочка необходимых для образования бутанола стадий обрывается и целевой продукт перестает накапливаться. Исходя из данных [8–13] к вероятным механизмам дезактивации Pd/Al_2O_3 можно отнести: сорбцию побочных продуктов на Pd; спекание фаз Pd; удаление фаз Pd из гранул катализатора; изменение электронного состояния активных центров Pd; изменение пористой структуры катализатора; блокировку активных центров Al_2O_3 .

Цель настоящей работы – установление конкретных причин дезактивации модельного катализатора Pd/Al_2O_3 в ходе конверсии этанола в бутанол. Для решения этих задач был получен катализатор состава Pd/Al_2O_3 ($Pd = 0.1$ мас. %), изучена кинетика накопления бутанола и основных побочных продуктов и проведены исследования, направленные

на выяснение отличий структуры Pd-катализатора до и после дезактивации. На основе полученных данных была выполнена проверка вероятных моделей дезактивации и установлена основная причина снижения активности катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор Pd/Al_2O_3 ($Pd = 0.1$ мас. %) готовили по методике, описанной в работе [14]. Навеску $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (фирма Aldrich), содержащую 4.7×10^{-4} моль Pd, растворяли в 100 мл воды. С помощью 0.1 М NaOH (Реахим) доводили pH раствора до 7.0 и добавляли 50 г прокаленного при $350^\circ C$ $\gamma-Al_2O_3$ (марка АОК-63-11(В), производитель «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»). Полученную суспензию перемешивали при $70^\circ C$ 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 [15]. Далее, гранулы промывали 5 л воды, сушили при $24^\circ C$ и прокаливали при $350^\circ C$ в течение 1 ч. Перед тестированием катализатор восстанавливали в токе водорода при $200^\circ C$ в течение 2 ч. После восстановления катализатор менял окраску с коричневой на серую, что свидетельствовало о восстановлении нанесенных соединений палладия.

Весовое содержание палладия в Pd/Al_2O_3 определяли с помощью атомной абсорбционной спектрометрии (ААС) на приборе «Thermo iCE 3000». Методика анализ подробно описана в работах [16, 17]. Относительная погрешность измерения содержания металлов в катализаторах с помощью ААС не превышает 10% [18].

Микрофотографии нанесенных частиц палладия получали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR с разрешающей способностью 0.1 нм. Средний размер частиц определяли обработкой данных по 200–250 частицам. Идентификацию нанесенных частиц палладия проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED–2300 [14].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры палладия регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического AlK_{α} -излучения (1486.6 эВ) [19]. Запись спек-

тров производили с использованием электронной пушки для компенсации статического заряда на гранулах катализатора. Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 40 эВ с шагом 0.1 эВ. Для калибровки шкалы энергии использовали Au-фольгу с энергией связывания электронов $Au 4f_{7/2} = (83.96 \pm 0.03)$ эВ.

Кислотность катализатора измеряли с помощью температурно-программированной десорбции NH_3 (ТПД- NH_3) на анализаторе хемосорбции УСГА-101. Для этого 0.2 г образца помещали в кварцевый реактор и прокачивали 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 прокачиванием в токе He при 100°C в течение 1 ч. Затем проводили линейный нагрев образца со скоростью 8°C/мин до 750°C в потоке гелия (30 мл/мин). Выделяющийся аммиак регистрировался детектором по теплопроводности.

Измерения текстурных параметров катализатора проводили на приборе «NOVA 2000» (Quantachrome Instruments, США). Перед исследованием образцы дегазировали при 300°C в течение 2 ч, помещали в прибор и записывали изотермы адсорбции и десорбции азота. Расчет удельной поверхности ($S_{ВЕТ}$) проводили из изотерм адсорбции в интервале $P/P_s = 0.05-0.3$ с помощью уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ). Относительная погрешность определения $S_{ВЕТ}$ составляла 7–10%. Суммарный объем пор (V_s) определяли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_s = 0.99$. Объем микропор (V_m) определяли t-методом. Относительная погрешность определения величин V_m и V_s составляла 5–10%. Для построения дифференциальных кривых распределения диаметра пор по объему (ДКР) использовали изотерму десорбции азота и уравнение Баррета-Джойнера-Халенды. Расчет осуществляли по программному обеспечению, входящему в комплектацию прибора. Основной размер пор (D) определяли из ДКР. Относительная погрешность определения D составляла 10–14%.

Каталитические тесты проводили на установке автоклавного типа Part 5000 Series при подобранной ранее оптимальной температуре 275°C [8]. В стандартном опыте в реактор помещали 30 мл

этанола и 5 г катализатора. Реактор продували Ar, нагревали до 275°C и проводили перемешивание смеси при 1200 об./мин. Спустя определенное время отключали перемешивание и нагрев, вскрывали реактор и проводили отбор проб газовой смеси и жидкой фракции УВ. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии (ГХ): газообразные УВ C_1-C_4 – на хроматографе Кристалл-4000М («Мета-хром», Россия, ПИД, колонка HP-PLOT); CO , CO_2 и H_2 – на хроматографе Кристалл-4000 («Мета-хром», Россия), детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Качественный состав жидких органических продуктов определяли на приборах MSD 6973 («Agilent Technologies», США, ПИД, колонка HP-5MS) и Automass-150 («Delsi Nermag», Франция, ПИД, колонка CPSil-5) с EI = 70 эВ. Количественное содержание жидких органических веществ определяли на приборе Varian 3600 («Varian», США, ПИД, колонка Хроматэк SE-30, внутренний стандарт – *n*-октан).

