

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ И АКТИВНОСТЬ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ

© 2021 г. С. А. Николаев^{1,*}, А. В. Чистяков², П. А. Чистякова², Д. И. Эжжеленко¹,
Е. Ю. Либерман³, Т. В. Конькова³, М. В. Цодиков²

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

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

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

*E-mail: serge2000@rambler.ru

Проступила в редакцию 24 февраля 2021 г.

После доработки 26 марта 2021 г.

Принята к публикации 12 апреля 2021 г.

С помощью физико-химических методов (ПЭМ, СЭМ, ЭДА, РФЭС, ТПД–NH₃ и адсорбции N₂) изучена структура ряда носителей (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, C) и образцов катализатора Au/носитель (Au = 0.5%). Содержание в Au-катализаторах высокоактивных частиц золота размером 2–4 нм определяется текстурой используемого носителя и изменяется в ряду: Au/TiO₂ < Au/ZrO₂ < Au/C < Au/SiO₂ << Au/Al₂O₃. Кислотность Au-катализаторов определяется природой носителя и изменяется в ряду: Al₂O₃ > TiO₂ > ZrO₂ > SiO₂ >> Au/C. Показано, что при 275°C углеродный носитель неактивен в конверсии этанола в бутанол. На оксидных носителях целевая реакция протекает по механизму “бимолекулярной конденсации” и с относительно низкой скоростью. На Au/Al₂O₃, Au/SiO₂, Au/TiO₂ и Au/ZrO₂ реакция осуществляется по механизму “альдольной конденсации” и с более высокой скоростью. При конверсии этанола 14–18% селективность по бутанолу изменяется в ряду: Au/C(0) << Au/SiO₂ (0.4%) < Au/ZrO₂ (1.5%) < Au/TiO₂ (2 %) << Au/Al₂O₃ (78%). Высокая эффективность Au/Al₂O₃ обусловлена сочетанием высокой плотности центров Alⁿ⁺–O²⁻, расположенных на поверхности носителя, и координационно-ненасыщенных атомов Au⁰(КН), находящихся на поверхности частиц золота размером 2–4 нм.

Ключевые слова: носитель, Au, наночастицы, этанол, бутанол

DOI: 10.31857/S0028242121040067

Разработка каталитической конверсии биоэтанола для получения синтетических углеводов является актуальной задачей, решение которой позволит снизить зависимость химической промышленности от использования нефти и перейти к более энергоэффективным технологиям [1, 2]. Одним из перспективных процессов конверсии этанола в ценные продукты является реакция, приводящая к образованию бутанола, который широко используются в фармацевтике, нефтехимии и парфюмерии [3, 4].

В настоящее время приняты два механизма превращения этанола в бутанол (рис. 1). Механизм (I) реализуется при 350–450°C в присутствии

кислотно-основных катализаторов, таких как Rb/NaX, K/Al₂O₃, MgO–Al₂O₃, CaO/Al₂O₃, MgO [3–5, 6]. Включает в себя разрыв связи C–OH первой молекулы этанола на кислотных центрах Mⁿ⁺ и разрыв связи β–C–H второй молекулы этанола на основных центрах O²⁻, с последующей рекомбинацией фрагментов C₂H₅ и C₂H₄OH в бутанол, а OH и H в H₂O. Необходимость использования высоких температур для разрыва связей этанола приводит к высокой скорости побочных процессов. В результате кислотно-основные катализаторы проявляют невысокую эффективность: при конверсии этанола 20–30% селективность по бутанолу составляет 18–37% [7, 8]. Так же есть сообщения о низкой

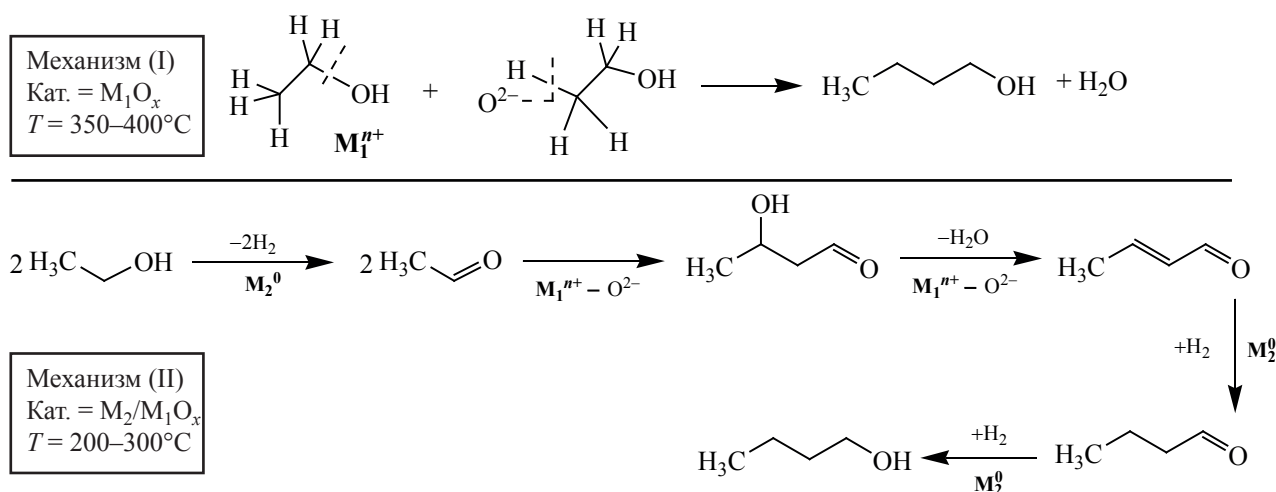


Рис. 1. Механизмы конверсии этанола в присутствии кислотно-основных оксидов M_1O_x ($M_1 = \text{Al, Mg, Ca, Al-Si}$) и нанесенных катализаторов M_2/M_1O_x ($M_1 = \text{Al, Mg, Ca, Al-Si}$; $M_2 = \text{Pd, Ni, Pt, Rh}$). По данным [3–7].

стабильности работы оксидных систем, причина которой заключается в модификации кислотно-основных центров катализаторов побочными продуктами и водой [3, 5, 7–9].

Механизм (II) реализуется при $200-300^\circ\text{C}$ на бифункциональных системах $M^0/\text{носитель}$ ($M = \text{Pd, Pt, Ni}$, и др.; носитель = $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, и др.). Механизм (II) представляет собой последовательность стадий: дегидрирование этанола в этаналь на центрах M^0 ; конденсация этанала в 2-бут-2-еналь на кислотно-основных центрах носителя; гидрирования 2-бут-2-енала в бутанол на металлических центрах [3, 4, 10]. Наиболее активными катализаторами конверсии этанола по механизму (II) являются композиты $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [11, 12]. При 270°C , конверсия этанола на $0.1\%\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 24%; селективность по бутанолу равна 70% [13]. При 250°C , конверсия этанола на $20\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 25%; селективность по бутанолу равна 70% [11]. Несмотря на высокую начальную эффективность, и Pd- и Ni-катализаторы обладают низкой стабильностью работы, которая выражается в снижении скорости образования бутанола на 80–95% спустя 12–20 ч эксплуатации [11, 13]. Причиной дезактивации $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ является побочный процесс декарбонилирования ацетальдегида с последующей хемосорбцией продукта (CO) на активных центрах Pd. Ni-катализатор провоцирует разрыв связей $-\text{C}-\text{C}-$ интермедиатов и отравляется за счет коксования.

Анализ приведенных выше данных позволяет сделать вывод о том, что конверсия этанола в бутанол по механизму (II) протекает в более мягких условиях и с более высокой начальной селективностью. В то же время, для эффективного синтеза бутанола из этанола требуется разработка новых нанесенных катализаторов, устойчиво работающих в присутствии CO и RH, образующихся в ходе побочных процессов. В этом отношении могут оказаться перспективными Au-содержащие системы. Известно, что в отличие от традиционных катализаторов-металлов, таких как палладий и никель, золото в меньшей степени хемосорбирует CO и RH [14], но при этом наночастицы золота проявляют высокую активность в процессах гидрирования и дегидрирования RH [15, 16], которые являются ключевыми стадиями механизма (II) (см. рис. 1).

В настоящее время изучено влияние размера частиц Au [11, 17, 18], фазового состава частиц [19, 20], температуры реакции [20] и агрегатного состояния этанола [19–21] на скорость образования бутанола из этанола. Показано, что иммобилизованные на оксиде алюминия частицы золота формируют активные центры $\text{Au}^0-\text{Al}_2\text{O}_3$, которые в оптимальных условиях (275°C , сверхкритическое состояние этанола) позволяют проводить конверсию этанола с 70%-ной селективностью по целевому продукту; при этом катализатор не проявляет признаков дезактивации в течение 100 ч непрерывной работы [20]. Таким образом, есть основания

полагать, что системы Au/оксид являются перспективными для разработки новых технологий конверсии этанола в бутанол.

