



Fundusze  
Europejskie  
Wiedza Edukacja Rozwój



UNIWERSYTET  
IM. ADAMA MICKIEWICZA  
W POZNANIU

Unia Europejska  
Europejski Fundusz Społeczny



ChemInter - wysokiej jakości międzynarodowy i interdyscyplinarny program studiów doktoranckich  
realizowany na Wydziale Chemiczno-Metaliowym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Nr projektu POWR.03.02.00-00-I026/16

## Praca doktorska

*Badanie wpływu ceru na właściwości powierzchniowe i aktywność katalityczną modyfikowanych wybranymi metalami (Ca, Nb, Pd, Cu, Ru) mezoporowatych pianek krzemionkowych*

*Influence of cerium on surface properties and catalytic activity on metal-modified (Ca, Nb, Pd, Cu, Ru) mesoporous silica foams*

Część A. Komentarz do publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

Autor: mgr Kalina Grzelak

Promotor: Prof. UAM dr hab. Maciej Trejda

Zakład Katalizy Heterogenicznej,

Wydział Chemiczny, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu



UNIWERSYTET  
IM. ADAMA MICKIEWICZA  
W POZNANIU

Poznań 2022



## **Podziękowania**

Dziękuję Programowi Studiów Doktoranckich ChemInter (*nr projektu POWR.03.02.00-00-I026/16 dofinansowany w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój osi priorytetowej III. Szkolnictwo Wyższe dla gospodarki i rozwoju działania: 3.2 Studia doktoranckie; Narodowe Centrum Badań i Rozwoju*) za dofinansowanie wyjazdów zagranicznych, uczestnictwa w konferencjach naukowych, materiałów niezbędnych do wykonywania badań oraz za organizację zajęć dydaktycznych.

Dziękuję Narodowemu Centrum Nauki za finansowanie części badań wchodzących w skład rozprawy w ramach grantów nr 2019/35/N/ST5/01101 oraz 2018/29/B/ST5/00137.

Ogromne podziękowania składam promotorowi Prof. Maciejowi Trejdzie za wsparcie merytoryczne, poświęcony czas, pokłady cierpliwości i pomoc w rozwiązywaniu problemów. Za otwartość, przyjazną i bezstresową atmosferę oraz dbanie o komfort pracy. Dziękuję za inwestowanie we mnie swojego czasu i uśmiech.

Szczególne podziękowania kieruję do Prof. Marii Ziółek, dzięki której rozpoczęłam doktorat. Pani Profesor zaprosiła mnie do swojego Zakładu już w trakcie mojego licencjatu, a później umożliwiła kontynuację badań na etapie doktoratu przez zatrudnienie w ramach swojego grantu. Dziękuję za odnalezienie we mnie potencjału i otwarcie przede mną możliwości badawczych, a przede wszystkim za bycie dla mnie dobrą osobą.

I would like to thank Prof. Anders Riisager for hosting me in his Centre for Catalysis and Sustainable Chemistry at Technical University of Denmark. Thank you for scientific guidance, financial support and great hospitality which made me visit DTU three times during my PhD. I have met many amazing people at DTU who made my time there unforgettable nice memory – thank you Giorgia, Nasrin, Michał, Fernando, Leo, Mario, Niko, Weiting, Wenfong and many others.

Dziękuję Zakładowi Katalizy Heterogenicznej, a przede wszystkim osobom, które go tworzą: Izie, Kasi, Ani, Panu Piotrowi, Asi, Łukaszowi, Asi, Adrianowi i Ardiyan. Praca z Wami była czystą przyjemnością, dziękuję za uprzejmość, rozmowy, bezinteresowną pomoc i zawsze miłą atmosferę pracy. Dodatkowe podziękowania kieruję do Łukasza, który zapraszając mnie do udziału w swoim projekcie, wiele mnie nauczył i odsłonił nową dla mnie odnogę katalizy.

Dziękuję moim najbliższym, którzy mimo, że niezwiązani naukowo z moją drogą doktorancką, to jednak nieustannie mi w niej towarzyszyli. Dziękuję rodzicom, Jagodzie i Janowi za wsłuchiwanie się w niezrozumiałe dla nich historie, za wsparcie w trudniejszych chwilach i wspólną radość w tych lepszych momentach. Dziękuję przyjaciołom Natalii, Zuzi, Agnieszce, Kasi, Szymonowi, Jankowi, Dorocie, Agnieszce za wiarę we mnie i nieustające pytania o datę obrony – w końcu mogę dać odpowiedź.

Na końcu dziękuję sobie za to, że zdecydowałam się na doktorat, nie poddałam się mimo przeciwności i zrealizowałam swój cel.

## **Spis Treści**

1.	Spis publikacji składających się na rozprawę doktorską.....	7
2.	Streszczenie w języku polskim.....	9
3.	Streszczenie w języku angielskim .....	11
4.	Spis skrótów stosowanych w pracy.....	13
5.	Wstęp.....	15
5.1.	Cer w katalizie .....	15
5.1.1.	Dotowanie CeO <sub>2</sub> innymi metalami .....	17
5.1.2.	Właściwości zasadowe.....	17
5.1.3.	Układy Ce-Cu .....	18
5.1.4.	Układy Ce-Nb .....	19
5.2.	Nośniki dla nanocząstek metali.....	19
5.3.	Pozyskiwanie cennych chemikaliów na drodze katalizy.....	20
5.3.1.	Transestryfikacja .....	20
5.3.2.	Redukcyjna kondensacja acetonu .....	21
5.3.3.	Uwodornienie kwasu lewulinowego do γ-walerolaktonu .....	23
6.	Cel pracy.....	25
7.	Część eksperymentalna.....	27
7.1.	Synteza katalizatorów.....	27
7.2.	Charakterystyka .....	28
7.3.	Aktywność katalityczna.....	29
8.	Otrzymane wyniki i dyskusja.....	31
8.1.	Charakterystyka nośnika MCF .....	31
8.2.	Wpływ modyfikacji metalami na strukturę katalizatorów.....	31
8.3.	Metale na powierzchni katalizatorów .....	32
8.3.1.	Krystaliczne formy metali.....	32
8.3.2.	Stopnie utlenienia metali .....	33
8.3.3.	Oddziaływanie cer-miedź .....	35
8.3.4.	Dyspersja rutenu na katalizatorach cerowych.....	36
8.4.	Właściwości kwasowo-zasadowe.....	36
8.5.	Aktywność katalityczna.....	38

8.5.1.	Transestryfikacji butanolanu etylu metanoolem .....	38
8.5.2.	Reakcja redukcyjnej kondensacji aldolowej acetonu.....	39
8.5.3.	Uwodornienie kwasu lewulinowego.....	43
9.	Wnioski.....	45
10.	Bibliografia.....	47
11.	Wykaz osiągnięć naukowych .....	53
11.1.	Publikacje naukowe .....	53
11.2.	Udział w konferencjach naukowych.....	54
11.3.	Udział w projektach badawczych .....	55

## 1. Spis publikacji składających się na rozprawę doktorską

1. **K. Grzelak**, M. Ziolek, M. Trejda; *The impact of Ce/Nb dopant ratio on basicity of MCF modified with calcium species*, Catalysis Communications 142 (2020) 106045.

Wkład doktorantki w publikację: Synteza katalizatorów, wykonanie pomiaru i opracowanie wyników fizysorpcji azotu, spektrofotometrii UV-Vis, CO<sub>2</sub>-TPD, opracowanie wyników XPS, przeprowadzenie reakcji katalitycznych, interpretacja wyników, przedstawienie graficzne danych, przygotowanie manuskryptu.

Finansowanie: Grant nr 2018/29/B/ST5/00137, Narodowe Centrum Nauki; Projekt nr POWR.03.02.00-00-I026/16, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

2. **K. Grzelak**, R. Pulikkal Thumbayil, S. Kegnæs, M. Trejda, A. Riisager; *Ce and Ca/Nb doped Pd-mesocellular foam catalysts for gas-phase conversion of acetone to methyl isobutyl ketone*, Microporous and Mesoporous Materials 322 (2021) 111169.

Wkład doktorantki w publikację: Synteza katalizatorów, wykonanie pomiaru i opracowanie wyników CO<sub>2</sub>-TPD, opracowanie wyników XPS, przeprowadzenie reakcji katalitycznych, interpretacja wyników, przedstawienie graficzne danych, przygotowanie manuskryptu.

Finansowanie: Projekt nr POWR.03.02.00-00-I026/16, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

3. **K. Grzelak**, M. Trejda, A. Riisager; *Copper Supported on Ceria Mesocellular Foam Silica as an Effective Catalyst for Reductive Condensation of Acetone to Methyl Isobutyl Ketone*, ChemSusChem 15 (2022) e202102012.

Wkład doktorantki w publikację: Synteza katalizatorów, wykonanie pomiaru i opracowanie wyników CO<sub>2</sub>-TPD, H<sub>2</sub>-TPR, spektroskopii w podczerwieni (FTIR) z zastosowaniem pirydyny lub NO jako cząsteczki sondy, opracowanie wyników XPS, przeprowadzenie reakcji katalitycznych, interpretacja wyników, przedstawienie graficzne danych, przygotowanie manuskryptu.

Finansowanie: Projekt nr POWR.03.02.00-00-I026/16, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

4. **K. Grzelak**, M. Trejda, J. Gurgul; *Impact of cerium oxide on the state and hydrogenation activity of ruthenium species incorporated on mesocellular foam silica*, Materials 15 (2022) 4877.

Wkład doktorantki w publikację: Synteza katalizatorów, wykonanie pomiaru i opracowanie wyników fizysorpcji azotu, przeprowadzenie reakcji katalitycznych, interpretacja wyników, przedstawienie graficzne danych, przygotowanie manuskryptu.

Finansowanie: Grant nr 2019/35/N/ST5/01101, Narodowe Centrum Nauki; Projekt nr POWR.03.02.00-00-I026/16, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju;

## 2. Streszczenie w języku polskim

Wiele procesów przemysłowych opiera się na katalizie homogenicznej. Zastąpienie homogenicznych procesów katalitycznych heterogenicznymi (np. stały katalizator, reagenty w fazie ciekłej) umożliwia ponowne zastosowanie katalizatora, a także niejednokrotnie prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach (np. w niższej temperaturze). W zależności od mechanizmu reakcji katalizator powinien posiadać odpowiednie centra aktywne na powierzchni: zasadowe, kwasowe czy redoks. Często reakcje prowadzące do otrzymania wartościowych chemikaliów są wieloetapowe i wymagają kontaktów posiadających różne rodzaje centrów aktywnych. Z tego względu, kompozycja i skład takiego katalizatora jest kluczowa dla przebiegu całego procesu.

Celem badań zaprezentowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej było zaprojektowanie złożonego, wieloskładnikowego katalizatora cerowego na osnowie krzemionkowych mezoporowatych pianek, który byłby aktywny w katalitycznych procesach otrzymywania wartościowych chemikaliów. Poza cerem wprowadzono do fazy aktywnej: niob, wapń, pallad, miedź i ruten. Katalizatory badano w procesach: transestryfikacji butanolanu etylu z metanolem, redukcyjnej kondensacji acetonu oraz uwodornienia kwasu lewulinowego.