Конверсию этанола (α) определяли по формуле: $\alpha = (C_2H_5OH)_{кон} \cdot (C_2H_5OH)_{исх}^{-1} \times 100\%$, где $(C_2H_5OH)_{кон}$ – количество этанола в продуктах реакции, моль; $(C_2H_5OH)_{исх}$ – количество исходного этанола, моль. Селективность образования *i*-го компонента (S_i) определяли по формуле: $S_i = 0.5In_i[(C_2H_5OH)_{исх} - (C_2H_5OH)_{кон}]^{-1}$, где I – число атомов C в молекуле *i*-го компонента; n_i – количество *i*-го компонента, моль; $[(C_2H_5OH)_{исх} - (C_2H_5OH)_{кон}]$ – количество вступившего в реакцию спирта, моль. Выход *i*-го компонента (ω) определяли по формуле: $\omega = \alpha S_i / 100$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав продуктов превращения этанола на Pd/Al₂O₃

На первом этапе работы в реактор помещали 30 мл этанола и навеску катализатора, и перемешивали смесь в течение 1 ч при 275 °С. Далее перемешивание останавливали, реактор охлаждали до комнатной температуры и проводили анализ реакционной смеси. Через 1 ч находящаяся в реакторе смесь состояла из воды (0.65 мл, 0.036 моль), жидкой органической фракции (29 мл, 0.48 моль углеводов) и газов (72 мл, 0.003 моль), что указывает на протекание каталитической конверсии этанола. Суммарное количество веществ в реакторе, измеренное спустя 1 ч реакции, составило

Таблица 1. Состав жидкой органической фракции спустя 1 ч конверсии этанола на Pd/Al₂O₃

Состав C _x H _y O _z	%, ГЖХ
Σ(C _x H _y O _z)	0.04 моль
<i>n</i> -Бутанол	72.63
Этоксизтан	8.62
<i>n</i> -Гексанол	6.88
Этаналь	0.22
Бутан	2.17
Бут-1-ен	2.61
Бут-2-ен-1-ол	0.87
Бутаналь	0.43
Бутан-2-ол	0.36
Этилацетат	1.16
1-Этоксипутан	0.94
1,2-Диэтоксизтан	0.29
Бутилацетат	0.07
Этоксигексан	0.07
Прочие C ₈₊	2.68

99.5 ± 0.6% от количества исходного этанола, что указывает на отсутствие потерь в ходе катализа.

Определенный с помощью ГХ состав жидких органических продуктов приведен в табл. 1.

Основной продукт смеси – бутанол, содержание которого спустя 1 ч реакции равно 72.63%. В составе жидких продуктов обнаружены следовые количества этанала, бут-2-ен-1-ола и бутанала (0.22–0.87%). Эти соединения являются типичными интермедиатами конверсии этанола в бутанол по механизму II [4–6]. Следовательно, есть основания полагать, что в наших условиях тестирования превращение этанола по механизму II реализуется [рис. 2, процесс (1)–(5)].

Помимо бутанола в жидких продуктах содержится гексанол (6.88%) и этоксизтан (8.62%). Гексанол, наиболее вероятно, образуется в ходе конденсации бутанола и этанола на активных центрах Pd/Al₂O₃ [рис. 2, процесс (6)]. Этоксизтан получается в ходе дегидратации этанола на кислотных центрах Al₂O₃ [рис. 2, процесс (7)]. В смеси также обнаружены незначительные количества бут-1-ена, бутана, этилацетата, бутилацетата, этоксипутана, бутан-2-ола, этоксигексана, 1,2-диэтоксизтана и алифатических углеводородов C₈₊ различного строения (табл. 1).

Количество газообразных продуктов реакции составляет 0.003 моль, что примерно на порядок меньше, чем количество продуктов, содержащих-

Таблица 2. Состав газовой фракции спустя 1 ч конверсии этанола на Pd/Al₂O₃

Состав C _x H _y O _z	мас. %, ГЖХ
Σ(C _x H _y O _z)	0.003 моль
H ₂	33.06
CO ₂	28.12
Метан	27.02
Этан	3.11
Этен	0.56
Пропан	6.22
Пропен	0.52
Бутан	0.33
Бут-1-ен	0.36
CO	0.7

ся в жидкой органической фракции (0.04 моль). В составе газов преобладают водород, метан и CO₂ (табл. 2). Также в газах содержатся незначительные количества углеводородов C₂–C₄ и CO. Вероятные реакции образования этих веществ приведены на рис. 2.

Из приведенных выше данных можно сделать вывод о том, что спустя 1 ч реакции основными продуктами конверсии этанола являются бутанол, гексанол и этоксизтан. Анализ реакционных смесей в более длительных экспериментах позволяет сделать тот же вывод. Для установления особенностей накопления основных продуктов и расхода этанола во времени была изучена кинетика конверсии этанола в течение 5 ч непрерывной работы катализатора. Данные приведены в следующем разделе.

Кинетические закономерности конверсии этанола на Pd/Al₂O₃

Из рис. 3 видно, что при 275°C в интервале от 0 до 5 ч наблюдается постепенное уменьшение концентрации этанола от 17.3 до 13 моль/л. Полученный результат указывает на протекание реакций превращения этанола во всем временном интервале. В интервале от 0 до 0.5 ч кинетические кривые накопления основных продуктов удовлетворительно линейризуются, что позволяет провести оценку начальных скоростей реакций. Обработка экспериментальных данных дает следующие величины начальных скоростей образования субстратов: бутанол (1.6 моль·л⁻¹·ч⁻¹); этоксизтан (0.2 моль·л⁻¹·ч⁻¹); гексанол (0.1 моль·л⁻¹·ч⁻¹).