Известно, что носитель играет значительную роль в формировании активных центров золотых катализаторов дегидрирования, гидрирования и окисления [14, 15]. При этом, влияние носителя на активность Au-катализаторов конверсии этанола в бутанол изучено слабо. В ходе литературного поиска была найдена всего одна работа 2018 г., связанная с анализом активности Au/TiO₂ и Au/ZnO [17]. В [17] показано, что использование глобул TiO₂ размером 20 нм позволяет получать высокодисперсные частицы Au в системе Au/TiO₂. В результате Au/TiO₂ проявляет высокую начальную активность, но быстро дезактивируется вследствие отложений кокса на кислых центрах TiO₂. Напротив, глобулы ZnO размером 8–40 нм позволяют получать менее дисперсные частицы Au, но при этом активные центры ZnO в меньшей степени дезактивируются в ходе реакции. В итоге Au/ZnO проявляет умеренную, но стабильную активность. Стоит также отметить, что для синтеза систем Au/носитель авторы [17] использовали не гранулы носителей, а нанопыль, что затрудняет оценку эффективности Au-катализаторов при использовании в промышленных реакторах, спроектированных, как правило, в расчете на гранулированные или прессованные катализаторы.

Цель настоящей работы – установление закономерностей формирования активных центров конверсии этанола в системах Au/носитель (Au = 0.5 мас. %; носитель = Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, C) с последующей оценкой начальной активности композитов в конверсии этанола в бутанол при 275°C. Стоит подчеркнуть, что для синтеза катализаторов были использованы гранулы промышленных носителей и золото наносилось с использованием пропитки. Такой подход при выборе носителя и метода синтеза позволяет получать информацию, представляющую интерес как для фундаментального катализа, так и для химиков-технологов. Для более точной оценки активности золотосодержащих катализаторов были также изучены закономерности превращения этанола на гранулах чистых носителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носители и катализаторы

В работе были использованы сертифицированные носители: Al₂O₃ (“АОК-63-11 (В)”, Ангарский завод катализаторов и органического синтеза, 1.0 мм гранулы; фазовый состав – γ -Al₂O₃ [13]); TiO₂ (“Aerolyst®7710”, Evonik, 1 мм экструды, структура TiO₂ – анатаз); ZrO₂ (“Aerolyst®6100”, Evonik, 2 мм экструды, структура ZrO₂ – моноклинная); углеродный носитель C (“Сибунит”, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 1 мм гранулы, рентгеноаморфная модификация [22]); SiO₂ (№ 288616, Aldrich, 0.4 мм гранулы, рентгеноаморфная модификация).

Образцы Au/носитель (Au = 0.5 мас. %) готовили пропиткой по влагоемкости. В качестве прекурсора использовали водный раствор H₂AuCl₄ (Sigma-Aldrich). В типовом синтезе 5 г носителя прокачивали при 350°C в течение 3 ч и определяли сорбционную емкость носителя по воде. Прокаленный при 350°C носитель пропитывали раствором H₂AuCl₄ с известной концентрацией золота, сушили при 25°C и прокачивали при 350°C в течение 3 ч. Фактическое содержание металла в образцах определяли с помощью атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Thermo iCE 3000 [23]. Фактическое содержание Au в катализаторах составило 0.5 ± 0.03 мас. %.

Низкотемпературная адсорбция N₂

Измерения проводили на приборе NOVA 2000 (Quantachrome Instruments, США). Перед исследованием образцы дегазировали при 300°C в течение 2 ч, помещали в прибор и записывали изотермы адсорбции и десорбции азота.

Расчет удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) проводили из изотерм адсорбции в интервале $P/P_0 = 0.05–0.3$ с помощью уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Относительная погрешность определения $S_{\text{ВЕТ}}$ 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.

При расчетах использовали программное обеспечение, входящее в комплектацию прибора. Основной диаметр пор (D) определяли из ДКР. Относительная погрешность определения D составляла 10–14%.

Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Микрофотографии поверхности образцов получали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6000 с ускоряющим напряжением электронов 5–15 кэВ и максимальной кратностью увеличения $\times 10^3$ раз. Перед анализом гранулы образцов прокаливали при 350°C в течение 3 ч, остужали до комнатной температуры и фиксировали на обзорном столе с помощью проводящего скотча. Съемку проводили в режиме детектирования вторичных электронов.

Исследование просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) проводили на приборе JEOL JEM 2100F/UHR с ускоряющим напряжением электронов 200 кэВ и максимальной кратностью увеличения $\times 10^6$ раз. Стандартная подготовка образца для анализа ПЭМ приведена в [20]. Идентификацию золотых частиц проводили с помощью локального энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED – 2300, входящего в комплектацию электронного микроскопа. Диаметр частиц Au определяли как максимальный линейный размер частицы. Погрешность определения размера частиц составляла $\pm 3\%$. Средний размер (D_{AV}) и долю активных частиц Au размером 2–4 нм [Au*] определяли из гистограмм распределения частиц по размерам, для чего проводили статистическую обработку выборки по 300 частицам [20].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭ-спектры) золота регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического AlK_{α} излучения (1486.6 эВ). Перед исследованием гранулы образцов прокаливали при 350°C в течение 3 ч, остужали до комнатной температуры и фиксировали в приборе с помощью проводящего скотча. Съемку производили с использованием электронной пушки для компенсации заряда на гранулах. Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 40 эВ с шагом

0.1 эВ. Для калибровки шкалы энергии использовали внешний стандарт [золотую фольгу с энергией связывания электронов Au $4f_{7/2} = (83.96 \pm 0.03)$ эВ] и внутренний стандарт (пик адсорбированного углерода C $1s = 285.0 \pm 0.05$ эВ) [24]. Погрешность определения экспериментальных величин энергии связывания Au $4f$ в образцах Au/носитель составила ± 0.05 эВ.

Температурно-программированная десорбция NH₃

Кислотность образцов измеряли с помощью температурно-программированной десорбции NH₃ (ТПД–NH₃) на анализаторе хемосорбции УСТА-101 [13]. 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. Адсорбированный физически аммиак удаляли прокаливанием в токе He при 100°C в течение 1 ч. Затем проводили линейный нагрев образца со скоростью 8°C/мин до 750°C в потоке гелия (30 мл/мин). Выделяющийся аммиак регистрировался детектором по теплопроводности. Расчет кислотности образца [AS] проводили отнесением количества выделившегося аммиака к массе навески образца. Погрешность определения [AS] составила $\pm 7\%$.

Каталитическая конверсия этанола

Каталитические тесты проводили на установке автоклавного типа Parq 5000 Series при подобранной ранее оптимальной температуре 275°C [13, 21]. 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 5 ч отключали перемешивание и нагрев, вскрывали реактор и проводили отбор проб газовой смеси и жидкой фракции продуктов.

Продукты анализировали методом газовой хроматографии: газообразные углеводороды C₁–C₄ – на хроматографе Кристалл-4000М (“Мета-хром”, Россия, ПИД, колонка HP-PLOT); CO, CO₂ и H₂ – 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-