Mezoporowata krzemionka, tj. mezostrukturalne pianki komórkowe (MCF), została zmodyfikowana metalami o różnych kompozycjach i w efekcie otrzymano cztery serie katalizatorów o składzie: i) Ca i Nb i Ce w różnych stosunkach wagowych (praca I), ii) Ce i Pd lub Ca i Nb i Pd (praca II), iii) Ce i Cu lub Ca i Nb i Cu (praca III), iv) różne ilości Ce i stała ilość Ru (praca IV). Modyfikacja nośnika metalami odbywała się z wykorzystaniem metody impregnacji zwilżeniowej.

Porowata struktura MCF została udokumentowana przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej i niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Stopień utlenienia metali zanalizowano technikami XPS i XRD. Właściwości kwasowo-zasadowe zmierzono za pomocą CO<sub>2</sub>-TPD, spektroskopii FTIR połączonej z adsorpcją pirydyny jako cząsteczki sondy. Pomiar H<sub>2</sub>-TPR dał wgląd w oddziaływanie między metalami. Aktywność katalityczna otrzymanych materiałów

została skorelowana z właściwościami fizykochemicznymi. Promujący efekt ceru został udokumentowany dla każdej serii katalizatorów.

W publikacji I, MCF modyfikowano wapniem poprzez impregnację zwilżeniową, który występował na powierzchni materiału głównie w formie CaO. Dodatek niewielkich ilości Ce i Nb wpłynął na aktywność katalityczną w procesie transestryfikacji butanolanu etylu z metanolem. Pośród różnych stosunków wagowych tych metali (1:3, 2:2, 3:1), zawartości inne niż ekwiwalentne sprzyjały otrzymywaniu produktu, tj. butanolanu metylu. Wywnioskowano, że utworzenie mieszanej fazy między niobem i cerem jako efekt oddziaływania między tymi metalami było przyczyną niższej aktywności.

W publikacja II zbadano wpływ ceru na aktywność katalityczną katalizatorów palladowych w reakcji redukcyjnej kondensacji acetonu. MCF modyfikowany Ce porównywano z Ca-Nb-MCF i dwoma innymi materiałami referencyjnymi opisanymi w literaturze. Udokumentowano, że Ce-MCF był najbardziej stabilnym nośnikiem dla nanocząstek Pd. Tlenek ceru promował redukcję Pd i pełnił rolę skutecznego źródła zasadowości niezbędnej do etapu kondensacji acetonu.

Badania przedstawione w pracy III były kontynuacją pracy II i dotyczyły efektu zastąpienia palladu miedzią. Udowodniono, że cer silnie oddziałuje z miedzią, prowadząc do pożądanych właściwości katalitycznych. Zidentyfikowano centra aktywne dla każdego etapu reakcji redukcyjnej kondensacji acetonu: tlenek ceru katalizował etap kondensacji,  $Cu^{2+}$  odpowiadał za odwodnienie, a etap uwodornienia zachodził przy udziale metalicznej miedzi.

W pracy IV badano wpływ ceru na dyspersję rutenu na powierzchni materiału MCF. Przedstawiono korelację między ilością wprowadzonego ceru a wielkością cząstek Ru. Wykazano, iż im więcej Ce tym większa dyspersja Ru. Niemniej jednak wydajność katalityczna materiałów otrzymanych w niskotemperaturowym uwodornianiu kwasu lewulinowego do  $\gamma$ -walerolaktonu była również silnie zależna od parametrów teksturalnych. Na podstawie tych dwóch parametrów wyznaczono optymalną zawartość Ce.

### 3. Streszczenie w języku angielskim

Many common industrial processes are based on the use of homogeneous catalysts. Whenever possible, the replacement of the homogeneous catalysts with heterogeneous ones (e.g. solid materials) opens up the possibility of the catalyst reuse and carrying out the reaction under mild conditions. Depending on the reaction mechanism, the catalysts must have basic, acidic or redox sites on the surface. Very often the relevant chemical transformation is a multistep process which requires a mixture of different active sites. Therefore, the composition of heterogeneous catalyst plays a crucial role in its catalytic performance.

The aim of the research presented in this dissertation was to design multi-component cerium-modified heterogeneous catalysts based on mesocellular foams, active in the catalytic production of valuable chemicals. Besides cerium, the following active components of the catalysts were studied: niobium, calcium, palladium, copper and ruthenium. The investigated processes were: transesterification of ethyl butyrate with methanol, reductive condensation of acetone and hydrogenation of levulinic acid.

Mesostructured silica, i.e. mesocellular foams (MCF) were modified with metals and four series of catalysts with different additional components were prepared: i) Ca and Nb and Ce at different ratios (paper I), ii) Ce and Pd or Ca and Nb and Pd (paper II), iii) Ce and Cu or Ca and Nb and Cu (paper III), iv) various amounts of Ce and Ru (paper IV). The supports were modified with metals via impregnation method.

Porous structure of MCF was documented with the use of scanning electron microscopy and low temperature nitrogen adsorption/desorption. XPS and XRD were used to analyze the oxidation state of metals. Acidic-basic properties were measured by CO<sub>2</sub>-TPD, FTIR spectroscopy combined with pyridine adsorption as probe molecule and test reactions. H<sub>2</sub>-TPR measurements provided the information on the interaction between metals. Finally, the catalytic activities of the materials obtained were tested and the results were correlated with those coming from physicochemical characterization. The promoting effect of cerium has been well documented for each series of catalysts.

In paper I, MCF was impregnated with Ca present mainly in the form of CaO. Addition of small quantities of Ce and Nb was found to affect the catalytic activity in transesterification of ethyl butyrate with methanol and amongst various weight ratios of these metals (1:3, 2:2, 3:1) the non-equivalent loadings favored the production of methyl butyrate. The formation of mixed phase between Nb and Ce as a result of the metals interaction was postulated to be the reason for lower activity.

Paper II gave an insight into the impact of cerium on the catalytic activity of palladium containing catalysts in reductive condensation of acetone. Ce-modified MCF was compared with Ca-Nb-MCF and two other reference materials described in literature reports. It was documented that Ce-MCF was the most stable support for Pd nanoparticles. Ceria promoted reduction of Pd and was recognized as an effective source of basicity necessary for the condensation step.

The study presented in Paper III was a continuation of that reported in paper II and it focused on the effect of palladium replacement with copper. Cerium was proven to strongly interact with copper, leading to outstanding catalytic performance. The active sites for each reaction step of reductive condensation of acetone were identified: cerium oxide catalyzed the condensation step, Cu<sup>2+</sup> was responsible for dehydration and finally, metallic copper provided hydrogenation sites.

The effect of cerium on ruthenium dispersion in MCF was studied in paper IV. The correlation between loading of cerium and Ru particle size was clearly presented. The higher the loading of Ce, the better the Ru dispersion. Nevertheless, the catalytic performance of the materials obtained in the low temperature hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone was also strongly dependent on the textural parameters. Basing on these two parameters the optimal value of Ce loading was determined.

#### 4. Spis skrótów stosowanych w pracy

DIPE	eter diizopropylowy
DMF	2,5-dimetylofuran
FTIR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
GC	chromatografia gazowa
GC-MS	chromatografia gazowa połączona z spektrometrią mas
GVL	$\gamma$ -walerolakton
ICP-OES	atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej
IPA	2-propanol
IUPAC	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej, z ang. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LA	kwas lewulinowy
LAS	centrum kwasowe Lewisa
MAP	mezoporowaty fosforan glinu
MAPN	mezoporowaty tlenoazotek fosforanu glinu, z ang. <i>mesoporous aluminophosphate oxynitride</i>
MCF	mezostrukturalne pianki komórkowe
MCP	3-metylo-2-cyklopentenon
MIBK	keton metylowo-izubotylowy
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa
TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa
TPD	Temperaturowo programowana desorpcaja
TPR	Temperaturowo programowana redukcja
UV-Vis	spektrofotometria w zakresie nadfioletu i światła widzialnego
XPS	spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X
XRD	dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
XRF	spektrometria rentgenofluorescencyjna



## 5. Wstęp

Zdecydowana większość dzisiejszych procesów przemysłowych opiera się na katalizie. Ze względu na wysoką wydajność, a w wielu przypadkach niewielki koszt wybór katalizatora homogenicznego jest faworyzowany. Stwarza to jednak pewne niedogodności, ponieważ użycie na przykład ciekłych stężonych kwasów czy zasad prowadzi do konieczności neutralizacji medium poreakcyjnego, użycia nowej porcji katalizatora przy każdym cyklu jak również naraża instalację i sam reaktor na korozję. Zastosowanie procesu heterogenicznego z definicji eliminuje powyższe ograniczenia, jednak otrzymanie stabilnego stałego kontaktu, mimo rozległych badań w tej tematyce, nadal stanowi wyzwanie. Zaprojektowanie wydajnego katalizatora zależy od wielu czynników. Spośród licznych zmiennych wybór nośnika, fazy aktywnej czy sposobu wprowadzania fazy aktywnej należy uznać za kluczowe.

### 5.1. Cer w katalizie

Ze względu na swoje interesujące właściwości elektronowe i niską cenę w stosunku do metali szlachetnych szczególną uwagę w ostatnich latach w zakresie potencjalnego zastosowania w katalizie heterogenicznej wzbudził cer. Cer jest metalem przejściowym z grupy lantanowców. Jego położenie w układzie okresowym wskazuje, że może osiągać III i IV stopień utlenienia, a w formie tlenkowej będzie występował jako  $\text{CeO}_2$  i  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Często otrzymywany tlenek ceru stanowi mieszaninę dwóch faz  $\text{Ce(III)}$  i  $\text{Ce(IV)}$ . Tlenek ceru(IV) otrzymuje się poprzez kalcynację, tj. wygrzewanie w obecności tlenu jego soli, np. szczawianu, czy wodorotlenku [1].  $\text{CeO}_2$  charakteryzuje się strukturą fluorytu, w którym każdy kation  $\text{Ce}^{4+}$  skoordynowany jest przez 8 anionów tlenu  $\text{O}^{2-}$ , z których każdy skoordynowany jest z 4 kationami  $\text{Ce}^{4+}$  [2]. Stechiometryczny  $\text{CeO}_2$  ma barwę bladożółtą, natomiast jego niestochiometryczna forma z udziałem zredukowanego  $\text{Ce}^{3+}$  przybiera kolor niebieski, fioletowy, a w skrajnych przypadkach nawet czarny [3]. Struktura fluorytu charakteryzuje się występowaniem wakancji tlenowych szczególnie cennych w procesach katalitycznych, które powstają przez redukcję  $\text{Ce}^{4+}$  do  $\text{Ce}^{3+}$ , a tlenek przyjmuje wzór sumaryczny  $\text{CeO}_{2-\delta}$ . Wakancje tlenowe powodują, że ładunek elektronowy lokalnie ulega zmianie, stwarzając możliwość utleniania i redukcji adsorbowanej na powierzchni molekuły. Ta właściwość określana jest jako

pojemność tlenowa (z ang. *oxygen storage capacity*) [3,4]. Dodatkowo tlenek ceru jest bardzo stabilny i zaczyna ulegać redukcji w atmosferze wodoru dopiero powyżej 500 °C [5,6]. Właściwości redoks tlenku ceru sprawiły, że znaleziono zastosowanie jako katalizator w wielu ważnych przemysłowo reakcjach takich jak reforming węglowodorów, konwersja CO czy neutralizacja toksycznych gazów [4].