При переходе от 0.5 до 3 ч процесс накопления бутанола начинает замедляться и в интервале от

предположив, что необходимые для конверсии этанола в этоксиэтан кислотные центры Al_2O_3 не претерпевают существенных изменений в ходе катализа [рис. 2, процесс (7)]. В результате ингибирование процесса образования простого эфира во времени не происходит.

Результаты анализа кинетических кривых накопления основных продуктов реакции конверсии этанола (рис. 3) согласуются с данными последовательных циклов тестирования одной и той же навески катализатора (рис. 4).

Так, в 1-м цикле тестирования Pd/Al_2O_3 выход бутанола, гексанола и этоксиэтана за 5 ч работы катализатора составляет 16, 0.88 и 3.92%, соответственно. Во 2-м цикле выход бутанола и гексанола уменьшается на 2 порядка, а выход этоксиэтана сохраняется неизменным. В 3-м цикле выход этоксиэтана тот же, что и в первых двух циклах тестирования, при этом в 3-м цикле выход бутанола и гексанола уменьшается уже на 3 порядка. В 4-м цикле активность катализатора в синтезе бутанола и гексанола перестает меняться и составляет примерно 0.1% от начальной активности катализатора в конверсии этанола в бутанол и гексанол.

Из приведенных выше данных следует, что спустя 4 последовательных цикла тестирования навеска Pd/Al_2O_3 полностью теряет активность в превращении этанола в целевой продукт (бутанол). Для выявления причин дезактивации Pd/Al_2O_3 была изучена структура исходного катализатора и отработанного катализатора после 4-го цикла тестирования. Далее была проведена проверка вероятных моделей дезактивации.

Возможные причины дезактивации нанесенного палладиевого катализатора

Дезактивация за счет изменения пористой структуры Pd/Al_2O_3 . В ходе интенсивного перемешивания (1200 об./мин) гранулы Pd/Al_2O_3 трутся друг об друга и стенки реактора. С течением времени механическое трение может приводить к изменению внутренней структуры катализатора и, в частности, к сужению пор [20]. Так как размер пор определяет скорость диффузии субстратов к активным центрам и от активных центров [3], то при их сужении диффузия становится более энергозатратным процессом, что приводит к уменьшению скорости каталитической реакции. В предельном случае сужение пор может приводить к инкапсуляции

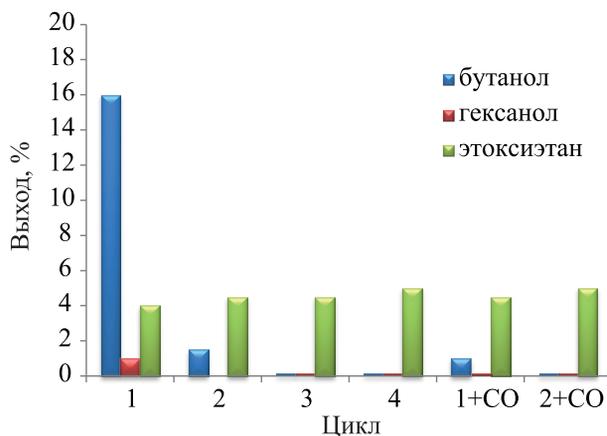


Рис. 4. Выход продуктов в 4-х циклах тестирования одной навески катализатора [цикл – $V(C_2H_5OH) = 30$ мл; $m(Pd/Al_2O_3) = 5$ г; $T = 275$ °C; $\tau = 5$ ч]; а также выход продуктов в 1-м и 2-м цикле тестирования одной навески катализатора с добавкой монооксида углерода [цикл – $V(C_2H_5OH) = 30$ мл; $m(Pd/Al_2O_3) = 5$ г; $T = 275$ °C; $\tau = 5$ ч; $v(CO) = 1 \times 10^{-4}$ моль].

нанесенного металла в объеме носителя с полной блокировкой доступа последнего субстратам реакции.

Если модель дезактивации за счет изменения пористой структуры Pd/Al_2O_3 верна, то должны наблюдаться существенные отличия в следующих параметрах исходного и отработанного катализатора: удельная поверхность, размер пор и суммарный объем пор. Для измерения этих величин было проведено исследование методом низкотемпературной адсорбции N_2 . Изотермы сорбции-десорбции N_2 для исходного и отработанного катализатора приведены на рис. 5.

По классификации IUPAC [21] полученные для обоих образцов изотермы относятся к изотермам IV типа. Изотермы содержат петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса, что указывает на наличие у исследуемых материалов пористой структуры. По классификации Де Бура, форма петли гистерезиса для обоих образцов близка к типу А, который характерен для материалов с цилиндрическими порами. В целом процессы сорбции и десорбции N_2 на исходном и отработанном образце отличаются незначительно (рис. 5). Результаты обработки изотерм приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что для исходного катализатора удельная поверхность ($S_{БЭТ}$) составляет 162 м²/г, основной тип пор – мезопоры размером 3–10 нм, суммарный объем (V_s) пор равен 0.525 мл³/г, объем