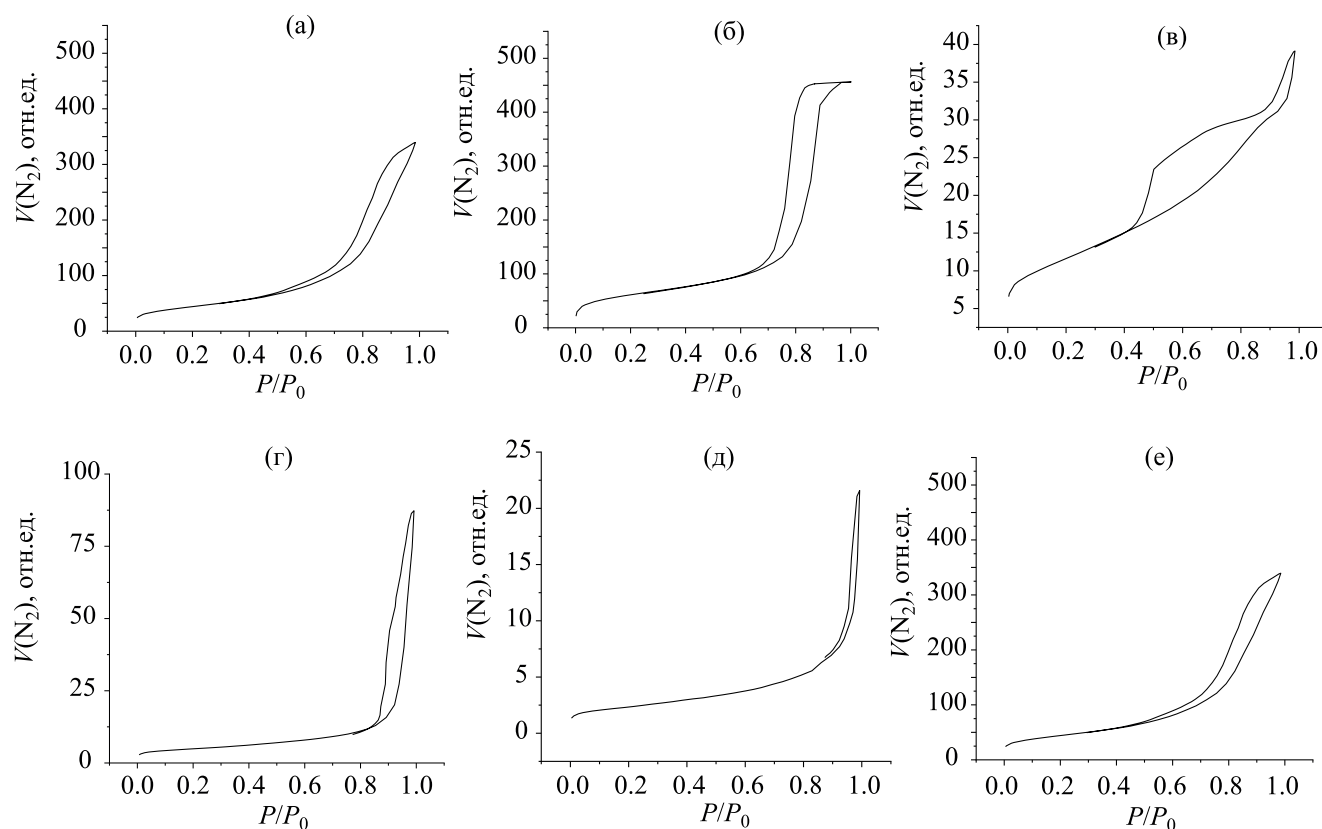


Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции N_2 на: (а) Al_2O_3 ; (б) SiO_2 ; (в) С; (г) ZrO_2 ; (д) TiO_2 ; (е) Au/Al_2O_3 .

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: $S_i = 0.5 \cdot n_i \cdot [(C_2H_5OH)_{исх} - (C_2H_5OH)_{кон}]^{-1}$, где I – число атомов С в молекуле i -го компонента, шт.; n_i – количество i -го компонента, моль; $[(C_2H_5OH)_{исх} - (C_2H_5OH)_{кон}]$ – количество вступившего в реакцию спирта, моль. Активность катализаторов рассчитывали по формуле: $A = \nu(C_4H_9OH) \times \tau^{-1} \cdot m^{-1}$, где $\nu(C_4H_9OH)$ – количество бутанола образованного в ходе реакции, моль; τ – время реакции, ч; m – масса навески катализатора, грамм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстульные характеристики носителей

Из паспорта спецификации носителей следует, что TiO_2 имеет кристаллическую структуру анатаза; ZrO_2 представлен стабильной моноклинной модификацией; SiO_2 является рентгеноаморфным материалом. Фазовый состав Al_2O_3 и С в паспортных данных не указан, но рентгенофазовый анализ этих носителей был проведен ранее в работах [13, 22]. Из данных [13, 22] следует, что С является рентгеноаморфным материалом, а Al_2O_3 представлен гамма модификацией (карточка JCPDS № 29-0063).

Изотермы адсорбции и десорбции N_2 на исходных носителях приведены на рис. 2а–д). Согласно IUPAC [25] полученные изотермы относятся к изотермам IV типа.

Видно, что все изотермы содержат петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса, что указывает на наличие у исследуемых материалов пористой структуры. Полученные результаты согласуются с известными данными по текстуре оксидных и угле-

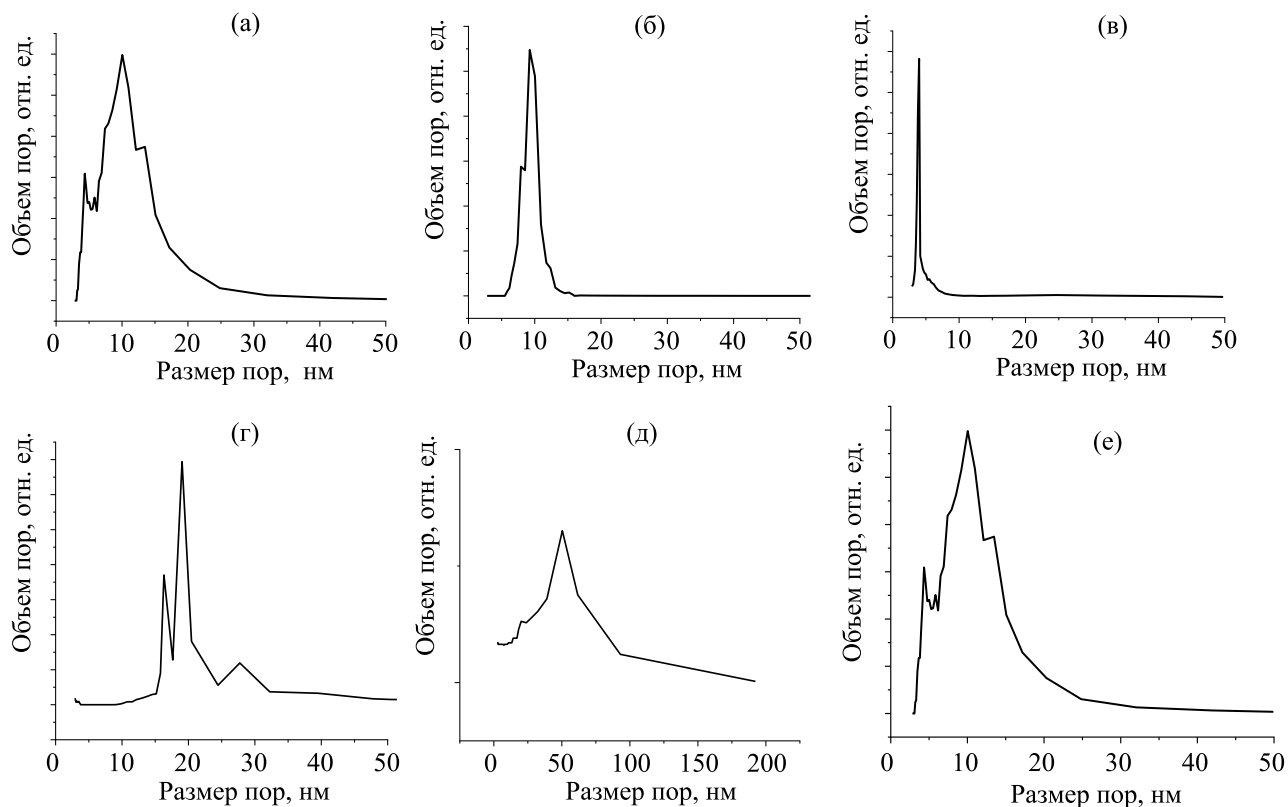


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам в образцах: (а) Al_2O_3 ; (б) SiO_2 ; (в) С; (г) ZrO_2 ; (д) TiO_2 ; (е) $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

родных сорбентов [25]. По классификации Де Бура [26], форма петли гистерезиса для Al_2O_3 , SiO_2 и С близка к типу А, который характерен для материалов с цилиндрическими порами. Для TiO_2 и ZrO_2 форму петли гистерезиса можно отнести к типу В, который характерен для материалов с щелевидными порами.

Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам (ДКР) приведены на рис. 3а–д. Видно, что SiO_2 и С обладают узким и мономодальным ДКР. Диаметр большей части пор SiO_2 и С равен 9 и 4 нм, соответственно (табл. 1).