W katalizie tlenek ceru może służyć jako nośnik, modyfikator powierzchni w formie nanocząstek czy też wchodzić w oddziaływanie z innym składnikiem katalizatora współtworząc mieszane układy tlenkowe.

CeO<sub>2</sub> otrzymywany jest zróżnicowanymi metodami: metodą hydrotermalną, solwotermalną, przy użyciu surfaktantu lub templatu, poprzez strącanie, termiczny rozkład, syntezę sol-żel lub syntezę sonochemiczną czy elektrochemiczną [3].

Tlenek ceru może zostać otrzymany w formie 1-wymiarowej (1D), przyjmując strukturę nanopręcików, nanorurek i nanopałeczek (*nanowires*, *nanorods*, *nanotubes*), uzyskując tym samym zróżnicowane właściwości fizyczne i chemiczne. Dzięki tej cesze substancja ta uzyskała zastosowanie jako materiał produkcyjny dla nanourządzeń. Struktury nanosześcianów (*nanocubes*), nanowielościanów (*nanopolyhedra*), nanopłytek (*nanodisks*), nanowartów (*nanosheets*) stanowią przykład struktur o wymiarze 2D i 3D [3]. Zoptymalizowana preparatyka umożliwia kontrolowaną ekspozycję konkretnej płaszczyzny krystalicznej [7]. Adsorpcja substratu zależy od dostępnej płaszczyzny krystalicznej tlenku ceru, co w konsekwencji determinuje aktywność jak i selektywność w przeprowadzanej reakcji [8–11]. Na przykład udowodniono, że płaszczyzny (001) i (110) dominujące w nanopręcikach tlenku ceru sprzyjały generowaniu wakancji tlenowych w większym stopniu niż płaszczyzny (111) obecne w nanocząstkach tlenku. Tę właściwość skorelowano z wyższą aktywnością tlenku ceru o morfologii nanopręcików w reakcji utleniania CO w związku z etapem abstrakcji tlenu z powierzchni –Ce<sup>IV</sup>–O– [8].

Dla materiałów pełniących rolę nośnika niezwykle ważnym parametrem jest powierzchnia właściwa. Tlenek ceru może przyjmować porową strukturę, jednak częstym, towarzyszącym temu ograniczeniem jest niska stabilność termiczna. Rozwój metody syntezy hydrotermalnej doprowadził do otrzymania stabilnych

mezoporowatych mikrosfer CeO<sub>2</sub> z powierzchnią właściwą ok. 100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, które znalazły zastosowanie jako ogniwa paliwowe [12].

### 5.1.1. Dotowanie CeO<sub>2</sub> innymi metalami

Właściwości tlenku ceru o strukturze typu fluorytu mogą być modyfikowane poprzez dotowanie innym metalem o niższej wartościowości niż Ce<sup>4+</sup> tworząc tzw. stałe układy mieszane (z ang. *solid solutions*). Najpowszechniejszym takim układem jest CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. W przeciwieństwie do Ce<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup> nie ulega redukcji i nie może być akceptorem elektronów w ramach tworzenia wakancji tlenowych. Rozmiar Zr<sup>4+</sup> jest zbliżony i nieznacznie mniejszy od Ce<sup>4+</sup>. W przypadku dotowania CeO<sub>2</sub> przez Zr<sup>4+</sup> energia tworzenia wakancji tlenowych ulega zmniejszeniu [13].

Kiedy wprowadzany metal ma wartościowość III, brakujący ładunek dodatni kompensowany jest przez utworzenie wakancji tlenowej przypadającej na 2 kationy wprowadzanego metalu. Taki układ zyskuje wysoką przewodność jonową niezwykle cenną dla ogniw paliwowych. Dotowanie metalami o wartościowości II jest ograniczone i mimo, że prowadzi do otrzymania jeszcze większej koncentracji wakancji tlenowych w przeliczeniu na kation wprowadzanego metalu, to w perspektywie całej objętości próbki nie są efektywniejsze. Nawet mimo braku modyfikatora tlenek ceru jest w stanie wygenerować powyżej opisane właściwości w ramach własnej struktury i częściowej redukcji Ce<sup>4+</sup> do Ce<sup>3+</sup>, tworząc bufor tlenowy opisany powyżej jako pojemność tlenową. Szczególne zastosowanie tej właściwości zostało wykorzystane w utylizacji toksycznych gazów spalinowych, gdzie CeO<sub>2-δ</sub> dostarcza tlenu dla utlenienia węgla, a w odwrotnym procesie redukuje tlenki azotu NO<sub>x</sub> [2].

Tlenek ceru może być również naniesiony na powierzchnię innego nośnika w formie nanocząstek i wykazywać powyżej opisane właściwości. Dla CeO<sub>2</sub> na mezoporowatych powierzchniach w wyniku modyfikacji innym metalem, obok Ce<sup>4+</sup> i Ce<sup>3+</sup> obserwowano pojawienie się korespondujących par elektronowych, np. Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> [14], Ag<sup>0</sup>/Ag<sup>+</sup> [15], Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> [16].

### 5.1.2. Właściwości zasadowe

Tlenek ceru wykazuje właściwości zasadowe. Martin i Duprez porównali zasadowość tlenków CeO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, przez chemisorpcję CO<sub>2</sub> w

temperaturze pokojowej, otrzymując najwyższą wartość dla CeO<sub>2</sub> [17]. W innej pracy powiązano zasadowość CeO<sub>2</sub> z wakancjami tlenowymi, gdzie dla tlenku ceru domieszkowanego Cu lub La, promującymi generowanie wakancji tlenowych, obserwowano wzrost zasadowości [18]. Dla próbki Mg-CeO<sub>2</sub> zarejestrowano najniższą adsorpcję CO<sub>2</sub>, co powiązano z najniższym stężeniem wakancji dla tego materiału, niższym również dla niemodyfikowanego CeO<sub>2</sub>. Magnez został osadzony na powierzchni CeO<sub>2</sub> a nie włączony do struktury jak w przypadku modyfikacji z udziałem Cu czy La i nie przyczynił się do generowania wakancji tlenowych. Zasadowość CeO<sub>2</sub> została wykorzystana w wielu reakcjach przemiany związków organicznych: kondensacji Knoevenagel'a, dehydratacji i dehydrogenacji alkoholi, hydrogenacji związków aromatycznych, kondensacji aldolowej czy transestryfikacji [19].

### 5.1.3. Układy Ce-Cu

Szczególnie interesujące właściwości katalityczne otrzymuje się w wyniku połączenia ceru z miedzią. Właściwości redoks tlenku ceru w oddziaływaniu z miedzią szczególnie w układach CuO-CeO<sub>2</sub> skutkują wygenerowaniem par Ce<sup>4+</sup> i Ce<sup>3+</sup> oraz Cu<sup>2+</sup> i Cu<sup>+</sup> [20]. Otrzymanie zredukowanej fazy Cu<sup>+</sup> ściśle powiązane jest z wakancjami tlenowymi powstającymi w strukturze tlenku ceru. Postulowano, że Cu<sup>+</sup> przyczynia się do wzrostu konwersji jak i selektywności w reakcji redukcji NO z CO [21] czy redukcji CO [22]. Taka zależność obserwowana była również dla reakcji utlenienia CO, gdzie autorzy zaproponowali Cu<sup>+</sup> jako centrum adsorpcji CO i pośredniego promotora aktywności CuO-CeO<sub>2</sub> [23]. Zwiększoną dyspersję CuO na CeO<sub>2</sub> udokumentowano w szeregu prac [20,22,24–28]. Niektórzy autorzy obserwowali włączenie Cu<sup>2+</sup> do struktury CeO<sub>2</sub> [22,26,29]. Substytucja Ce<sup>4+</sup> – o promieniu jonowym 0.103 nm – mniejszym Cu<sup>2+</sup> – o promieniu 0.072 nm – prowadzi do skurczenia komórki elementarnej CeO<sub>2</sub>. Podstawienie Cu<sup>2+</sup> w miejsce Ce<sup>4+</sup> prowadzi do utworzenia cennych katalitycznie wakancji tlenowych w ich bliskim sąsiedztwie i wygenerowania Ce<sup>3+</sup>, w wyniku czego stochiometria tlenku ceru przyjmuje postać CeO<sub>2-δ</sub>. Im więcej miedzi włączonej jest do struktury tlenku tym mniejsza powierzchnia właściwa [26].

#### **5.1.4. Układy Ce-Nb**

Właściwości katalityczne ceru w połączeniu z niobem zostały przedstawione w [30].  $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  został otrzymany metodą współstrącenową przy zastosowaniu różnych ilości prekursorów metali. Mimo, że nie zidentyfikowano utworzenia fazy mieszanego tlenku, to udokumentowano oddziaływanie między metalami. Tlenek ceru promował dyspersję tlenku niobu, a wzrost zawartości niobu przyczyniał się do ekspozycji tlenku niobu na powierzchni i tym samym do większej liczby centrów kwasowych. Zwiększoną kwasowość wpływała korzystnie na konwersję w reakcji odwodnienia fruktozy.

W innej pracy [31] również otrzymywano tlenki niobowo-cerowe. Autorzy odnotowali wzrost powierzchni właściwej w stosunku do monometalicznych odpowiedników. Ponadto w przypadku równoważnej molowo próbki  $\text{Ce}/\text{Nb}$  obserwowano utworzenie fazy  $\text{NbO}_4$ . Dodatkowo mieszane tlenki cechowały się większymi właściwościami kwasowymi.

Podobny wniosek wysnuto w publikacji [32], gdzie badano właściwości kwasowo-zasadowe krzemionki MCF modyfikowanej cerem i niobem. Udokumentowano oddziaływanie między metalami. Przy impregnacji nośnika najpierw niobem, a w późniejszej kolejności cerem, postulowano wygenerowanie kwasowości przez ekspozycję niobu 4-skoordynowanego jako skutek działania tlenku ceru. W przypadku równoczesnego naniesienie metali obserwowano oddziaływanie między tlenkami Nb i Ce skutkujące większym stężeniem defektów w strukturze  $\text{CeO}_2$  i obniżeniem kwasowości form niobowych.

### **5.2. Nośniki dla nanocząstek metali**

Przy doborze nośnika dla katalizatora heterogenicznego szczególnie wskazany jest wybór porowatej matrycy o rozwiniętej powierzchni właściwej. Takie wymaganie spełniają porowate krzemionki (MCM-41, SBA-15, KIT-6, MCF), zeolity, czy struktury metaloorganiczne (tzw. MOFs, z ang. *metal-organic framework*). Uporządkowana porowata struktura o dużej powierzchni właściwej zapewnia ułatwiony transport reagentów do centrów aktywnych jak i stabilność termiczną i mechaniczną. W przypadku materiałów porowatych szczególnie korzystna jest struktura trójwymiarowa, która dodatkowo zwiększa dyfuzję substratów jak i

uwalnianych produktów [33,34]. Porównano dwuwymiarowy materiał SBA-15 z trójwymiarowym KIT-6 i stwierdzono, że system połączeń porów w strukturze KIT-6 doprowadził do zwiększonego przepływu masy, prowadząc do wzrostu konwersji dużych molekuł kwasów tłuszczywych w reakcji estryfikacji z metanolem [35]. Przykładem krzemionki 3D są mezoporowate pianki MCF (z ang. *mesocellular silica foams*), które w 1999 roku zostały otrzymane w grupie Stucky'ego [36] w ramach zmodyfikowanej syntezy materiału SBA-15 (mezoporowata krzemionka o heksagonalnej uporządkowanej strukturze 2D). Prosty układ sferycznych komór o średnicy ok. 20-40 nm, połączonych ze sobą dużymi oknami w wymiarze ok. 10 nm, ułatwia transport masy wewnątrz katalizatora. Dzięki dużej objętości porów MCF może być modyfikowany znaczącymi ilościami prekursorów metali bez obawy o zablokowanie porów [37]. Dodatkowo stabilność termiczna krzemionki pozwala na kalcynację w wysokich temperaturach, prowadząc do otrzymania pożądanych form tlenkowych wprowadzanych na powierzchnię metali.