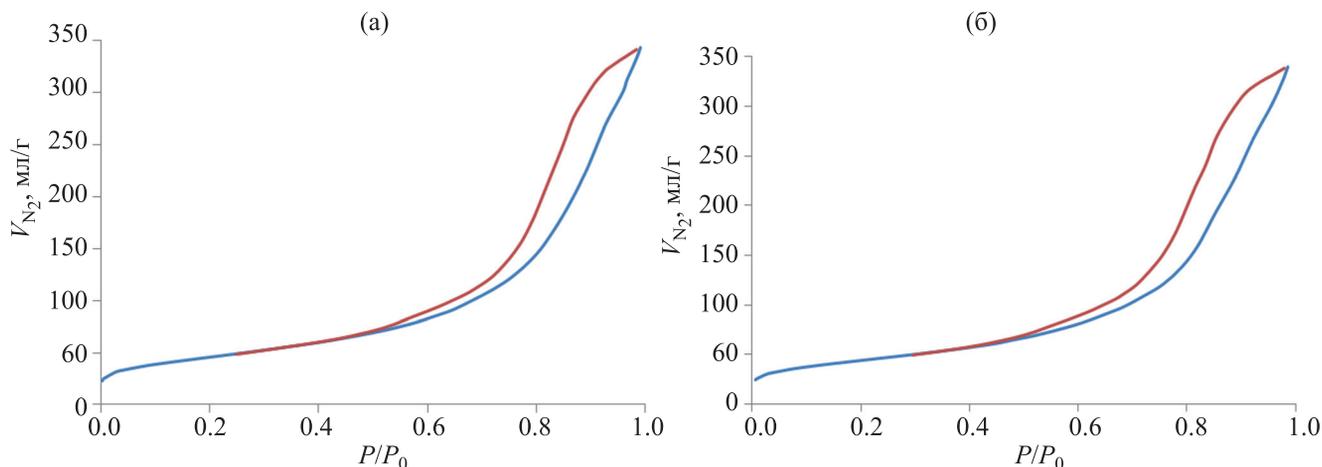


Рис. 5. Изотермы сорбции–десорбции N_2 : (а) исходный катализатор; (б) катализатор после 4-го цикла тестирования.

микропор (V_M) составляет $0.001 \text{ мл}^3/\text{г}$. В рамках погрешности измерений, отработанный катализатор характеризуется тем же размером пор и величинами $S_{\text{ВЕТ}}$, V_s и V_M (табл. 3).

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в ходе катализа пористая структура катализатора не претерпевает явных изменений, поэтому рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации не реализуется в наших условиях тестирования.

Дезактивация за счет блокировки кислотных центров Al_2O_3 . Взаимодействие Al_2O_3 с кислородсодержащими интермедиатами конверсии этанола (рис. 2) может приводить к формированию устойчивых комплексов типа $Al^{3+} \cdots O-RH$ [20, 22, 23]. С течением времени содержание таких комплексов на поверхности катализатора может стать выше, чем концентрация кислотных центров Льюиса Al^{3+} , участвующих в стадиях альдольной конденсации и дегидратации в цепочке синтеза из этанола бутанола [рис. 2, процессы (2) и (3)]. Очевидно, что в этом случае будет наблюдаться снижение скорости всего целевого процесса.

Если модель дезактивации за счет блокировки активных центров Al_2O_3 верна, то должны наблюдаться отличия в параметрах кислотности исходного и отработанного катализатора. Для измерения этой величины был использован метод ТПД- NH_3 . Профили ТПД- NH_3 для исходного и отработанного образца приведены на рис. 6.

Форма профилей идентична, что указывает на близкий качественный состав активных центров Al_2O_3 как в исходном, так и отработанном катализаторе. Рассчитанная интегральная кислотность исходного образца равна 230 мкмоль/г (табл. 3). Кислотность отработанного образца равна 232 мкмоль/г . С учетом погрешности измерений можно сделать вывод об одинаковой кислотности обоих образцов. Следовательно, рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации Pd/Al_2O_3 не реализуется в наших условиях тестирования.

Дезактивация за счет удаления Pd с поверхности Pd/Al_2O_3 . Взаимодействие фаз палладия с органическими продуктами конверсии этанола (рис. 2) может приводить к образованию растворимых соединений Pd (коллоидным частицам Pd), с

Таблица 3. Структурные параметры исходного и отработанного (4 цикла) катализатора^a

Образец катализатора	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	D , нм	V_s , $\text{мл}^3/\text{г}$	V_M , $\text{мл}^3/\text{г}$	[AS], мкмоль/г	$[Pd]_V$, мас. %	$[Pd]_S$, ат. %	D_{Pd} , нм	$Pd\ 3d_{5/2}$, эВ
Исходный	162	3–10	0.525	0.001	230	0.09	0.1	9	335.1
Отработанный	160	3–10	0.534	0.001	232	0.1	0.1	9	335.1

^a $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ, D – основной размер пор, V_s – суммарный объем пор по азоту, V_M – объем микропор, [AS] – относительная кислотность по NH_3 , $[Pd]_V$ – содержание металла в объеме катализатора, $[Pd]_S$ – содержание металла на поверхности катализатора, D_{Pd} – средний размер частиц Pd ; $Pd\ 3d_{5/2}$ – энергия связывания электронов.

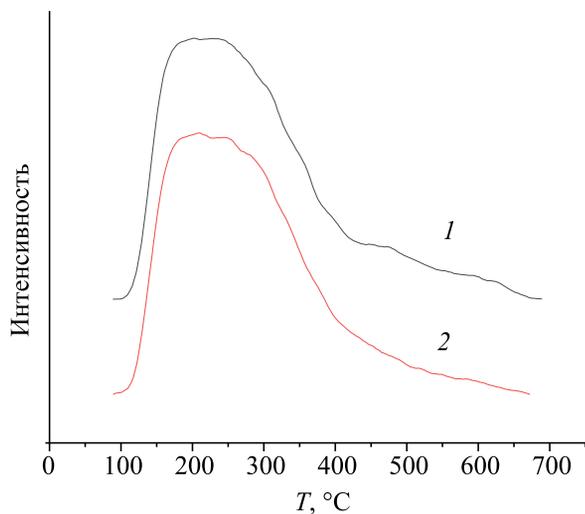


Рис. 6. Профили ТПД- NH_3 исходного (1) и отработанного (2) катализаторов.