Al_2O_3 обладает узким и бимодальным ДКР, при этом большая часть пор имеет диаметр от 3 до 10 нм. ZrO_2 характеризуется широким и полимодальным ДКР с максимумами в области 16, 19 и 27 нм. TiO_2 характеризуется широким ДКР с максимумом в области 50 нм. Рассчитанные из экспериментальных данных величины общего объема пор (V_s) и объема микропор (V_m) носителей также приведены в табл. 1. Видно, что микропоры в образцах практически отсутствуют, следовательно, их вкладом в пористую структуру можно пренебречь. Анализ диаметра пор носителей позволяет сделать

Таблица 1. Структурные параметры носителей^а

Образец	D , нм	V_s , см ³ /г	V_m , см ³ /г	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	[AS], мкмоль/г
Al_2O_3	3, 10	0.525	0.001	156	230
SiO_2	9	0.706	0.018	212	20
С	4	0.061	0	41	0
ZrO_2	16, 19, 27	0.135	0.001	18	65
TiO_2	50	0.033	0	8	178

^а D – основной размер пор, V_s – суммарный объем пор по азоту, V_m – объем микропор (t-метод), $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ, [AS] – относительная кислотность по NH_3

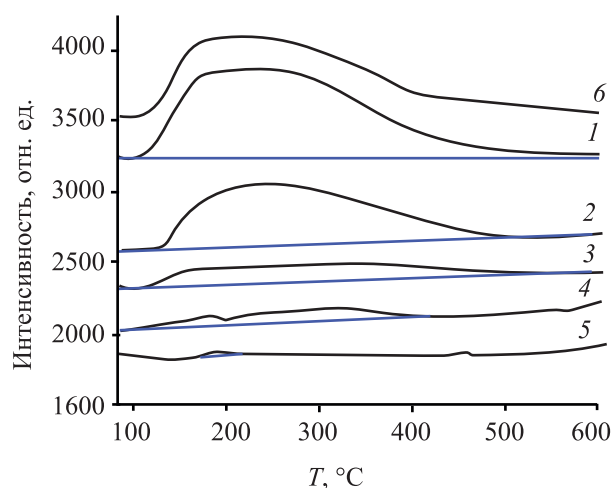


Рис. 4. Профили ТПД- NH_3 : (1) Al_2O_3 ; (2) TiO_2 ; (3) ZrO_2 ; (4) SiO_2 ; (5) C; (6) – $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

вывод о том, что носители содержат в основном мезопоры размером от 2 до 50 нм. Размер основной фракции пор увеличивается слева-направо в ряду: C, $\text{SiO}_2 \approx \text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , TiO_2 (см. табл. 1).

Из рассчитанных по изотермам адсорбции удельных поверхностей носителей $S_{\text{ВЕТ}}$ (табл. 1) видно, что величина $S_{\text{ВЕТ}}$ составляет 8–212 $\text{м}^2/\text{г}$ и увеличивается слева-направо в ряду: TiO_2 , ZrO_2 , C, Al_2O_3 , SiO_2 . Полученная зависимость согласуется с известными данными по текстуре оксидных и углеродных носителей [27, 28].

Профили ТПД- NH_3 для носителей приведены на рис. 4а–д. Видно, что C не проявляет активности в сорбции/десорбции аммиака, что обусловлено отсутствием на его поверхности кислотных центров. Профили оксидных носителей содержат широкий пик в области 100–450°C, который появляется за счет десорбции аммиака со слабых и средних кислотных центров Бренстеда и Льюиса,

входящих в поверхностные структуры $\text{M}^{n+}\text{-O}^{2-}$ [3–5, 12, 29]. Рассчитанные из профилей ТПД- NH_3 значения кислотности [AS] см. в табл. 1. Видно, что параметр [AS] составляет от 20 до 230 $\text{мкмоль}/\text{г}$ и увеличивается слева-направо в ряду: SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 . Полученная зависимость согласуется с известными данными по кислотности оксидных носителей различной природы [30, 31].

Структура образцов Au/носитель

Пропитка носителей водным раствором прекурсора золота с последующим прокаливанием приводит к формированию образцов Au/носитель. В виду низкой концентрации модификатора ($\text{Au} = 0.5$ мас. %) пористая структура и кислотность носителя в составе образцов Au/носитель не претерпевают существенных изменений (табл. 1–2, рис. 2–4). Ряды изменения величин $S_{\text{ВЕТ}}$ и [AS] образцов Au/носитель соответствуют таковым для носителей.

Изображение внешней поверхности гранул образцов Au/носитель приведено на микрофотографиях СЭМ (рис. 5а–д). Видно, что поверхность $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ не содержит визуально различимых фаз золота. Отсутствие крупных частиц золота в $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ можно объяснить высокой удельной поверхностью Al_2O_3 в сочетании с относительно малым размером пор (табл. 1). Эти особенности текстуры препятствуют агрегации частиц на стадии их формирования. Возможно и другое объяснение. Препятствовать агрегации частиц металлов, может частичное растворение оксида алюминия в ходе пропитки солянокислым раствором прекурсора ($\text{HAuCl}_4^*\text{aq}$) с образованием аморфного Al_2O_3 в порах после прокаливании предшественника катализатора. Предполагается, что в этом случае аморфный оксид алюминия сильно взаимодействует с

Таблица 2. Структурные параметры Au/носитель^а

Образец	[Au], мас. %	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	[AS], $\text{мкмоль}/\text{г}$	$D_{\text{ср}}$, нм	[Au*], %	Au $4f_{7/2}$, эВ
$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.5	154	238	5	25	84.0
Au/SiO_2	0.5	215	18	10	3	83.9
Au/C	0.5	37	0	30	1	83.9
Au/ZrO_2	0.5	16	64	100	0.6	83.9
Au/TiO_2	0.5	8	183	120	0.5	83.9

^а [Au] – содержание золота, $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ, [AS] – относительная кислотность по NH_3 ; $D_{\text{ср}}$ – средний размер частиц Au; [Au*] – относительное содержание активных частиц размером 2–4 нм; Au $4f_{7/2}$ – энергия связывания электронов Au $4f_{7/2}$.

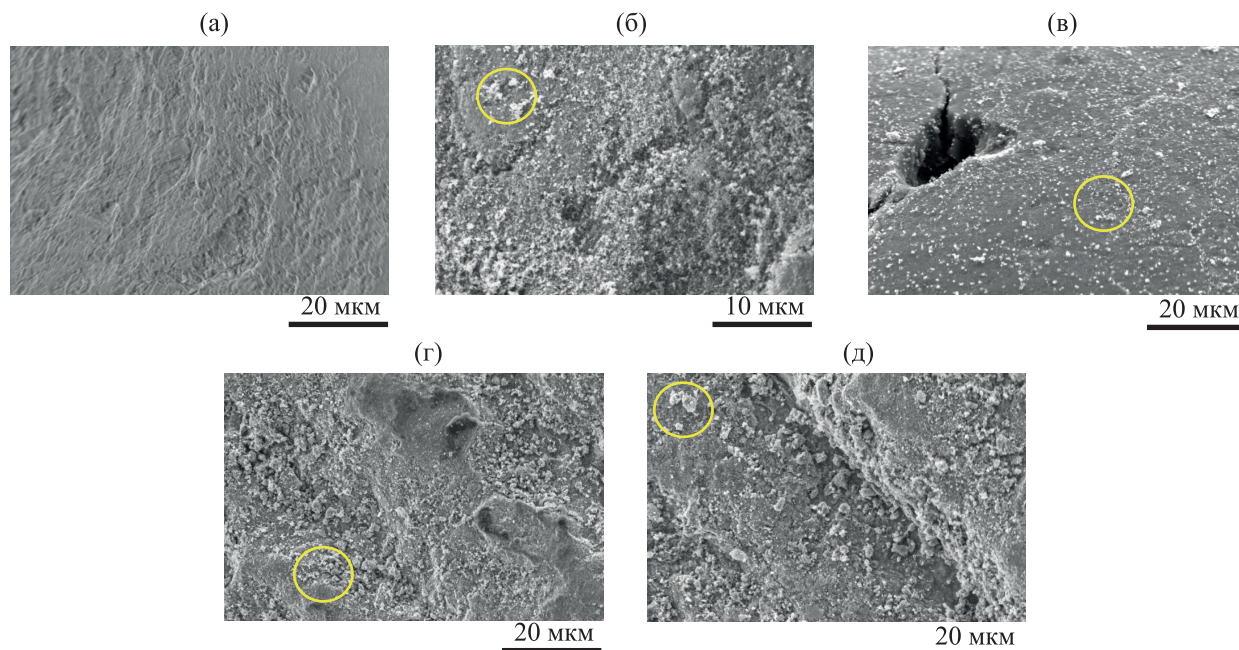


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ образцов Au/носитель: (а) Au/Al₂O₃; (б) Au/SiO₂; (в) Au/C; (г) Au/ZrO₂; (д) Au/TiO₂. Скопления ультрадисперсных частиц золота отмечены кругами.

нанесенными частицами металлов и препятствует их спеканию [32].

Внешняя поверхность гранул образцов Au/ZrO₂, Au/TiO₂ и Au/C содержит ультрадисперсные частицы Au. Наличие крупных частиц Au в составе катализаторов на основе ZrO₂ и TiO₂ можно объяснить относительно низкой удельной поверхностью носителей (табл. 1), которая, в сочетании с большим размером пор, приводит к быстрому спеканию малых кластеров золота, образующихся на стадии прокаливания предшественника Au/носитель. Наличие крупных частиц в образце Au/C явление известное. В работе [14] сообщалось, что в отличие от оксидных носителей, углеродные сорбенты не содержат катионов переходных металлов, которые могли бы взаимодействовать с нанесенной фазой прекурсора, и таким образом препятствовать спеканию малых кластеров Au на стадии прокаливания предшественника катализатора. Интересно отметить, что Au/SiO₂, полученный пропиткой силикагеля с относительно высокой поверхностью, содержит крупные частицы золота, в то время как пропитка его ближайшего аналога (Al₂O₃) не приводит к формированию крупных частиц золота (рис. 5а, б). Этот результат согласуется с данными

работы [14] и объясняется слабым взаимодействием частиц золота с поверхностью SiO₂.