### **5.3. Pozyskiwanie cennych chemikaliów na drodze katalizy**

#### **5.3.1. Transestryfikacja**

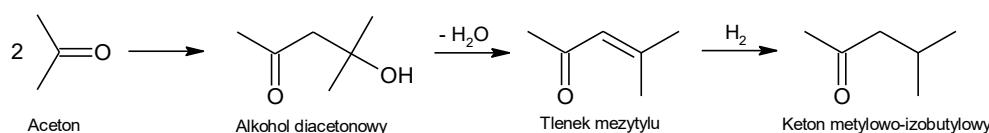
Zwiększone zapotrzebowania na paliwa w ostatnich dekadach spowodowało poszukiwanie zastępczych źródeł energii w stosunku do tej pozyskiwanej z ropy naftowej. Potencjalnym substytutem dla oleju napędowego (tj. diesela) otrzymywany z nafty jest biodiesel, tj. mieszanina estrów monoalkalickich z długim łańcuchem kwasu tłuszczywego. Biodiesel może być otrzymywany z jadalnych i niejadalnych olejów roślinnych (triglicerydy) jak również ich odpadów [38,39]. Wspomniane triglicerydy to estry glicerolu i trzech kwasów tłuszczywych, które w wyniku transestryfikacji z prostym alkoholem, takim jak np. metanol, można przetworzyć na liniowe estry znajdujące zastosowanie jako olej napędowy. Reakcja transestryfikacji zachodzi zazwyczaj przy udziale stężonej zasady. Produktem ubocznym są wolne kwasy tłuszczywe, które w towarzystwie zasady prowadzą do niepożądanej reakcji zmydlania [40,41]. Zastosowanie katalizatora heterogenicznego wyklucza ten problem. Przy użyciu prostych reprezentatywnych molekuł możliwe jest testowanie aktywności przygotowanych katalizatorów w modelowych reakcjach transestryfikacji. W związku z powszechnym użyciem w przemyśle zasad homogenicznych takich jak NaOH czy KOH w ramach

heterogenicznego substytutu wykorzystuje się analogiczne tlenki w stanie stałym, tj. Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO [40]. Układy te jednak nie są stabilne i mają tendencję do przechodzenia do fazy ciekłej reakcji, ponownie prowadząc do reakcji zmydlania. By zapobiec wymywaniu, alkaliczne tlenki dotuje się tlenkami metali przejściowych (np. NiO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> czy ZnO), co skutkuje zwiększeniem stabilności katalizatora, który z powodzeniem może być użyty w kolejnym cyklu [42,43]. Układ CaO-CeO<sub>2</sub> został wykorzystany w reakcji transestryfikacji oleju palmowego z metanolem i wykazano, że dodatek CeO<sub>2</sub> wpłynął na zwiększenie aktywności katalitycznej jak i zapobiegł wymywaniu fazy aktywnej [42]. Ten sam efekt zaobserwowano dla układu mieszanego tlenku ze stronitem CeO<sub>2</sub>-SrO [43], gdzie dodatkowo obserwowano pozytywny efekt domieszkowania cerem na powierzchnię właściwą. Zwiększoną aktywność w reakcji transestryfikacji węglanu etylenu z metanolem wyjaśniono zasadowym i utleniająco-redukcyjnym charakterem tlenku ceru.

Proces transestryfikacji z udziałem centrów kwasowych testowano przy użyciu mezoporowatowego katalizatora niobowego NbMCM-41 [11]. W reakcji metanolizy, w temperaturze 200 °C, otrzymano biodiesel z wydajnością 95 %. Co więcej, katalizator zachował aktywność przez 5 cykli reakcji. W innej pracy [44] naniesiono na mezoporowatą krzemionkę typu MCF wapń i niob. Impregnacja niewielkiej ilości niobu z następującą impregnacją wapnia skutkowała wzrostem aktywności w stosunku do próbki, gdzie niob wprowadzony był w trakcie syntezy MCF. Katalizator jednak nie był aktywny w kolejnych cyklach reakcji.

### 5.3.2. Redukcyjna kondensacja acetonu

Keton metylowo-izobutylowy (MIBK) stanowi powszechnie stosowany rozpuszczalnik w produkcji lakierów, żywic i farb. W przemyśle pozyskiwany jest z acetonu w trzech etapach, które przedstawiono na Schemacie 1.



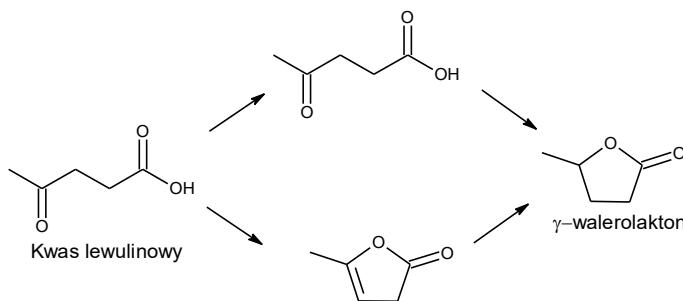
Schemat 1. Otrzymywanie MIBK z acetonu.

W pierwszym etapie dwie molekuły acetonu ulegają kondensacji aldolowej w środowisku zasadowym lub kwasowym. W drugim etapie zachodzi odwodnienie

powstałego alkoholu diacetonowego do tlenku mezytylu na centrach kwasowych, a w ostatnim etapie dochodzi do uwodornienia podwójnego wiązania między atomami węgla, wymagającego obecności centrum redoks. Zastosowanie katalizatora stałego zawierającego powyższe centra w atmosferze wodoru umożliwia otrzymanie MIBK jednoetapowo. W literaturze znaleźć można zastosowanie szerokiej gamy nośników dla wspomnianej reakcji takich jak: MgO [45], CaO [46], CeO<sub>2</sub> [47], Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> [48], zeolit HZSM-5 [49,50], mieszane tlenki Mg-Al. [51], hydroksyapatyt i jego pochodne [52,53], węgiel aktywny [54] czy fosforan glinu [55,56]. Ze względu na etap kondensacji i odwodnienia w procesie wytypowany katalizator powinien posiadać właściwości kwasowo-zasadowe. Zazwyczaj faza metaliczna naniesiona na powierzchnię nośnika dostarcza centrów aktywnych dla ostatniego etapu uwodornienia, a powszechnym literackiowo wyborem jest metaliczny pallad jako wysoce skuteczny reduktor [48–61]. Dowiedziono, że tlenek ceru wykorzystany jako nośnik dla nanocząstek niklu promował tworzenie centrów aktywnych dla uwodornienia [47]. Z kolei w ramach badań serii nośników dla palladu o różnym kwasowo-zasadowym charakterze (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hydrotalcyt) wytypowano kwasowy nośnik – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> – jako najaktywniejszy w reakcji otrzymywania MIBK z acetonu [48]. Doniesienia literackiowe nie wnoszą jednak wiele jeżeli chodzi o zastosowanie innych metali niż pallad lub metale szlachetne czy próbę zbadania wpływu wysoce porowatego nośnika z dużą powierzchnią właściwą. Waters [57] porównał wpływ wprowadzonego metalu (Pt, Pd, Ni, Cu) na powierzchnię węgla aktywnego. Mimo, że największą aktywność wykazywały Pd i Pt, to jednak zastosowanie niklu w większej ilości pozwoliło na otrzymanie porównywalnych konwersji do tych uzyskanych przy użyciu mniejszych ilości metalu szlachetnego. Katalizator miedziowy okazał się najmniej wydajny, prowadząc do uzyskania największej ilości koksu. Ponadto, metaliczna forma miedzi niezbędna do przeprowadzenia reakcji uwodornienia jest wysoce wrażliwa na utlenienie. Właściwości katalityczne i stabilność miedzi mogą być kontrolowane przez domieszkowanie innym metalem. Szczególnie interesujące połączenie stanowi miedź z cerem, które zostało udokumentowane w wielu pracach. W wyniku interakcji elektronowej tlenek ceru promuje zwiększoną dyspersję miedzi, ułatwia jej redukcję oraz zapobiega jej wymywaniu [21,28,62,63].

### 5.3.3. Uwodornienie kwasu lewulinowego do $\gamma$ -walerolaktonu

Celuloza jako powszechny, odtwarzalny surowiec stanowi cenne źródło energii i chemikaliów z biomasy jako alternatywa dla ropy naftowej. Kwas lewulinowy (LA) powstaje jako jeden z produktów w łańcuchu przeróbki celulozy. Reaktywność kwasu lewulinowego wynikająca z jego budowy czyni z niego atrakcyjną wyjściową molekułę do otrzymywania składowych paliw czy cennych chemikaliów. W procesie uwodornienia LA lub jego estrowych pochodnych otrzymuje się  $\gamma$ -walerolakton (GVL), który znajduje szerokie zastosowanie jako dodatek do paliw czy do żywności, rozpuszczalnik, a także prekursor do otrzymywania innych rozpuszczalników [64]. Produkcja GVL z LA może zachodzić dwiema ścieżkami: poprzez uwodornienie i wewnętrzczasteczkową estryfikację lub odwodnienie i uwodornienie (Schemat 2) [65].



Schemat 2. Otrzymywanie  $\gamma$ -walerolaktonu z kwasu lewulinowego

W obu przypadkach obecność reduktora jest niezbędna. Pośród obszernych badań zarówno w zakresie katalizy heterogenicznej jak i homogenicznej najczęściej wybierany metalem redukującym jest ruten. Ru/C o zawartości 5% wag. Ru jest rozpoznany w literaturze jako wysoce efektywny i selektywny katalizator heterogeniczny w tym procesie. W pracy [66] przy użyciu tego katalizatora otrzymano GVL ze 100 % selektywnością przy 92 % konwersji LA w 130 °C. Inni autorzy [67] zastosowali łagodniejsze warunki i dla tego samego katalizatora otrzymali konwersję na poziomie ok. 50 % przy podobnym czasie reakcji. Natomiast dodatek kwasowego kokatalizatora spowodował wzrost przereagowania do 100 %. Wprowadzenie do katalizatora fazy o innych właściwościach może mieć promujący efekt na przebieg reakcji. Dutta i inni [68] analizowali prace skupiające się na użyciu katalizatorów nie zawierających metalu szlachetnego w reakcji otrzymywania GVL z LA. Przedstawione nośniki objęły szeroką gamę tlenków od kwasowych:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,

ZrO<sub>2</sub>, po zasadowe: ZnO, MgO. Dowiedziono, że obok metalicznego centrum redoks, zarówno kwasowość jak i zasadowość może przyczyniać się do powstawania GVL. W jednej z prac [69] postulowano, że zasadowy MgO promuje aktywację wiązania karbonylowego. Z kolei grupa Fan [11] zastosowała CeO<sub>2</sub> o różnych morfologiach i krystalograficznych płaszczyznach jako nośnik dla nanocząstek Ru w reakcji uwodornienia lewulinianu etylu do GVL. Konwersję w atmosferze wodoru obserwowano już w temperaturze 40 °C oraz wyznaczono proporcjonalną zależność pomiędzy liczbą wakacji tlenowych a szybkością powstawania GVL.