последующим переходом фаз Pd из катализатора в объем реактора. Примеры такого типа процессов описаны в [22, 23]. Очевидно, что при вымывании Pd из $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, число необходимых для катализа дегидрирования этанола центров будет уменьшаться [рис. 2, процесс (1)], что должно приводить к снижению скорости конверсии этанола в бутанол.

Если модель дезактивации за счет удаления Pd из катализатора верна, то должны наблюдаться отличия в следующих параметрах исходного и отработанного катализатора: весовое и поверхностное содержание Pd. Для оценки этих величин с помощью метода ААС была измерена концентрация ме-

талла в растворе навески катализатора известной массы (рис. 7а), а по обзорным спектрам РФЭС (рис. 7б) вычислена концентрация металла на поверхности гранул катализатора.

Полученные значения концентраций приведены в табл. 3. Оказалось, что исходный и отработанный катализатор содержат одинаковое количество как объемного, так и поверхностного палладия (табл. 3). Следовательно, рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ не реализуется в наших условиях тестирования.

Дезактивация за счет изменения степени окисления Pd. Известно, что наибольшую активность в процессах дегидрирования и гидрирования проявляют восстановленные фазы палладия [15, 24, 25]. Окисление палладия в составе навески катализатора (например, за счет кислорода, адсорбированного в порах носителя) может приводить к уменьшению скоростей дегидрирования этанола [рис. 2, процесс (1)] и гидрирования целевых интермедиатов реакции [рис. 2, процессы (4) и (5)]. В результате скорость конверсии этанола в бутанол будет так же уменьшаться.

Если модель дезактивации за счет изменения электронного строения палладия верна, то должны наблюдаться отличия в РФЭС-спектрах остовных электронов Pd $3d$ исходного и отработанного образца [14, 26]. Для записи этих спектров был использован метод РФЭС. Спектры приведены на рис. 8.

Видно, что РФЭС-спектры содержат характерный для палладия дублет пиков Pd $3d_{5/2}$ и Pd $3d_{3/2}$ с па-

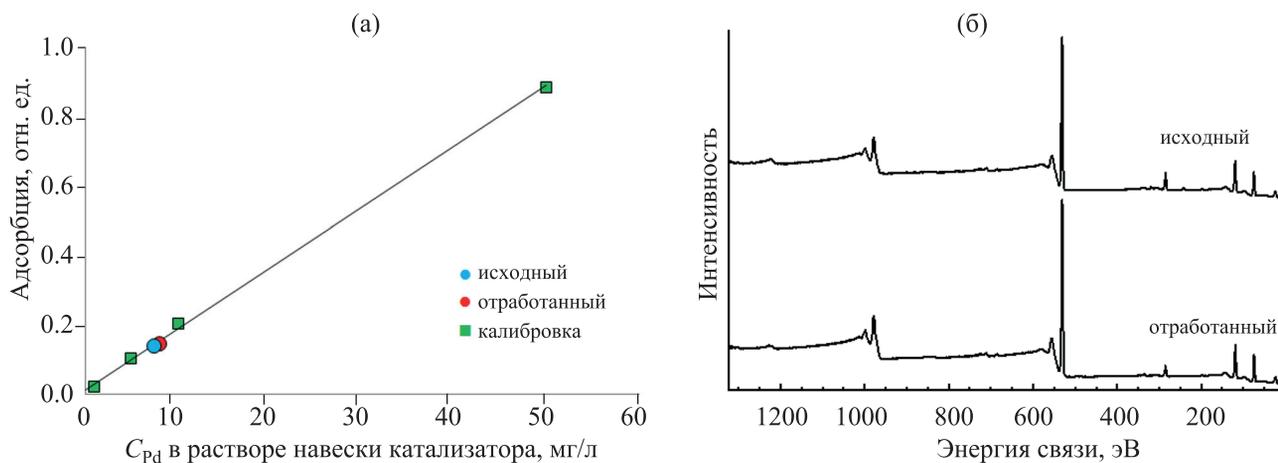


Рис. 7. Калибровочная прямая ААС с экспериментальными значениями концентрации Pd (а) и обзорные РФЭС-спектры, полученных с поверхности катализаторов (б).

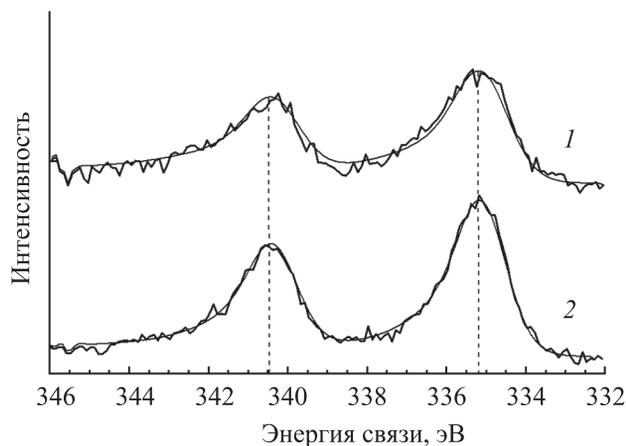


Рис. 8. РФЭ-спектры Pd 3d для исходного (1) и отработанного (2) катализатора.

раметром спин-орбитального расщепления 5.3 эВ. Форма пиков ассиметричная, что характерно для пиков Pd 3d нуль-валентного металла. Энергия связывания электронов Pd $3d_{5/2}$ в спектре исходного и отработанного катализатора равна 335.3 ± 0.1 эВ (рис. 8). Полученное значение энергии связывания является типичным для нанесенных на оксид алюминия фаз металлического палладия [14, 26]. Следовательно, можно сделать вывод о том, что рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации Pd/Al₂O₃ не реализуется в наших условиях тестирования.