В отличие от метода СЭМ, по методу ПЭМ исследования осуществляются при большей кратности увеличения, что позволяет проводить анализ размера нанесенных частиц как в нано-, так и ультрадисперсном диапазоне. Типичные микрофотографии ПЭМ образцов Au/носитель приведены на рис. 6а–д. Видно, что поверхность образцов содержит темные частицы Au, контрастирующие с серым фоном носителя. Гистограммы распределения частиц Au по размерам приведены на рис. 7а–д. Рассчитанный из серии микрофотографий ПЭМ средний размер частиц Au приведен в табл. 2. Видно, что средний размер изменяется в ряду: Au/TiO₂ (120 нм) > Au/ZrO₂ (100 нм) > Au/C (30 нм) > Au/SiO₂ (10 нм) Au/Al₂O₃ (5 нм). В целом данные ПЭМ настоящего исследования хорошо согласуются с обсужденными ранее данными СЭМ.

Известно, что высокая активность Au-содержащих композитов во многом определяется наличием в составе образцов атомов золота с низким координационным числом – Au⁰(КН) [14, 33]. Наиболее активные атомы Au⁰(КН) расположены на углах и ребрах частиц золота и доля таких атомов на

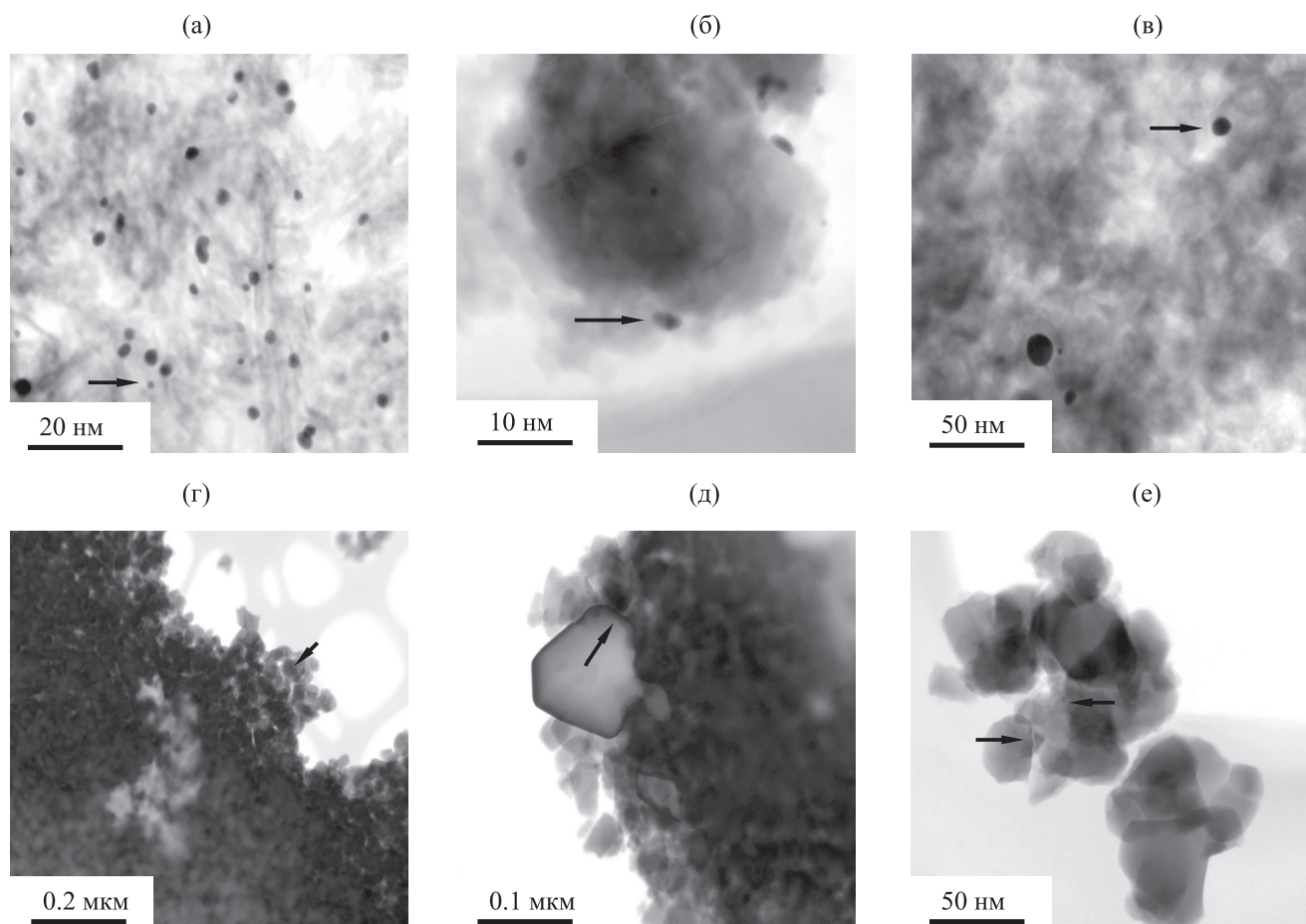


Рис. 6. Микрофотографии ПЭМ образцов Au/носитель: (а) Au/Al₂O₃; (б) Au/SiO₂; (в) Au/C; (г) Au/ZrO₂; (д) и (е) Au/TiO₂. Индивидуальные частицы Au отмечены стрелками.

поверхности частиц зависит от размера. Так, при 15 нм относительное содержание Au⁰(КН) в частицах золота составляет 4%, а при размерах 2–4 нм содержание Au⁰(КН) возрастает до 40–60% [33]. Из приведенных выше данных следует, что основной вклад в активность нанесенных фаз Au должна вносить фракция частиц Au размером 2–4 нм. Стоит отметить, что частицы размером 2–4 нм содержат не только высокую плотность атомов с низким координационным числом. Их электронная структура занимает промежуточное положение между структурой массивного металла и дискретными уровнями отдельных атомов. Такая специфика электронного строения приводится в качестве объяснений высокой активности 2–4 нм частиц в различных размерно-чувствительных реакциях [14].

Содержание фракции частиц размером 2–4 нм [Au*] было рассчитано из гистограмм распределе-

ния частиц по размерам (рис. 7). Значения [Au*] для систем Au/носитель приведены в табл. 2. Видно, что параметр [Au*] изменяется антибатно среднему размеру частиц в ряду: Au/TiO₂ (0.5%) < Au/ZrO₂ (0.6%) < Au/C (1%) < Au/SiO₂ (3%) < Au/Al₂O₃ (25%).

Химическое состояние нанесенных частиц золота было изучено методом РФЭС. Спектры Au 4f золото-содержащих образцов приведены на рис. 8. Спектры содержат дублет пиков Au 4f_{7/2} и Au 4f_{5/2} с энергиями связывания электронов равными 83.9±0.1 и 88.7±0.1 эВ (табл. 2). Полученные значения энергий связывания фотоэлектронов Au 4f являются типичными для металлического золота [14, 17–20]. Таким образом, в отличие от размера фаз Au, основное химическое состояние Au в катализаторах не зависит от типа используемого носителя и определяется свойствами прекурсора