## 6. Cel pracy

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu ceru na właściwości powierzchniowe i aktywność katalizatorów na osnowie mezoporowej krzemionki typu MCF w reakcjach otrzymywania cennych chemikaliów. Przy planowaniu składu chemicznego czterech serii katalizatorów założono, że dodatek ceru będzie dostarczał zasadowych centrów aktywnych, wpływając na dyspersję metalu, promował zwiększoną aktywność katalityczną oraz stabilizował metal na powierzchni katalizatora. Fazę aktywną metali nanoszono na porowy nośnik o dużej powierzchni właściwej mając na celu dodatkowo zwiększenie dyspersji składników aktywnych oraz ułatwienie dyfuzji reagentów. Właściwości katalityczne otrzymanych materiałów badano w reakcjach: transestryfikacji jako modelowej reakcji otrzymywania biodiesela, kondensacji i uwodornienia acetonu do ketonu izobutylu-metylowego oraz uwodornienia kwasu lewulinowego do  $\gamma$ -walerolaktonu. Postawione hipotezy badawcze zweryfikowano w niniejszej pracy.



## 7. Część eksperymentalna

### 7.1. Synteza katalizatorów

W ramach pracy wykorzystano mezoporową krzemionkę typu MCF jako nośnik dla metali: Ca, Ce, Nb, Pd, Cu, Ru. Do syntezy MCF wykorzystano templat, tj. kopolimer Pluronic P123, 1,3,5-trimetylbenzen, tetrafluorek amonu, H<sub>2</sub>O, HCl. Ortokrzemian tetraetylu (TEOS) posłużył jako źródło krzemu. MCF kalcynowano w temperaturze 500 °C w celu usunięcia templatu. Szczegółowy opis preparatyki znajduje się w pracy II.

W ramach pracy otrzymano cztery serie katalizatorów:

#### A. Ca/2Ce2Nb/MCF, Ca/1Ce3Nb/MCF, Ca/3Ce1Nb/MCF

W pierwszej kolejności impregnowano MCF metanolowym roztworem prekursorów niobu (etanolan niobu) i ceru (sześciowodny azotan(V) ceru(III)) w stosunkach wagowych metali 1:3, 2:2, 3:1 %. Materiały kalcynowano w temperaturze 500 °C. W drugim etapie przeprowadzono impregnację 20 % wag. wapnia przy użyciu wodnego roztworu jednowodnego octanu wapnia. W ostatnim kroku katalizatory poddano kalcynacji w temperaturze 700 °C.

#### B. Ca-Nb-MCF, Pd/Ca-Nb-MCF, Ce-MCF, Pd/Ce-MCF

Nośnik MCF impregnowano analogicznie wapniem (20 % wag.) i niobem (2 % wag., wodny roztwór amonowego kompleksu szczawianu niobu) i kalcynowano jak w przypadku serii A. Następnie materiały impregnowano wodnym roztworem dwuwodnego azotanu(V) palladu(II) w celu uzyskania 3 % wag. palladu. Ostatecznie próbki kalcynowano w temperaturze 550 °C.

Materiały referencyjne dla serii: Pd/HAP (hydroksyapatyt), Pd/MAPN (z ang. *mesoporous aluminophosphate oxynitride*, mezoporowy tlenoazotek fosforanu glinu). HAP zsyntezowano metodą strąceniową, stosując stosunek molowy Ca:P 1,67. Materiał kalcynowano w temperaturze 600 °C. Preparatyka MAP obejmowała strącenie fosforanu glinu z użyciem templatu Pluronic P123 i kalcynację w temperaturze 550 °C. Następnie MAPN otrzymano przez umieszczenie materiału w reaktorze ze złożem stałym, przez który przepływał czysty amoniak w temperaturze

800 °C. Materiały referencyjne impregnowano palladem według tej samej procedury co dla modyfikowanych próbek MCF.

### **C. Cu/Ca-Nb-MCF, Cu/Ce-MCF**

Nośniki Ca-Nb-MCF oraz Ce-MCF z serii **B** zaimpregnowano 3 % wag. miedzi (wodny roztwór trójwodnego azotanu(V) miedzi(II)) i kalcynowano w temperaturze 550 °C.

Materiały referencyjne dla serii: Cu/HAP, Cu/MAPN otrzymano przez analogiczną impregnację miedzią nośników referencyjnych z serii **B**.

### **D. Ru/MCF, 5Ce/MCF, Ru/5Ce/MCF, 10Ce/MCF, Ru/10Ce/MCF, 20Ce/MCF, Ru/20Ce/MCF**

Nośnik MCF impregnowano wodnym roztworem sześciowodnego azotanu(V) ceru(III) w ilościach 5, 10 oraz 20 % wag. Otrzymany proszek kalcynowano w temperaturze 500 °C. Następnie mieszano cerowe nośniki z wodnym roztworem chlorku rutenu(III) w takiej ilości, by wprowadzić 1 % wag. rutenu. W kolejnym etapie odfiltrowany osad poddawano działaniu wodnego roztworu borowodorku sodu a następnie przemywano wodą i suszono pod próżnią w temperaturze 80 °C. Preparatyka serii objęła przygotowanie katalizatora nie zawierającego ceru, tj. Ru/MCF.

## **7.2. Charakterystyka**

Otrzymane katalizatory scharakteryzowano przy użyciu standardowych i zaawansowanych technik analitycznych dla ciał stałych. Morfologię nośnika zobrazowano techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Parametry teksturalne, tj. rozmiar i objętość porów oraz powierzchnię właściwą wyznaczono techniką niskotemperaturowej fizysorpcji azotu. Stopnie utlenienia oraz oddziaływanie metali określono dyfrakcją promieniowania rentgenowskiego, spektroskopią fotoelektronów w zakresie promieniowania X oraz spektrofotometrią UV-Vis. Jako technikę uzupełniającą przy wyznaczaniu stopnia utlenienia miedzi wykorzystano spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) z zastosowaniem NO jako cząsteczki sondy. Obrazowanie transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) pozwoliło na porównanie rozkładu cząstek na powierzchni dla

katalizatorów palladowych. Właściwości kwasowo-zasadowe katalizatorów zbadano w reakcjach testowych w fazie gazowej w przepływie azotu: cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu (2,5-HDN) oraz odwodnienia i uwodornienia 2-propanolu. W celu analizy centrów kwasowych wykonano badania spektroskopii w podczerwieni (FTIR) z zastosowaniem pirydyny jako cząsteczki sondy, natomiast moc i liczbę centrów zasadowych zbadano przy zastosowaniu temperaturowo programowanej desorpcji ditlenku węgla (CO<sub>2</sub>-TPD). Redukwalność układów cerowo-miedziowych badano z wykorzystaniem temperaturowo programowanej redukcji wodorem (H<sub>2</sub>-TPR). Technika spektrometrii rentgenofluorescencyjnej (XRF) umożliwiła wyznaczenie ilości wprowadzonego rutenu, co posłużyło dalej do wyliczenia dyspersji metalu za pomocą chemisorpcji wodoru. Dla próbek rutenowych zawartość wprowadzonego ceru oznaczano techniką ICP-OES. Szczegółowe opisy wszystkich procedur zawarte są w publikacjach.

### 7.3. Aktywność katalityczna

Aktywność katalityczną przedstawionych kontaktów stałych przetestowano w reakcjach: transestryfikacji butanolanu etylu metanolem (seria **A**, praca **I**), redukcyjnej kondensacji acetonu (seria **B** i **C**, odpowiednio praca **II** i **III**) oraz uwodornienia kwasu lewulinowego (seria **D**, praca **IV**).

Transestryfikację butanolanu etylu metanolem prowadzono w fazie ciekłej z wykorzystaniem reaktorów EasyMax w temperaturze 60 °C przez 8 h z aktywowanym wcześniej katalizatorem w temperaturze 700 °C. Próbkę pobierano w 30- i 60-minutowych interwałach czasowych, produkty analizowano techniką GC-MS.

Redukcyjna kondensacja acetonu zachodziła w fazie gazowej, w przepływie mieszaniny wodoru i acetonu, przy użyciu reaktora ze złożem stałym. Przed reakcją katalizator był redukowany in-situ w przepływie wodoru w 350 °C. Reakcję prowadzono w stałym przepływie reagentów w temperaturze 150, 200, 250 i 300 °C. Wykonano test stabilności, testując katalizator w przepływie reagentów w temperaturze 250 °C przez 24 h. Przebieg reakcji analizowano przy użyciu chromatografu gazowego.

Reakcję uwodornienia kwasu lewulinowego prowadzono w reaktorze ciśnieniowym Parr, gdzie wodny roztwór kwasu lewulinowego poddawano działaniu wodoru pod ciśnieniem (40 bar) w temperaturze 40 °C przez 1h. Katalizatory testowane w reakcji nie były aktywowane. Otrzymane produkty analizowano przy użyciu chromatografii gazowej.

Szczegółowe opisy warunków prowadzenia reakcji katalitycznych oraz analizy produktów reakcji przedstawione są w publikacjach.

## 8. Otrzymane wyniki i dyskusja

### 8.1. Charakterystyka nośnika MCF

Otrzymane krzemionkowe mezostrukturalne pianki komórkowe (MCF) charakteryzowały się względnie dużą powierzchnią właściwą w zakresie 645-726 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Średnice porów oscylowały w przedziale 23,9-35,5 nm, a łączące je okna w przedziale 13,6-19,6 nm. Otrzymane izotermy niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu typu IV(a) oraz obserwowana pętla histerezy typu H1 (według klasyfikacji IUPAC) wskazały na regularną i uporządkowaną mezoporową strukturę nośnika. Morfologię pianek przedstawiono na zdjęciu SEM w publikacji II. Przytoczone parametry nośnika w pełni pokrywają się z tymi prezentowanymi w literaturze dla materiału MCF.