Дезактивация за счет спекания фаз Pd. Нагрев катализатора может приводить к агрегации нанесенных фаз палладия, что в свою очередь приводит к уменьшению активных центров Pd в объеме реактора [22, 23]. Если модель дезактивации за счет укрупнения нанесенных фаз палладия в Pd/Al₂O₃ верна, то должны наблюдаться отличия в гистограммах распределения частиц палладия и среднем размере частиц для исходного и отработанного образца. Для измерения этих параметров был использован метод ПЭМ.

Типичные микрофотографии частиц Pd и гистограммы распределения частиц по размерам приведены на рис. 9. Из рисунка видно, что фазы палладия представляют собой темные округлые частицы, хорошо контрастирующие с серым фоном носителя. Исходный образец содержит частицы от 2 до 18 нм. Средний размер частиц Pd равен 9 ± 2 нм. Гистограмма распределения частиц по размеру для отработанного образца содержит фракции частиц от 2 до 18 нм. Средний размер частиц

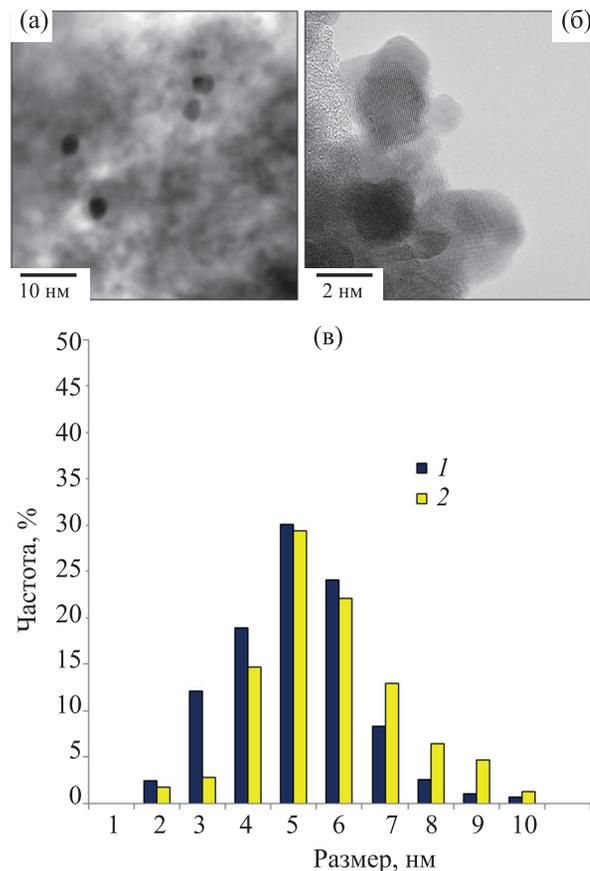


Рис. 9. Микрофотографии ПЭМ Pd/Al₂O₃: а, б – частицы Pd в исходном образце; в – гистограммы распределения частиц Pd по размерам в исходном (1) и отработанном (2) катализаторе.

Pd в отработанном образце составляет 9 ± 2 нм. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации Pd/Al₂O₃ не реализуется в наших условиях тестирования.

Дезактивации за счет взаимодействия фаз Pd с монооксидом углерода. Ранее авторы работ [9, 10] отмечали низкую стабильность Ni-катализаторов конверсии этанола в бутанол. При этом в составе продуктов конверсии на Ni-катализаторах были обнаружены предшественники кокса (C₂H₂, CH₄ и CO). В результате авторы [9, 10] выдвинули гипотезу о дезактивации катализатора за счет сорбции кокса на фазах Ni. Аналогичную модель дезактивации следует проверить и в нашем случае, т.к. газовая фракция продуктов конверсии этанола на Pd/Al₂O₃ содержала как CH₄, так и CO (табл. 1) в количествах, сопоставимых с количеством палладия в навеске катализатора.

Известны следующие реакции образования кокса: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ и $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ [4, 27]. Конверсия CH_4 в C протекает при 600–800°C, что значительно выше температуры нашего каталитического теста (275°C). Следовательно, этот канал образования кокса можно с высокой долей вероятности исключить из рассмотрения. В отличие от метана конверсия CO в C протекает уже при 245°C [27], что делает CO наиболее вероятным предшественником кокса в нашем случае (рис. 2, процесс (16)). Стоит также отметить, что даже при относительно низкой скорости конверсии CO при 275°C молекулы CO все равно следует рассматривать в качестве потенциального яда, который будет блокировать активные центры Pd за счет формирования прочных комплексов Pd-CO [28, 29].

Ввиду малого количества металла в навеске катализатора (4.7×10^{-5} моль) уже следовые количества отложений кокса могут существенно снизить активность $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ и привести к его дезактивации. Достоверно измерить прирост сверхмалых количеств фаз углерода на катализаторе (тем более после его участия в превращениях органических интермедиатов реакции) проблематично. Та же проблема возникает при количественном анализе адсорбированных молекул CO . Поэтому в настоящей работе проверку модели дезактивации $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ за счет отложения кокса и/или сорбции CO на активных центрах Pd проводили методом предварительного отравления.