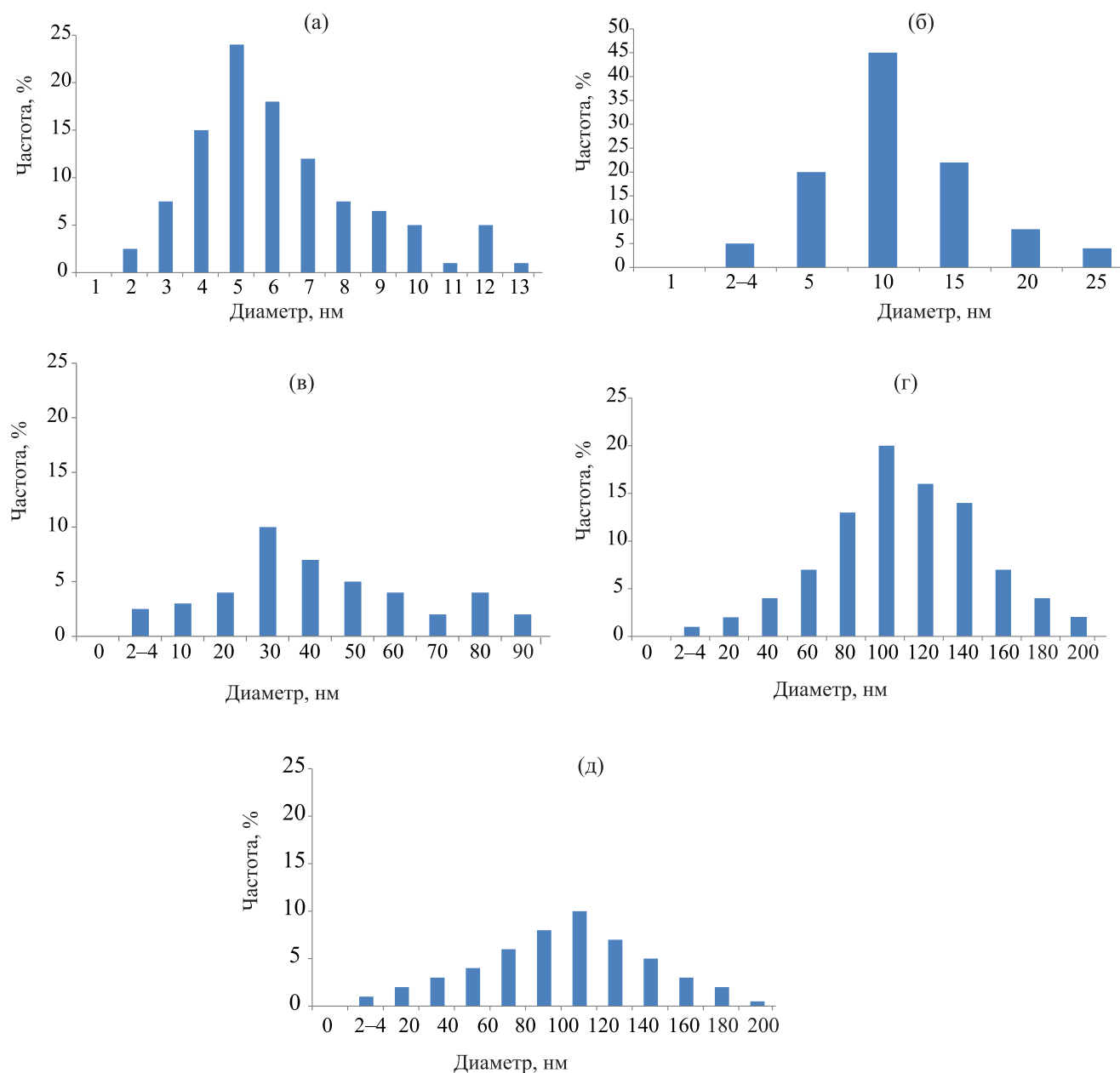


Рис. 7. Гистограммы распределения частиц золота по размерам в образцах Au/носитель: (а) Au/Al₂O₃; (б) Au/SiO₂; (в) Au/C; (г) Au/ZrO₂; (д) Au/TiO₂.

(HAuCl₄), который при прокаливании предшественника катализатора до 350°C полностью разлагается по формуле: $2\text{HAuCl}_4 \rightarrow 2\text{Au}^0 + 2\text{HCl} \uparrow + 3\text{Cl}_2 \uparrow$.

Эффективность носителей в конверсии этанола в бутанол

Известно, что оксиды могут проявлять активность в конверсии этанола [3–10], поэтому перед тестированием Au/Al₂O₃, Au/TiO₂, Au/ZrO₂ и

Au/SiO₂ было необходимо изучить специфику превращения этанола в присутствии чистых носителей. В работах [13, 21] было установлено, что оптимальная температура для конверсии этанола в бутанол в присутствии различных оксидных и нанесенных катализаторов равна 275°C, поэтому анализ активности носителей проводили при той же температуре.

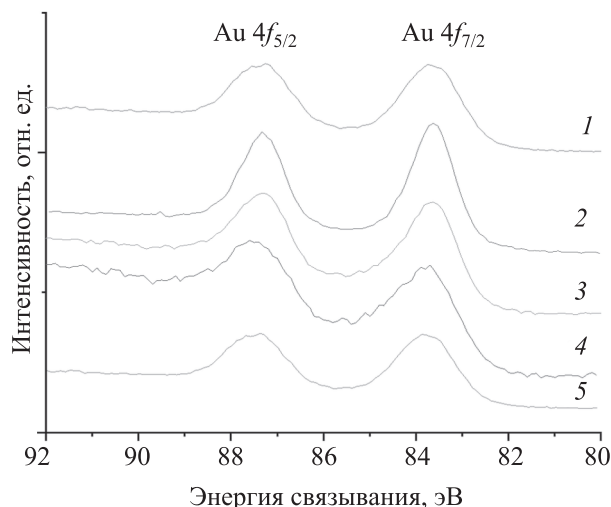


Рис. 8. РФЭ-спектры Au 4f в образцах Au/носитель: (1) Au/Al₂O₃; (2) Au/SiO₂; (3) Au/C; (4) Au/ZrO₂; (5) Au/TiO₂.

В стандартном тесте (275°C, 5 ч) конверсия этанола на оксидах Al, Ti, Zr и Si составляет 0.1–5.3%, а селективность по бутанолу равна 0.04–0.5% (табл. 3). Основным продуктом реакции является этоксиэтан. Это вещество образуется в ходе дегидратации спирта на кислых центрах оксидов [34]. Селективность по этоксиэтану составляет 94–98%. Помимо этоксиэтана и бутанола в смеси присутствуют следовые количества бутанола, этоксибутана и этилена, а так же углеводородов C₄₊ различного строения. Интермедиатов конверсии этанола в бутанол по механизму (II) таких, как этаналь, бу-

Таблица 3. Каталитическая эффективность образцов в стандартном тесте (275°C, 5 ч)^a

Образец	α_{EtOH} , %	S_{BuOH} , %	$A_{\text{BuOH}} \times 10^4$, моль·ч ⁻¹ ·г ⁻¹
Al ₂ O ₃	5.3	0.5	0.046
TiO ₂	2	0.2	0.007
ZrO ₂	0.6	0.1	0.001
SiO ₂	0.1	0.04	< 0.001
C	0	0	0
Au/Al ₂ O ₃	18	78	24.36
Au/TiO ₂	16	2	0.56
Au/ZrO ₂	14	1.5	0.36
Au/SiO ₂	16	0.4	0.11
Au/C	0.7 ^b	0	0

^a α_{EtOH} – конверсия этанола, S_{BuOH} – селективность по бутанолу,

A_{BuOH} – активность образца в синтезе бутанола.

^b Основной продукт – этаналь.

таналь и 2-бутен-1-ол не обнаружено. Полученный результат согласуется с данными работ Gabriëls и др [3], Yang и др [6], Ndou и др [7]. Авторы работ сообщали, что для высокой активности оксидных катализаторов необходимы температуры 420–450°C. При этом катализ конверсии этанола в бутанол на оксидах протекает по механизму (I).

Активность носителей в целевом процессе (A) также приведена в табл. 3. Видно, что значение A составляет $(0.001–0.046) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹ и изменяется в ряду: Al₂O₃ >> TiO₂ > ZrO₂ > SiO₂. Углеродный носитель в превращениях этанола неактивен. Наблюдаемый ряд активностей хорошо согласуется с тем, что вероятный механизм конверсии этанола на чистых носителях – это механизм (I). Поясним. При прочих равных условиях (температура, количество этанола, масса навески катализатора), скорость образования бутанола по механизму (I) должна быть пропорциональна числу центров Mⁿ⁺–O²⁻ (рис. 1). Так как концентрация центров Mⁿ⁺ пропорциональна параметру кислотности [AS], то при реализации механизма (I) должна наблюдаться прямая зависимость активности носителя от параметра [AS]. Такая зависимость наблюдается: чем больше [AS], тем выше скорость образования бутанола (табл. 1 и 3); а если параметр [AS] равен 0 (углеродный носитель), то бутанол не образуется.

Особенности катализа конверсии этанола в бутанол на носителях можно обобщить следующим образом: (1) вероятный механизм конверсии этанола в бутанол – это механизм (I); (2) углеродный носитель неактивен в конверсии этанола; (3) активность образования бутанола на оксидах равна $(0.001–0.046) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹ и изменяется в ряду Al₂O₃ >> TiO₂ > ZrO₂ > SiO₂.

Эффективность образцов Au/носитель в конверсии этанола в бутанол

В стандартном тесте (275°C, 5 ч) конверсия этанола на образцах Au/Al₂O₃, Au/TiO₂, Au/ZrO₂ и Au/SiO₂ составляет 16–18%; селективность по бутанолу зависит от природы оксида-носителя и варьируется от 0.4 до 78% (табл. 3). Активность образцов Au/оксид в целевом процессе составляет $(0.11–24.3) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹ (табл. 3). Сравнение активностей чистых и модифицированных золотом носителей позволяет сделать вывод о том, что добавки высокодисперсных фаз золота приводят

к резкому росту скорости целевого процесса. Полученный результат согласуется с данными [18]. Quesada и др [18] сообщили, что TiO_2 (P-25) проявляет низкую активность в конверсии этанола в бутанол, а Au/TiO_2 (P-25) проявляет более высокую активность.