### 8.2. Wpływ modyfikacji metalami na strukturę katalizatorów

Materiał MCF modyfikowany był jednym, dwoma lub trzema metalami. W zależności od rodzaju i ilości metalu, metody modyfikacji oraz ilości wprowadzanych metali właściwości teksturalne katalizatorów ulegały specyficznym zmianom. W pracy I MCF modyfikowano poprzez impregnację łącznie 24 % wag. metali (20 % wag Ca oraz 4 % wag. Nb i Ce w różnych proporcjach). Znalazło to odzwierciedlenie w powierzchni właściwej, która zmalała średnio o 62 %. Odpowiednie spadki odnotowano również dla średnicy i objętości porów. Podobny efekt zaobserwowano w pozostałych pracach, co znajduje racjonalne wyjaśnienie wynikające z ilości wprowadzanych metali na poziomie ok. 20 % wag. W przypadku pracy II, powierzchnia właściwa katalizatora Ca-Nb-MCF o tej samej zawartości niobu i wapnia co w pracy I, tj. Ca/2Ce2Nb/MCF, spadła o relatywnie tę samą wartość, natomiast porównywana próbka z pracy I, zawierała dodatkowo jeszcze 2 % wag. ceru. Podobnie w samej pracy II można zauważyć, że wprowadzenie 20 % wag. Ce skutkuje blisko 1,8-krotnie większą powierzchnią właściwą niż dla niobowo-wapniowego odpowiednika Ca-Nb-MCF o zbliżonej zawartości metali. Na podstawie wyników przedstawionych w pracy IV można postulować, że modyfikacja MCF różnymi ilosciami ceru (5-20 % wag.) nie wpływa na otrzymanie skrajnie różnych parametrów teksturalnych, bowiem w stosunku do wyjściowego MCF dla 5Ce-MCF

powierzchnia właściwa spadła o 22 %, a dla 20Ce/MCF jedynie o 28 %. Cer zatem z powodzeniem można wprowadzić na powierzchnię materiału MCF w stosunkowo dużych ilościach bez znacznego negatywnego wpływu na właściwości teksturalne. Ponadto, wprowadzanie ceru prowadziło każdorazowo do zmniejszenia objętości porów, świadcząc o skuteczności impregnacji jako metody nanoszenia metalu i w konsekwencji do preferencji prekursora ceru do równomiernego zajmowania wolnych przestrzeni nośnika. W pracy **II** i **III** w końcowym etapie naniesiono 3 % wag. palladu lub miedzi na nośniki, jednocześnie obserwowano większy spadek objętości porów dla mezoporowatych materiałów na bazie MCF czy MAPN w stosunku do HAP, co podkreśla rolę porowatości materiału w osadzaniu metalu wewnętrz struktury zamiast na jego powierzchni. Co ważne modyfikacja powierzchni różnymi metalami nie powodowała destrukcji struktury MCF.

### **8.3. Metale na powierzchni katalizatorów**

#### **8.3.1. Krystaliczne formy metali**

Technika XRD umożliwia detekcję krystalicznych form metali na powierzchni materiałów. Krzemionka typu MCF choć jest materiałem uporządkowanym, to jej ściany zbudowane są z amorficznej krzemionki. Z tego względu nie obserwuje się refleksów na dyfraktogramach związanych z formami krystalicznymi, lecz jedynie widoczne jest podniesienie linii dyfrakcyjnej w zakresie kąta 2 theta ok. 20 °. Fakt ten ułatwia obserwację sygnałów pochodzących od krystalicznych form wprowadzonych modyfikatorów. We wszystkich pracach za wyjątkiem pracy **I** obserwowano wyraźne refleksy pochodzące od krystalicznego tlenku ceru o średnicy krystalitów poniżej 10 nm. Nie można wykluczać jednak udziału krystalicznego CeO<sub>2</sub> w katalizatorach z pracy **I**, gdyż istnieje prawdopodobieństwo, że zbyt mała zawartość ceru (tj. 1-3 % wag.) lub bardzo mała wielkość krystalitów uniemożliwiła jego detekcję. Co ciekawe, dla próbki Ca/2Ce2Nb/MCF wykryto udział mieszanej fazy pomiędzy cerem i niobem w postaci CeNbO<sub>4</sub>. Obecność mieszanej fazy zaobserwowano wyłącznie w przypadku próbki, gdzie naniesiono ekwiwalentne zawartości wagowe niobu oraz ceru i znalazło to swoje odzwierciedlenie w aktywności katalitycznej (opisanej w podrozdziale 8.5.1). W przypadku pozostałych serii nie wykryto mieszanych faz pomiędzy metalami przy pomocy techniki XRD.

Wprowadzane sole wapnia ewoluowały każdorazowo (praca **I**, **II**, **III**) na powierzchni jako mieszanina tlenku, węglanu i wodorotlenku wapnia. W pracy **I** stwierdzono największą zawartość tlenku wapnia dla układów  $\text{Ca}/\text{Ce}_3\text{Nb}/\text{MCF}$  i  $\text{Ca}/\text{Ce}_1\text{Nb}/\text{MCF}$ . Niob w otrzymanych układach nie był wykryty metodą XRD, ale podobnie jak w przypadku  $\text{CeO}_2$  w układach  $\text{Ca}/\text{xCeNb}/\text{MCF}$ , mogło to wynikać z małej ilości tego modyfikatora. Analogiczny wniosek wysnuto w związku z brakiem refleksów pochodzących od form rutenu na dyfraktogramach w pracy **IV**. Na dyfraktogramach w pracy **III** miedź zidentyfikowano w formie tlenkowej tylko dla katalizatora zawierającego cer, tj.  $\text{Cu}/\text{Ce}-\text{MCF}$  oraz dla materiału referencyjnego  $\text{Cu}/\text{HAP}$ . Formy palladu były trudne do detekcji dla katalizatora zawierającego  $\text{CeO}_2$  ze względu na możliwość pojawienia się refleksów form tlenkowych tych dwóch pierwiastków przy zbliżonych wartościach kąta 2-theta.

### **8.3.2. Stopnie utlenienia metali**

Spektrofotometria UV-Vis pozwoliła na analizę stopni utlenienia metali przejściowych Nb oraz Ce w pracy **I**. Zarejestrowane widma poddano dekonwolucji wyodrębniając trzy pasma. Dla materiału z największym udziałem niobu ( $\text{Ca}/\text{Ce}_3\text{Nb}/\text{MCF}$ ) pasmo przy 307 nm przypisano występowaniu tlenku niobu(V). Wraz ze zmniejszaniem zawartości niobu to pasmo przesunęło się w stronę krótszych długości fal, wskazując na zwiększający się udział Ce, który również może dawać sygnał w tym rejonie w związku z transferem elektronowym pomiędzy  $\text{O}^{2-}$  a  $\text{Ce}^{4+}$ . Dwa pozostałe pasma w zakresie 220-260 nm zostały zidentyfikowane jako sygnały pochodzące od niobu 4- i 5-skoordynowanego, jednak pokrywały się również z zakresem pasm związanym z transferem elektronowym  $\text{O}^{2-} \cdots \text{Ce}^{3+}$ . Jako techniką dającą szczegółowy wgląd w uzyskane formy metali naniesione na nośnik zastosowano spektroskopię XPS. Tlenek ceru ze względu na możliwość współistnienia dwóch stopni utlenienia (**III** i **IV**) daje skomplikowane widmo 10 pasm w zakresie 920-870 eV, z których trzy pary pochodzą od formy Ce(IV) a dwie od Ce(III). Rozróżnienie i kwantyfikacja form utlenienia ceru pozwala na znalezienie potencjalnych oddziaływań z innymi składowymi na powierzchni katalizatora. Pomimo niskiej zawartości ceru w badanych materiałach w pracy **I** udało się wyekstrahować widmo w zakresie 3d z dwiema parami pasm przypisanymi do występowania Ce(III) i dwiema parami przypisanymi do Ce(IV). Katalizator

Ca/2Ce2Nb/MCF charakteryzował się największym udziałem form Ce(III). Z kolei analiza w zakresie Nb 3d wykazała, że w tej próbce w odróżnieniu do Ca/3Ce1Nb/MCF i Ca/1Ce3Nb/MCF niob występuje na dwóch różnych stopniach utlenienia, tj. (IV) i (V). Ten efekt w połączeniu z obecnością rzadko występującego Nb(IV) oraz przesuniętych w stronę wyższych energii wiązań pasm od Nb(V) wskazuje na oddziaływanie ze związkami ceru, co zostało również wskazane przy analizie XRD, gdyż to dla tej próbki zidentyfikowano mieszaną fazę CeNbO<sub>4</sub>. Analiza XPS w zakresie Ca 2p potwierdziła wyniki uzyskane z pomiarów XRD.

Sygnał otrzymany w zakresie Nb 3d dla próbki Pd/Ca-Nb-MCF (praca **II**) również wykazał przesunięcie w stronę wyższych energii (208,3 eV) w stosunku do standardowego Nb(V) z tlenku niobu(V), sugerując oddziaływanie z nośnikiem i prawdopodobne tworzenie ugrupowań Nb(V)-O-Si. Dla tego katalizatora zidentyfikowano jednorodną formę palladu w postaci PdO. Pd/Ce-MCF z kolei zawierał w większości metaliczny Pd(0) z niewielkim udziałem PdO. Uzyskane widmo w zakresie Ce 3d wskazało na znikomy udział Ce(III), dla którego zidentyfikowano jedynie jedną parę pików, co wskazuje na potencjalne oddziaływanie elektronowe pomiędzy zredukowanym palladem a CeO<sub>2</sub> z przeważającą formą ceru na wyższym stopniu utlenienia Ce(IV). Należy dodać, że pallad osadzony na próbkach referencyjnych w tej pracy, tj. HAP oraz MAPN również wystąpił w formie Pd(0) i PdO.

W pracy **III** użyto tych samych nośników co w pracy **II**, jednak zamiast palladu wprowadzano miedź. Analogicznie jak dla palladu w Pd/Ca-Nb-MCF, analiza XPS wykazała, że miedź w Cu/Ca-Nb-MCF była wyłącznie w formie utlenionej. Konsekwentnie zaobserwowano drugą zależność, wskazującą, że w przypadku naniesienia ceru zamiast wapnia i niobu miedź ulega częściowej redukcji. W przypadku Cu/Ce-MCF sygnał w regionie Cu 2p przesunięty w stronę niższych energii wiązań oraz brak satelit charakterystycznych dla utlenionej miedzi Cu (II) wskazywał na redukcję miedzi wynikającą z oddziaływania z tlenkiem ceru. Założono, że redukcja jest częściowa, ponieważ na dyfraktogramie XRD były widoczne refleksy od fazy CuO. Katalizatory miedziowe poddano analizie XPS również w formie zredukowanej (tj. po aktywacji w wodorze, tak jak to czyniono przed reakcją). Sygnał nie różnił się znacząco, wyróżniając jedynie niewielkie

przesunięcie w stronę niższych wartości energii wiązania o wartość 0,1 eV. Wywnioskowano, że formy miedzi w katalizatorze przed i po reakcji są bardzo zbliżone. Jednoznaczne określenie formy zredukowanej miedzi okazało się jednak niemożliwe, bazując jedynie na pomiarze XPS. Wykonano uzupełniającą analizę przy użyciu spektroskopii FTIR z zastosowaniem NO jak cząsteczki sondy. NO adsorbuje w różnych koordynacjach na kationowych formach miedzi (tj. Cu(II) i Cu(I)), powodując pojawienie się pasm w widmach spektroskopii FTIR przy specyficznych wartościach liczby falowej. Na zarejestrowanym widmie po adsorpcji NO dla Cu/Ce-MCF obserwowano jedynie kompleksy z udziałem Cu(II). Skonkludowano, że brak obecności Cu(I) wskazuje na Cu(0) jako zredukowaną formę miedzi. Wnioskując po silnym przesunięciu pasm w stronę niższych wartości energii dla materiału Cu/HAP tak jak dla Pd/HAP, przypisano obecność zredukowanych form metalu. Należy jednak podkreślić, że w widmie Cu/HAP wyraźnie widoczne były satelity pochodzące od CuO.