Суть проверочного эксперимента заключалась в следующем. В автоклав с этанолом и исходным $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ добавляли 1×10^{-4} моль CO , что сопоставимо с общим количеством палладия в навеске $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$. Далее проводили два цикла тестирования и анализировали состав продуктов. Из рис. 4 видно, что уже в 1-м цикле выход продуктов на отравленном до реакции катализаторе в 16 раз ниже, чем при конверсии этанола с исходным Pd катализатором. Во 2-м цикле тестирования отравленный до реакции Pd катализатор полностью теряет свою активность. Таким образом, выделяющийся в ходе целевого процесса монооксид углерода [рис. 2, процесс (15)] можно рассматривать в качестве основного источника дезактивации Pd -содержащих катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что катализатор $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Pd} = 0.1$ мас. %) обладает высокой начальной активностью в конверсии этанола в бутанол при 275°C. Спустя 10 ч работы $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ теряет более 99% своей начальной активности. На основании структурных исследований выполнена проверка вероятных механизмов дезактивации, включая отравление за счет сорбции на катализаторе молекул CO ; спекание фаз Pd при нагреве; вымывание фаз Pd из гранул катализатора; изменение электронного состояния активных центров Pd ; изменение пористой структуры катализатора; блокировка активных центров Al_2O_3 . Установлено, что основной причиной дезактивации являются выделяющиеся в ходе побочного процесса декарбонирования молекулы CO , которые могут, как блокировать активные центры Pd за счет формирования прочных комплексов Pd-CO , так и вступать в реакцию диспропорционирования CO с образованием на фазах Pd углеродных отложений.

Полученные в настоящем исследовании знания можно использовать для разработок Pd -катализаторов с высокой стабильностью работы. Например, для подавления сорбции CO можно использовать лиганд-эффект в биметаллических системах Pd-M ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}$). Известно, что металлы M являются модификатором электронной структуры Pd , которые согласно [30, 31] смещают положение центра d -зоны Pd вниз от уровня Ферми, что приводит к снижению энергии связывания CO с Pd . Таким образом, системы $\text{Pd-Fe/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd-Co/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd-Ni/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd-Zn/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd-Ce/Al}_2\text{O}_3$ должны проявлять большую устойчивость к отравлению CO и демонстрировать стабильную и высокую активность в конверсии этанола в бутанол. Альтернативным подходом к созданию стабильных катализаторов может стать использование менее дисперсных фаз Pd , т.к. при увеличении размера частиц энергия связывания CO с Pd уменьшается [30]. Апробация этих и других подходов к созданию высокоселективных и стабильных катализаторов конверсии этанола будут проведены в наших дальнейших исследованиях.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Эззеленко Д.И. – проведение исследования методом ААС, низкотемпературной адсорбции N_2 ,

обсуждение результатов, подготовка иллюстративного материала статьи.

Николаев С.А. – концептуализация, проведение исследования методом ПЭМ, РФЭС, обсуждение результатов, подготовка текста статьи.

Чистяков А.В. – проведение каталитических тестов, анализ состава продуктов методом ГЖХ, ГХ-МС, обсуждение результатов.

Чистякова П.А. – проведение исследования ТПД-NH₃, обсуждение результатов.

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

Чистякова Полина Александровна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3251-7181>

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90011.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dagle R.A., Winkelman A.D., Ramasamy K.K., Dagle V.L., Weber R.S. Ethanol as a renewable building block for fuels and chemicals // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. V. 59. № 11. P. 4843–4853. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05729>
2. Sun J., Wang Y. Recent Advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals // *ACS Catalysis*. 2014. V. 4. № 4. P. 1078–1090. <https://doi.org/10.1021/cs4011343>
3. Crabbe E., Nolasco-Hipolito C., Kobayashi G., Sonomoto K., Ishizaki A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties // *Process Biochemistry*. 2001. V. 37. № 1. P. 65–71. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00178-9](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00178-9)
4. Gabriëls D., Hernández W.Y., Sels B., Voort P.V.D., Verberckmoes A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization // *Catalysis Science & Technology*. 2015. V. 5. P. 3876–3902. <https://doi.org/10.1039/C5CY00359H>
5. Kozłowski J.T., Davis R.J. Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols // *ACS Catalysis*. 2013. V. 3. № 7. P. 1588–1600. <https://doi.org/10.1021/cs400292f>
6. Riittonen T., Toukonniitty E., Madnani D.K., Leino A.-R., Kordas K., Szabo M., Sapi A., Arve K., Wärnå J., Mikkola J.-P. One-pot liquid-phase catalytic conversion of ethanol to 1-butanol over aluminium oxide — the effect of the active metal on the selectivity // *Catalysts*. 2012. V. 2. P. 68–84. <https://doi.org/10.3390/catal2010068>
7. Marcu I.-C., Tanchoux N., Fajula F., Tichit D. Catalytic conversion of ethanol into butanol over M–Mg–Al mixed oxide catalysts (M = Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) obtained from LDH precursors // *Catalysis Letters*. 2013. V. 143. P. 23–30. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0935-9>
8. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zhavorova P.A., Ezzgelenko D.I. The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // *J. of Catalysis*. 2019. V. 369. P. 501–517. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.017>
9. Jiang D., Wu X., Mao J., Ni J., Li X. Continuous catalytic upgrading of ethanol to n-butanol over Cu–CeO₂/AC catalysts // *Chemical Communications*. 2016. V. 52. P. 13749–13752. <https://doi.org/10.1039/C6CC05860D>
10. Sun Z., Vasconcelos A.C., Bottari G., Stuart M.C.A., Bonura G., Cannilla C., Frusteri F., Barta K. Efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the Guerbet reaction over copper- and nickel-doped porous // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. V. 5. № 2. P. 1738–1746. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02494>
11. Cosimo J.I. Di, Díez V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguía C.R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg–Al Basic Oxides // *Journal of Catalysis*. 1998. V. 178. № 2. P. 499–510. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2161>
12. Ndou A.S., Plint N., Coville N.J. Dimerization of ethanol to butanol over solid-base catalysts // *Applied Catalysis*