Ранее в настоящей работе была отмечена корреляция между активностью оксидного носителя в конверсии этанола по механизму (I) и его кислотностью. Поэтому рост скорости образования бутанола после модификации носителя золотом можно было бы связать с ростом кислотности систем Au/оксид. Однако это не так. Из табл. 1 и 2 видно, что модификация носителя золотом не приводит к увеличению параметра [AS], а значит, скорость образования бутанола по механизму (I) должна быть одинаковой как для носителя, так и для Au-катализатора, сформированного на его основе. В чем же тогда причина роста активности систем Au/оксид по сравнению с оксидными носителями?

В работах [11–13] сообщалось, что на образцах $\text{M}^0/\text{M}_1\text{O}_x$ становится возможной конверсия этанола по механизму (II), отличительной особенностью которого является высокая скорость образования бутанола при 200–300°C. Так при 270°C, конверсия этанола на 0.1%Pd/Al₂O₃ составляет 24%; селективность по бутанолу равна 70% [13]. При 250°C, конверсия этанола на 20%Ni/Al₂O₃ составляет 25%; селективность по бутанолу равна 70% [11]. Следовательно, наблюдаемый рост активности образования бутанола после модификации носителя золотом можно было бы связать с изменением механизма реакции. Для проверки этой гипотезы был проведен хромато-масс-спектрометрический (ГХ-МС) анализ. Состав жидких органических продуктов, полученных в ходе стандартного теста на Au/Al₂O₃, приведен в табл. 4. Видно, что в продуктах присутствуют интермедиаты механизма (II) такие как этаналь, бутаналь и 2-бутен-1-ол. Таким образом, есть основания полагать, что механизм реакции при катализе на системах Au/оксид – это механизм (II) и именно смена механизма приводит к росту скорости конверсии этанола в бутанол.

Активность образцов Au/носитель в целевом процессе изменяется в ряду: Au/Al₂O₃ >> Au/TiO₂ > Au/ZrO₂ > Au/SiO₂ >> Au/C (табл. 3). Полученные результаты можно объяснить особенностями структуры катализаторов и механизмом (II).

Таблица 4. Состав органической смеси в стандартном тесте (275°C, 5 ч, Au/Al₂O₃)

Вещество	%
Этаналь	0.02
Бутаналь	0.10
2-Бутен-1-ол	0.02
Этанол	81.49
Бутанол	11.58
Этоксигэтан	1.33
Этен	0.10
Бутан	0.46
1-Бутен	0.40
Бутан-2-он	0.16
Этилацетат	0.22
Гексан-1-ол	1.50
Гексан	0.30
Этоксигбутан	0.12
2-Этилбутан-1-ол	0.45
Этоксиггексан	0.50
2-Этилгексан-1-ол	0.07
Прочие углеводороды	1.18

Из рис. 1 видно, что механизм (II) состоит из цепочки реакций: дегидрирование; конденсация; дегидратация и гидрирование. Для катализа стадий конденсации этанола и дегидратации альдоля необходимы кислотно-основные центры $\text{M}^{n+}-\text{O}^{2-}$ [3, 4]. В системе Au/C такие центры отсутствуют, поэтому на качественном уровне можно сделать предположение, что целевой процесс на образце Au/C идти не должен. Действительно, Au/C ускоряет только первую стадию дегидрирования этанола в этаналь (табл. 3). В отличие от Au/C, системы Au/оксид обладают центрами $\text{M}^{n+}-\text{O}^{2-}$ и, следовательно, могут принимать участие как в катализе конденсации этанола, так и дегидратации альдоля. Следовательно, на этих стадиях нет препятствий для конверсии этанола в бутанол. Поэтому наблюдаемая активность Au/оксид больше нуля (табл. 3).

Если рассматривать скорости конденсации этанола и дегидратации альдоля, то они определяются концентрацией центров $\text{M}^{n+}-\text{O}^{2-}$. Так как концентрация центров M^{n+} пропорциональна [AS], то должна наблюдаться корреляция активность образца Au/оксид – величина [AS]. И действительно такая корреляция наблюдается. Для наиболее кислого образца (Au/Al₂O₃) активность образования бутанола высокая, для образцов со средней кислотностью (Au/TiO₂ и Au/ZrO₂) активность уже

меньше, а для наименее кислого образца (Au/SiO₂) активность самая маленькая (табл. 2 и 3).

Из рис. 1 видно, что помимо стадий конденсации и дегидратации в механизме (II) присутствуют стадии дегидрирования и гидрирования. Для высокой скорости дегидрирования и гидрирования необходимы активные центры металлов, например атомы на поверхности Pd, Ni, Pt [3, 4]. В случае золотых катализаторов центрами гидрирования-дегидрирования являются координационно-ненасыщенные атомы Au⁰(КН), расположенные на поверхности фаз золота [14]. Так, Fang и др. сообщали, что атомы Au⁰(КН) активны в дегидрировании фенолметанола при 100°C [16, 35], и этанола при 200°C [36]. Следовательно, есть основания полагать, что атомы Au⁰(КН) в образцах настоящей работы могут обеспечить высокую скорость дегидрирования этанола при температуре стандартного теста (275°C). Так же в работах [15, 33, 37] показано, что атомы Au⁰(КН) проявляют высокую активность в гидрировании α,β-ненасыщенных альдегидов, алкенов и алкинов при 100–300°C. Следовательно, есть основания полагать, что атомы Au⁰(КН), в свою очередь в образцах настоящей работы могут обеспечить высокую скорость гидрирования интермедиатов целевого процесса при температуре стандартного теста (275°C).

Скорости дегидрирования этанола и гидрирования интермедиатов целевого процесса определяются концентрацией центров Au⁰(КН) в катализаторе. Так как концентрация Au⁰(КН) определяется содержанием в катализаторе фракции частиц размером 2–4 нм [Au*], то должна наблюдаться корреляция активность образца – величина параметра [Au*]. Такая корреляция наблюдается (табл. 2 и 3). Для наиболее активного образца Au/Al₂O₃ параметр [Au*] равен 25% и активность Au/Al₂O₃ в образовании бутанола равна 24.36×10^{-4} моль·ч⁻¹·г⁻¹. Для остальных образцов Au/оксид параметр [Au*] составляет 0.5–3% и поэтому их активность в образовании бутанола на порядок ниже (0.56×10^{-4} моль·ч⁻¹·г⁻¹).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование промышленных носителей (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO и С) позволяет получать Au-катализаторы с фазой дисперсного металличе-

ского золота. Средний размер частиц золота определяется текстурой носителя и изменяется в ряду: Au/TiO₂ (120 нм) > Au/ZrO₂ (100 нм) > Au/С (30 нм) > Au/SiO₂ (10 нм) > Au/Al₂O₃ (5 нм). Содержание в Au-катализаторах высокоактивных частиц золота размером 2–4 нм определяется типом используемого носителя и изменяется в ряду: Au/TiO₂ < Au/ZrO₂ < Au/С < Au/SiO₂ << Au/Al₂O₃. Кислотность Au-катализаторов определяется природой носителя и изменяется в ряду: Al₂O₃ > TiO₂ > ZrO₂ > SiO₂ >> Au/С.

Углеродный носитель не проявляет активности в конверсии этанола, что объясняется отсутствием в образце необходимых для катализа активных центров. Оксидные носители содержат центры Mⁿ⁺–O²⁻, что делает возможным протекание целевой реакции по механизму “бимолекулярной конденсации”. При 275°C, активность оксидных носителей низкая: $(0.001–0.046) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹.

Модификация оксидных носителей золотом приводит к формированию новых центров Au⁰(КН)–Mⁿ⁺–O²⁻. В результате становится возможным протекание целевой реакции по механизму “альдольной конденсации” и с более высокой, чем на чистых носителях скоростью. При 275°C, активность систем Au/оксид составляет $(0.11–24.3) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹. Модификация углеродного носителя золотом не приводит к формированию центров Au⁰(КН)–Mⁿ⁺–O²⁻. В результате образец Au/С не проявляет активности в целевом процессе.

Среди Au-катализаторов, наибольшую эффективность в конверсии этанола в бутанол продемонстрировал образец Au/Al₂O₃ (активность образования бутанола 24.3×10^{-4} моль·ч⁻¹·г⁻¹; селективность по бутанолу 78%). Высокая эффективность Au/Al₂O₃ обусловлена наличием высокой плотности необходимых для катализа бифункциональных центров Au⁰(КН)–Alⁿ⁺–O²⁻, сформированных на границе раздела фаз Au размером 2–4 нм и оксидного носителя. На основании проведенной работы, можно сделать вывод о том, что оптимальный носитель для формирования золотых катализаторов конверсии этанола в бутанол – оксид алюминия.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

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.

Либерман Е.Ю. – обсуждение результатов, подготовка текста статьи.

Конькова Т.В. – проведение исследования методом низкотемпературной сорбции N₂.