### **8.3.3. Oddziaływanie cer-miedź**

Szczególną uwagę zwrócono na oddziaływanie pomiędzy miedzią a cerem. Unikatowe na tle innych próbek oddziaływanie wykazane przy użyciu techniki XPS postanowiono zgłębić za pomocą dodatkowej techniki, tj. temperaturowo programowanej redukcji wodorem (H<sub>2</sub>-TPR). Wykonano pomiary w zakresie temperatur odzwierciedlających warunki redukcji w wodorze przed reakcją (40-400 °C) dla trzech próbek: Cu/MCF, Ce-MCF oraz Cu/Ce-MCF. Dla monometalicznej próbki cerowej w profilu H<sub>2</sub>-TPR nie obserwowano żadnego sygnału, co świadczy o tym, że tlenek ceru nie ulega redukcji w zadanym zakresie temperatur. Dla miedziowej próbki monometalicznej obserwowano intensywny sygnał z jednym maksimum przy 233 °C podczas gdy dla Cu/Ce-MCF wyróżniono cztery maksima odpowiadające czterem indywidualnym w próbce ulegającym redukcji pod wpływem wodoru. Występowanie najbardziej intensywnego maksimum dla bimetalicznej próbki przy niższej temperaturze (169 °C) niż dla Cu/MCF świadczy o ułatwionej redukcji miedzi w katalizatorze, w którym znajduje się również tlenek ceru, a złożony profil H<sub>2</sub>-TPR wskazuje na występowanie różnych form miedzi. W kolejności od najwyższej temperatury redukcji rozróżniono: wysoce zdyspergowane cząstki tlenku miedzi oddziaływujące z powierzchniowym tlenkiem ceru, większe cząstki

tlenku miedzi odpowiadające sygnałowi widocznemu na dyfraktogramie XRD oraz tlenek miedzi w formie zaglomerowanej („bulk”). Dodatkowo, na podstawie badań XRD obliczono parametr komórki elementarnej w sieci krystalicznej CeO<sub>2</sub> dla materiału Ce-MCF i porównano z parametrem wyznaczonym dla Cu/Ce-MCF. W efekcie, zidentyfikowano skurczanie komórki elementarnej dla tlenku ceru w próbce po wprowadzeniu miedzi, co sugeruje wbudowanie miedzi Cu<sup>2+</sup> do struktury tlenku ceru i tej formie miedzi przypisano sygnał występujący przy najwyższej temperaturze redukcji.

#### **8.3.4. Dyspersja rutenu na katalizatorach cerowych**

Nośniki MCF w pracy **IV** zawierające różne ilości ceru zostały zmodyfikowane ekwiwalentnymi ilościami rutenu. Sygnał w zakresie Ru 3p został zdekoniwoluowany na dwie pary pasm pochodzących odpowiednio od rutenu metalicznego oraz jego utlenionej formy. Analiza sygnałów w regionie Ru 3d umożliwiła jednoznacznie rozróżnienie formy utlenionej pomiędzy Ru(III) i Ru(IV), wskazując na tą drugą. Dla katalizatora Ru/MCF zidentyfikowano najmniejszy udział fazy metalicznej Ru(0) w porównaniu do katalizatorów z dodatkiem ceru, co wskazuje na wpływ ceru na stopień utlenienia rutenu. Na oddziaływanie pomiędzy metalami Ru i Ce wskazała również analiza regionu Ce 3d i zawartości Ce(III) według stosunku Ce<sup>3+</sup>/(Ce<sup>3+</sup> + Ce<sup>4+</sup>) gdzie najczęściej Ce<sup>3+</sup> (ok. 3-krotnie więcej w stosunku do katalizatorów 10Ce i 20Ce) obserwowano dla katalizatora Ru/5Ce/MCF. Dla tej serii katalizatorów przeprowadzono pomiar chemisorpcji wodoru w celu wyznaczenia dyspersji, wielkości cząstek i powierzchni rutenu. Najniższą dyspersję jak i największy rozmiar kryształów uzyskano dla Ru/MCF. Obecność ceru w kolejnych próbkach spowodowała wzrost dyspersji i uzyskanie mniejszych cząstek rutenu, osiągając ok. 8-krotnie wyższą dyspersję dla Ru/20Ce/MCF w stosunku do katalizatora bez dodatku ceru.

### **8.4. Właściwości kwasowo-zasadowe**

W pracy skupiono się na generowaniu zasadowości, co wynika z dużych ilości wapnia i ceru nanoszonych na krzemionkę MCF. W pracach **I**, **II** i **III** wykorzystano technikę CO<sub>2</sub>-TPD do wyznaczenia mocy i ilości centrów zasadowych. Wszystkie otrzymane nośniki z pracy **II** i **III** wykazywały obecność centrów zasadowych. Warto

zwrócić uwagę, że w ramach wygenerowania zasadowości w materiale referencyjnym, tj. MAP, poddano nośnik działaniu amoniaku w bardzo wysokiej temperaturze wskutek czego tlen został częściowo zastąpiony azotem. Uzyskany w ten sposób nośnik zyskał charakter zasadowy, dając 3 maksima desorpcji CO<sub>2</sub> przy temperaturach: 137, 215, 313 °C. Słabsze centra zasadowe uzyskano dla katalizatorów otrzymanych na osnowie Ce-MCF i Ca-Nb-MCF uzyskując maksimum desorpcji przy 93 °C. Niewiele różniące się między sobą profile CO<sub>2</sub>-TPD dla materiałów Ce-MCF i Ca-Nb-MCF wskazują, że tlenek ceru może z powodzeniem zastępować tlenek wapnia jako źródło zasadowości. Podobną moc wykazały centra zasadowe drugiego materiału referencyjnego, tj. HAP, jednak było ich znacznie więcej. Ponadto dla tej próbki wprowadzenie palladu doprowadziło do wzrostu mocy centrów, w przeciwieństwie do materiałów MCF modyfikowanych palladem. Badania przeprowadzono także dla wspomnianych wyżej nośników modyfikowanych miedzią. Stwierdzono, że w przypadku nośników Ca-Nb-MCF i HAP katalizatory okazały się mniej zasadowe, a w przypadku pozostałych dwóch nośników Ce-MCF i MAPN bardziej zasadowe, co może być efektem złożonych oddziaływań między pierwiastkami występującymi w katalizatorze.

W pracy I również przeprowadzono analizę zasadowości przy użyciu pomiaru CO<sub>2</sub>-TPD. Na profilach desorpcji CO<sub>2</sub> katalizatorów wapniowo-cerowo-niobowych obserwowano dwa intensywne sygnały przy temperaturze ok. 400 i 660 °C, które przypisano odpowiednio do formy tlenkowej i węglanowej wapnia. Spośród trzech badanych próbek najmniejszą liczbą centrów zasadowych charakteryzowała się Ca/2Ce2Nb/MCF, co skorelowano z wytworzeniem specyficznej mieszanej fazy (CeNbO<sub>4</sub>) w tym katalizatorze, której obecność postulowano na podstawie wyników XRD.

W celu określenia właściwości kwasowo-zasadowych katalizatory (praca I) poddano reakcji odwodnienia i cyklizacji 2,5-heksanodionu (2,5-HDN). Selektyność w tej reakcji wskazuje na ilość centrów kwasowych i zasadowych Brönsteda, prowadząc do produkcji odpowiednio 2,5-dimetylofuranu (DMF) i 3-metylo-2-cyklopentenonu (MCP). Zdecydowana dominacja MCP w mieszaninie otrzymanych produktów dowiodła wyraźnego charakteru zasadowego materiałów. Dodatkowo aktywność Ca/1Ce3Nb/MCF i Ca/3Ce1Nb/MCF była średnio dwa razy

wyższa niż ta otrzymana dla Ca/2Ce2Nb/MCF, ponownie wskazując na odmienne właściwości tej próbki.

Katalizatory palladowe również przebadano w reakcji odwodnienia i cyklizacji 2,5-heksanodionu (2,5-HDN). Pośród badanych materiałów zdecydowanie zasadowy charakter wykazały Pd/Ce-MCF, Pd/Ca-Nb-MCF i Pd/HAP (~100 % selektywności do MCP), natomiast katalizator Pd/MAPN posiadał przeważającą liczbę centrów kwasowych (66 % selektywności do DMF). Znaczny udział kwasowości w tym materiale wskazał, że jedynie część grup P-OH uległa transformacji do P-NH<sub>2</sub> w wyniku działania na MAP amoniakiem.

Dla katalizatorów miedziowych (z pracy III) przeprowadzono pomiary spektroskopii FTIR przy użyciu pirydyny jako cząsteczki sondy. Celem badania było dokładne określenie rodzaju centrów kwasowych. Dla materiałów Cu/Ce-MCF i Cu/Ca-Nb-MCF zidentyfikowano obecność centrów kwasowych Lewisa (LAS). Podczas gdy dla katalizatora Cu/Ce-MCF pasma związane z adsorpcją pirydyny na centrach LAS były intensywne i utrzymały się nawet po ewakuacji w temperaturze 300 °C, analogiczne pasma dla materiału Cu/Ca-Nb-MCF były o znacznie mniejszej intensywności i zniknęły już przy niższych temperaturach odgazowania. Dodatkowo po ewakuacji w 200 °C w widmie Cu/Ce-MCF pasmo przy liczbie falowej 1450 cm<sup>-1</sup> uległo rozdzieleniu na dwie składowe, ujawniając obecność dwóch rodzajów LAS. Uzyskanie większej liczby centrów kwasowych przy tej samej ilości naniesionej miedzi na nośniku dotowanym tlenkiem ceru ponownie podkreśla interakcję pomiędzy tymi dwoma składnikami katalizatora i promujący efekt ceru.

## 8.5. Aktywność katalityczna

### 8.5.1. Transestryfikacji butanolanu etylu metanolem

Aktywność katalityczną materiałów z serii A badano w procesie transestryfikacji butanolanu etylu metanolem (faza ciekła) jako modelowej reakcji otrzymywania biodieselu. Największą aktywność otrzymano przy zastosowaniu katalizatorów o różnej zawartości niobu i ceru, tj. Ca/1Ce3Nb/MCF oraz Ca/3Ce1Nb/MCF. Zdecydowanie mniejszą wydajność butanolanu metylu obserwowano dla katalizatora o ekwiwalentnych ilościach Nb i Ce, tj. Ca/2Ce2Nb/MCF. Ponad 2-krotnie wyższą konwersję rejestrowaną dla

Ca/1Ce3Nb/MCF oraz Ca/3Ce1Nb/MCF w stosunku do Ca/2Ce2Nb/MCF wytlumaczono różnymi właściwościami zasadowymi materiałów (CO<sub>2</sub>-TPD, sekcja 8.4) oraz stężeniem CaO (XRD). Katalizatory charakteryzujące się największą liczbą centrów zasadowych CaO były również najbardziej aktywne. Mimo tej samej ilości wprowadzonej soli wapnia w trakcie modyfikacji nośnika, testowane katalizatory wykazywały znacząco różną aktywność. W celu określenia wpływu niobu i ceru na aktywność katalityczną, przygotowano i przebadano także katalizator bez ich dodatku, tj. Ca/MCF. Otrzymana konwersja z jego udziałem była wyższa od tej dla Ca/2Ce2Nb/MCF, jednak niższa niż dla dwóch najaktywniejszych katalizatorów. Wprowadzenie ceru i niobu na powierzchnię nośnika miało istotny wpływ na aktywność katalityczną, który był pozytywny przy wprowadzaniu innych niż równe zawartości tych dwóch pierwiastków. Niższą aktywność katalityczną dla materiału Ca/2Ce2Nb/MCF obserwowano również w reakcji odwodnienia i cyklizacji 2,5-HDN (sekcja 8.4). Na podstawie szczegółowej charakterystyki, dowiedziono, że utworzenie mieszanej fazy CeNbO<sub>4</sub> przy impregnacji tymi samymi ilościami Ce i Nb ma negatywny wpływ na obserwowaną aktywność katalityczną, podczas gdy nadmiar niobu jak i ceru prowadzi do zwiększenia konwersji. Zidentyfikowane techniką XPS zredukowane formy Ce i Nb w materiale Ca/2Ce2Nb/MCF prowadzą do utworzenia wakacji tlennowych, które mogą koordynować tlen z CaO, powodując jego dezaktywację w reakcji transestryfikacji.