- A: General. 2003. V. 251. № 2. P. 337–345. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00363-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00363-6)
13. Dai J., Zhang H. Recent advances in selective C–C bond coupling for ethanol upgrading over balanced Lewis acid-base catalysts // *Science China Materials*. 2019. V. 62. P. 1642–1654. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-9454-x>
 14. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I. The effect of H₂ treatment at 423–573 K on the structure and synergistic activity of Pd–Cu alloy catalysts for low-temperature CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 208. P. 116–127. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.038>
 15. Николаев С.А., Кротова И.Н. Парциальное гидрирование фенилацетилена на золото- и палладий-содержащих катализаторах // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 6. С. 442–448 [Nikolaev, S.A., Krotova I.N. Partial hydrogenation of phenylacetylene over gold- and palladium-containing catalysts // *Petroleum Chemistry*. 2013. V. 53. № 6. P. 394–400]. <https://doi.org/10.1134/S0965544113050071>
 16. Николаев С.А., Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Кротова И.Н., Эзжелевко Д.И. Синергетический эффект золота и меди в превращении этанола в линейные α -спирты // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 5. С. 502–508 [Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Zharkova P.A., Tsodikov M.V., Krotova I.N., Ezzgelenko D.I. Synergistic effect of gold and copper in the catalytic conversion of ethanol to linear α -alcohols // *Petroleum Chemistry*. 2016. V. 56. № 5. P. 730–737]. <https://doi.org/10.1134/S0965544116080120>
 17. Zhanaveskin K.L., Lukashev R.V., Makhin M.N., Zhanaveskin L.N. Hydrothermal preparation of porous materials from a rutile–quartz concentrate // *Ceramics International*. 2014. V. 40. № 10. P. 16577–16580. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.013>
 18. Tjurina L.A., Smirnov V.V., Potapov D.A., Nikolaev S.A., Esipov S.E., Beletskaya I.P. Synthesis of cluster alkyl and aryl Grignard reagents in solution // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 6. P. 1349–1351. <https://doi.org/10.1021/om030633x>
 19. Наумкин А.В., Васильков А.Ю., Волков И.О., Смирнов В.В., Николаев С.А. Фотоэлектронные спектры и строение композиций, полученных иммобилизацией наночастиц Au, Ni и Au+Ni из коллоидных растворов в триэтилаmine на SiO₂ // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43. № 4. С. 445–449 [Naumkin A.V., Vasil'kov A.Yu., Volkov I.O., Smirnov V.V., Nikolaev S.A. X-ray photoelectron spectra and structure of composites prepared via deposition of Au, Ni, and Au+Ni nanoparticles on SiO₂ from colloidal solutions in trimethylamine // *Inorganic Materials*. 2007. V. 43. № 4. P. 381–385]. <https://doi.org/10.1134/S0020168507040103>
 20. Argyle M.D., Bartholomew C.H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review // *Catalysts*. 2015. V. 5. № 1. P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
 21. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscow L., Pierotti R.A., Rouqu  rol J., Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure and Applied Chemistry*. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
 22. S  daba I., Granados M.L., Riisager A., Taarning E. Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions // *Green Chemistry*. 2015. V. 17. № 8. P. 4133–4145. <https://doi.org/10.1039/C5GC00804B>
 23. Besson M., Gallezot P. Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions // *Catalysis Today*. 2003. V. 81. № 4. P. 547–559. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00153-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00153-6)
 24. Andrade M.A., Martins L.M.D.R.S. Supported palladium nanocatalysts: recent findings in hydrogenation reactions // *Processes*. 2020. V. 8. Article № 1172. <https://doi.org/10.3390/pr8091172>
 25. Zhu M., Xu L., Du L., An Y., Wan C. Palladium supported on carbon nanotubes as a high-performance catalyst for the dehydrogenation of dodecahydro-*n*-ethylcarbazole // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 12. Article № 638. <https://doi.org/10.3390/catal8120638>
 26. Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zaikovskii V.I., Stonkus O.A., Danilova I.G., Plyasova L.M., Polukhina I.A., Boronin A.I. Metal–support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // *Applied Catalysis. B: Environmental*. 2010. V. 97. № 1–2. P. 57–71. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.024>
 27. Senanayake S.D., Zhou J., Baddorf A.P., Mullins D.R. The reaction of carbon monoxide with palladium supported on cerium oxide thin films // *Surface Science*. 2007. V. 601. № 15. P. 3215–3223. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.05.037>
 28. Royer S., Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. № 1. P. 24–65. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>
 29. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов // *Успехи Химии*. 2014. Т. 83. № 8. С. 718–732 [Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Novotortsev V.M. Bimetallic nanoalloys in heterogeneous catalysis of industrially important reactions: synergistic effects and structural organization of the active components // *Russian Chemical Reviews*. 2014. V. 83. № 8. P. 718–732]. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2014v-083n08ABEH004432>
 30. Hammer B., N  rskov J.K. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts // *Advances in Catalysis*. 2000. V. 45. P. 71–129. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4)
 31. Chen J., Li Y., Lu N., Tian C., Han Z., Zhang L., Fang Y., Qian B., Jiang X., Cui R. Nanoporous PdCe bimetallic nanocubes with high catalytic activity towards ethanol electro-oxidation and the oxygen reduction reaction in alkaline media // *J. of Materials Chemistry A*. 2018. V. 6. № 46. P. 23560–23568. <https://doi.org/10.1039/C8TA08445A>