Эжжеленко Д.И. – проведение исследования методом СЭМ, ЭДА, обсуждение результатов, подготовка иллюстративного материала статьи.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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>

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

Конькова Татьяна Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7151-6317>

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа по развитию технологии превращения этанола в бутанол выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН и частично при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант № 21-53-12006).

Структурные исследования и корреляции (структура–активность нанесенных образцов) выполнены 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. *Abdulrazzaq H.T., Schwartz T.J.* Catalytic conversion of ethanol to commodity and specialty chemicals // *Ethanol, Science and Engineering*. 2019. P. 3–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811458-2.00001-8>
2. *Wu X., Fang G., Tong Y., Jiang D., Liang Z., Leng W., Liu L., Tu P., Wang H., Ni J., Liet X.* Catalytic upgrading of ethanol to *n*-butanol: Progress in catalyst development // *ChemSusChem*. 2018. V. 11. P. 71–85. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701590>
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 // *Catalysis Science & Technology*. 2015. V. 5. P. 3876–3902. <https://doi.org/10.1039/C5CY00359H>
4. *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>
5. *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>
6. *Yang C., Meng Z.Y.* Bimolecular condensation of ethanol to 1-butanol catalyzed by alkali cation zeolites // *J. of Catalysis*. 1993. V. 142. P. 37–44. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1187>
7. *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)
8. *Carvalho D.L., de Aveliz R.R., Rodrigues M.T., Borges L.E.P., Appel L.G.* Mg and Al mixed oxides and the synthesis of *n*-butanol from ethanol // *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 415–416. P. 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.009>
9. *Cosimo J.I. Di, Díez V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguía C.R.* Structure and Surface and Catalytic Properties

- of Mg–Al Basic Oxides // *J. of Catalysis*. 1998. V. 178. № 2. P. 499–510. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2161>
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. Riittonen T., Toukoniitty E., Madnani D.K., Leino A.-R., Kordas K., Szabo M., Sapi A., Arve K., Wärnå J., Mikkola J.-P. One-pot liquid-phase catalytic conversion of ethanol to 1-butanol over aluminium oxide — the effect of the active metal on the selectivity // *Catalysts*. 2012. V. 2. P. 68–84. <https://doi.org/10.3390/catal2010068>
 12. 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>
 13. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Shilina M.I. PdCu nanoalloy supported on alumina: A stable and selective catalyst for the conversion of bioethanol to linear α -alcohols // *Catalysis Today*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.061>
 14. Takei T., Akita T., Nakamura I., Fujitani T., Okumura M., Okazaki K., Huang J., Ishida T., Haruta M. Heterogeneous Catalysis by Gold // *Advances in Catalysis*. 2012. V. 55. P. 1–126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385516-9.00001-6>
 15. McEwan L., Julius M., Roberts S., Fletcher J.C.Q. A review of the use of gold catalysts in selective hydrogenation reactions // *Gold Bulletin*. 2010. V. 43. P. 298–306. <https://doi.org/10.1007/BF03214999>
 16. Fang W., Chen J., Zhang Q., Deng W., Wang Y. Hydrotalcite-supported gold catalyst for the oxidant-free dehydrogenation of benzyl alcohol: studies on support and gold size effects // *Chemistry A European J.* 2011. V. 17. P. 1247–1256. <https://doi.org/10.1002/chem.201002469>
 17. Morales M.V., Asedegbega-Nieto E., Castillejos-López E., Bachiller-Baezab B., Guerrero-Ruiz A. Difference in the deactivation of Au catalysts during ethanol transformation when supported on ZnO and on TiO₂ // *RSC Advances*. 2018. V. 8. P. 7473–7485. <https://doi.org/10.1039/C8RA00314A>
 18. Quesada J., Arreola-Sánchez R., Faba L., Díaz E., Rentería-Tapia V. M., Ordóñez S. Effect of Au nanoparticles on the activity of TiO₂ for ethanol upgrading reactions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 551. P. 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.004>
 19. Chistyakov A.V., Zharova P.A., Nikolaev S.A., Tsodikov M.V. Direct Au–Ni/Al₂O₃ catalysed cross-condensation of ethanol with isopropanol into pentanol-2 // *Catalysis Today*. 2017. V. 279. P. 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.016>
 20. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova 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>
 21. Chistyakov A.V., Nikolaev S.A., Zharova P.A., Tsodikov M.V., Manenti F. Linear α -alcohols production from supercritical ethanol over Cu/Al₂O₃ catalyst // *Energy*. 2019. V. 166. P. 569–576. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.071>
 22. Taran O.P., Descorme C., Polyanskaya E.M., Ayushev A.B., Besson M., Parmon V.N. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solutions. III: Wet air oxidation of phenol over oxidized carbon and Rr/C catalysts // *Catalysis in Industry*. 2013. V. 5. P. 164–174. <https://doi.org/10.1134/S2070050413020104>
 23. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Krotova I.N., Shilina M.I., Chistyakov A.V., Kriventsov V.V. The effect of metal deposition order on the synergistic activity of Au–Cu and Au–Ce metal oxide catalysts for CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 168–169. P. 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.030>
 24. Наумкин А.В., Васильков А.Ю., Волков И.О., Смирнов В.В., Николаев С.А. Фотоэлектронные спектры и строение композитов, полученных иммобилизацией наночастиц Au, Ni и Au+Ni из коллоидных растворов в триэтилаmine на SiO₂ // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43. № 4. С. 445–49 [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>
 25. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscow L., Pierotti R.A., Rouquérol 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>
 26. De Boer J.H. The structure and properties of porous materials / Eds. Everett D.H., Stone F.S. London: Butterworths, 1958. 68 p.

27. *Kanda Y., Nakata K., Temma C., Sugioka M., Uemichi Y.* Effects of support on formation of active sites and hydrodesulfurization activity of rhodium phosphide catalyst // *J. of the Japan Petroleum Institute*. 2012. V. 55. P. 108–119. <https://doi.org/10.1627/jpi.55.108>
28. *Liu D., Zhu H., Zhao J., Pan L., Dai P., Gu X., Li L., Liu Y., Zhao X.* Synthesis of mesoporous γ -Al₂O₃ with spongy structure: in-situ conversion of metal-organic frameworks and improved performance as catalyst support in hydrodesulfurization // *Materials*. 2018. V. 11. Article № 1067. <https://doi.org/10.3390/ma11071067>
29. *Hu Z., Li W.-Z., Sun K.-Q., Xu B.-Q.* Effects of support pre-calcination on the NO_x storage and reduction performance of Pt–BaO/Al₂O₃ catalysts // *Catalysis Science and Technology*. 2013. V. 3. P. 2062–2071. <https://doi.org/10.1039/C3CY00228D>
30. *Shamanaev I.V., Deliy I.V., Gerasimov E.Yu., Pakharukova V.P., Kodenev E.G., Aleksandrov P.V., Bukhtiyarova G.A.* Synergetic effect of Ni₂P/SiO₂ and γ -Al₂O₃ physical mixture in hydrodeoxygenation of methyl palmitate // *Catalysts*. 2017. V. 7. Article № 329. <https://doi.org/10.3390/catal7110329>
31. *Qin B., Shen Y., Xu B., Zhu S., Li P., Liu Y.* Mesoporous TiO₂–SiO₂ adsorbent for ultra-deep desulfurization of organic-S at room temperature and atmospheric pressure // *RSC Advances*. 2018. V. 8. P. 7579–7587. <https://doi.org/10.1039/C8RA00112J>
32. *Слентерев А.А., Иост К.Н., Темерев В.Л., Талзи В.П., Леонтьева Н.Н., Цырульников П.Г.* Модифицирование дефектной структуры алюмооксидного носителя кислотной обработкой // *Омский научный вестник*. 2013. Т. 117. С. 55–58.
33. *Nikolaev S.A., Smirnov V.V.* Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites // *Catalysis Today*. 2009. V. 147S. P. S336–S341. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.032>
34. *Lee J., Szanyi J., Kwak J.H.* Ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: Effects of partial pressure and temperature // *Molecular Catalysis*. 2017. V. 434. P. 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.013>
35. *Fang W., Zhang Q., Chen J., Deng W., Wang Y.* Gold nanoparticles on hydrotalcites as efficient catalysts for oxidant-free dehydrogenation of alcohols // *Chemical Communications*. 2010. V. 46. P. 1547–1549. <https://doi.org/10.1039/B923047E>
36. *Wang C., Garbarino G., Allard L.F., Wilson F., Busca G., Flytzani-Stephanopoulos M.* Low-temperature dehydrogenation of ethanol on atomically dispersed gold supported on ZnZrO_x // *ACS Catalysis*. 2016. V. 6. P. 210–218. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01593>
37. *Bus E., Prins R., van Bokhoven J.A.* Origin of the cluster-size effect in the hydrogenation of cinnamaldehyde over supported Au catalysts // *Catalysis Communications*. 2007. V. 8. P. 1397–1402. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.11.040>