Dodatkowo, dla tej serii katalizatorów przeprowadzono także recykling najbardziej aktywnych materiałów. Wykazano, że były one również aktywne w kolejnych cyklach.

### **8.5.2. Reakcja redukcyjnej kondensacji aldolowej acetonu**

Aktywność katalityczna materiałów z pracy **II** i **III** była badana w reakcji redukcyjnej kondensacji aldolowej acetonu (faza gazowa). Zakładanym celem było otrzymanie dużej wydajności tworzenia ketonu metylowo-izubotylowego (MIBK). Przygotowane w ramach pracy materiały HAP oraz MAPN zostały wcześniej opisane w literaturze jako atrakcyjne nośniki dla fazy aktywnej w badanej reakcji i stanowiły odnośnik dla otrzymanych katalizatorów z serii B i C. Nowe katalizatory palladowe bazujące na nośniku MCF były aktywne i selektywne w reakcji w całym zakresie badanych temperatur. Poza wysoką selektywnością do MIBK na poziomie ok. 90 %

obserwowano również tworzenie się produktów ubocznych: głównie ketonu diizobutylowego (DIBK) oraz śladowych ilości izopropanolu (IPA). Aktywność katalityczna materiału Pd/Ca-Nb/MCF wyrażona jako konwersja acetonu charakteryzowała się liniowym wzrostem wraz ze wzrostem temperatury i osiągnęła wartość 11 % w najwyższej temperaturze, tj. w 300 °C. Zbliżoną konwersję dla katalizatora Pd/Ce-MCF otrzymano już w 250 °C, która uległa znaczнемu wzrostowi w 300 °C, osiągając wartość blisko 32 %. Katalizatory referencyjne również były aktywne w reakcji, z tym że selektywność do MIBK dla Pd/MAPN utrzymywała się na niskim poziomie, nie przekraczając 10 %. Zastosowanie Pd/MAPN prowadziło głównie do otrzymania IPA oraz eteru diizopropylowego (DIPE). Alkohol powstaje przez uwodornienie acetonu na centrach metalicznych, natomiast tworzenie eteru wymaga centrów kwasowych. Wysoki udział kwasowości dla Pd/MAPN (opisany w sekcji 8.4) przyczynił się do produkcji DIPE. Selektywność drugiej próbki referencyjnej Pd/HAP była zbliżona do materiałów MCF modyfikowanych palladem. Podobnie towarzyszącymi produktami ubocznymi były DIBK oraz niewielki procent IPA. Wraz ze wzrostem temperatury wzrastała konwersja, uzyskując ostatecznie wartość ok. 35 % w 300 °C. W celu określenia roli palladu na aktywność i selektywność przebadano najbardziej aktywne nośniki także przed wprowadzeniem tego metalu. W wyniku reakcji otrzymano głównie pośredni produkt, tj. tlenek mezytylu, z niewielką wydajnością do MIBK (Ce-MCF w 300 °C: 12 % konwersji, 17 % selektywności do MIBK). Dowiedzono, że wprowadzenie palladu było niezbędne do otrzymania MIBK. Na podstawie wyników XPS (sekcja 8.3.2) wykazano korelację pomiędzy formami naniesionego palladu, na powierzchnię katalizatora, a wydajnością w reakcji. Mimo aktywacji katalizatorów w wodorze przed reakcją, katalizatory, dla których określono już największy udział palladu metalicznego Pd(0) w próbkach po kalcynacji, tj. Pd/Ce-MCF oraz Pd/HAP wykazywały najwyższą aktywność. Nie znaleziono natomiast zależności pomiędzy parametrami zasadowości próbek a aktywnością katalityczną. Przetestowano stabilność powyższych dwóch, najbardziej wydajnych katalizatorów w reakcji prowadzonej przez 24 godziny w temperaturze 250 °C. Pomimo znacznie wyższej (blisko 3-krotnie) początkowej konwersji dla Pd/HAP (27 %) niż dla Pd/Ce-MCF (11%), wraz z upływem czasu obserwowano drastyczny spadek przereagowania dla Pd/HAP. Największy spadek konwersji odnotowano po upływie pierwszych 3 h. Na

koniec reakcji, tj. po 24 h w przepływie acetonu i wodoru, konwersja spadła o 70% w stosunku do początkowych wartości i wynosiła 8 %. Katalizator Pd/Ce-MCF, którego konwersja niezmiennie utrzymywała się na poziomie 11 %, był znacznie bardziej stabilny od Pd/HAP, a w efekcie bardziej aktywny na koniec reakcji (11 % vs. 8 %). Wysoka ponad 90 % selektywność do MIBK (z niewielkim spadkiem na początku reakcji dla Pd/HAP) utrzymywała się dla obu katalizatorów przez 24 godziny. Wyższa stabilność katalizatora Pd/Ce-MCF w stosunku do Pd/HAP mogła wynikać z właściwości strukturalnych. MCF pomimo modyfikacji metalami nadal charakteryzował się większą powierzchnią właściwą od modyfikowanego palladem HAP, co wpłynęło również potencjalnie na rozmieszczenie fazy aktywnej. Na zdjęciu TEM (praca II) dla obu katalizatorów obserwowano mniejsze cząstki dla Pd/Ce-MCF niż dla Pd/HAP. Struktura MCF to system połączonych ze sobą komór, który przyczynia się do ułatwionej dyfuzji reagentów zarówno do fazy aktywnej jak i po reakcji na zewnątrz. Dodatkowo po teście stabilności wykonano analizę elementarną dla katalizatorów. Pomimo, że materiał Pd/Ce-MCF skumulował więcej koksu, a także jego parametry teksturalne uległy zmniejszeniu w większym stopniu niż dla Pd/HAP, to stwierdzono, że lepsza stabilność mogła być efektem wyżej wymienionych właściwości związanych ze strukturą materiału.

W tej samej reakcji badano aktywność katalizatorów będących miedziowymi odpowiednikami powyższych katalizatorów palladowych (praca III). Miedź jest znacznie tańszym metalem od palladu i może uczynić proces bardziej ekonomiczny. Miedź wprowadzono w tej samej ilości co pallad (3 % wag.) i otrzymane katalizatory testowano w tych samych warunkach reakcji. Dla materiałów Cu/Ca-Nb-MCF oraz Cu/Ce-MCF wzrost konwersji nie był liniowy. Natomiast zachowano trend odnotowany dla katalizatorów palladowych, gdzie nośnik Ce-MCF modyfikowany metalem (Pd lub Cu) pozwolił na uzyskanie znaczco większych konwersji niż nośnik Ca-Nb-MCF. Podobnie jak w poprzedniej pracy, selektywność do MIBK dla modyfikowanych katalizatorów MCF utrzymywała się na wysokim poziomie (w przypadku katalizatorów miedziowych w przedziale 79-91 %), a produktami ubocznymi były DIBK oraz IPA. Cu/Ce-MCF osiągnął konwersję acetonu na tym samym poziomie co Pd/Ce-MCF w 300 °C już w temperaturze 250 °C. Blisko 2-razy wyższą konwersję od tej otrzymanej dla Pd/Ca-Nb-MCF obserwowano

dla miedziowego odpowiednika Cu/Ca-Nb-MCF w w 250 °C. Zastosowanie miedzi zamiast palladu oraz ceru jako dodatkowego modyfikatora nośnika MCF miało korzystny wpływ na aktywność katalityczną otrzymanych materiałów. Zastąpienie palladu miedzią skutkowało odwrotnym efektem katalitycznym w przypadku nośnika HAP, gdzie konwersja Cu/HAP, mimo, że wysoka, była niższa niż dla Pd/HAP. Natomiast analogicznie do Pd/MAPN, Cu/MAPN również nie był selektywny do MIBK, przyczyniając się do produkcji głównie DIPE lub IPA, co wskazuje na silny wpływ kwasowości nośnika MAPN na selektywność.

W reakcji przetestowano także aktywność katalizatora Cu/MCF i zarejestrowano niską aktywność na poziomie 5 % z selektywnością do MIBK 76 % w temperaturze 300 °C. Obserwowana aktywność katalityczna dla katalizatorów monometalicznych zawierających cer lub miedź wskazuje na oddziaływanie między tymi metalami w próbce Cu/Ce-MCF, prowadzące do wzrostu konwersji oraz selektywności do MIBK w reakcji redukcyjnej kondensacji acetonu. Synergiczny efekt wynikający ze współistnienia miedzi oraz ceru na powierzchni MCF został dobrze udokumentowany przy użyciu techniki H<sub>2</sub>-TPR opisanej w sekcji 8.3.3. Korzystny efekt obecności ceru był widoczny już dla katalizatora palladowego, jednak w przypadku zastosowania miedzi oddziaływanie z cerem było silniejsze, co znalazło odzwierciedlenie w otrzymanych wynikach katalitycznych.

Wyselekcjonowany katalizator Cu/Ce-MCF poddano testowi stabilności katalitycznej razem z drugim najbardziej aktywnym miedziowym materiałem, tj. Cu/HAP. Tak jak obserwowano dla Pd/HAP, podobnie Cu/HAP wykazywał wysoką konwersję na początku reakcji, która ulegała gwałtownemu spadkowi wraz z upływem czasu. Dla Cu/Ce-MCF również odnotowano spadek przereagowania acetonu, jednak w znacznie mniejszym stopniu. Materiał Cu/Ce-MCF wykazywał stabilną aktywność katalityczną już po 3 h, podczas gdy aktywność Cu/HAP nadal wykazywała tendencję spadkową. Mimo początkowego spadku aktywności ostatecznie Cu/Ce-MCF charakteryzował się większą konwersją acetonu niż Pd/Ce-MCF.

### 8.5.3. Uwodornienie kwasu lewulinowego

Uwodornienie kwasu lewulinowego prowadzono jako reakcję testową w obecności katalizatorów MCF modyfikowanego cerem i rutenem. Reakcja przebiegała w fazie ciekłej pod ciśnieniem wodoru w niskiej temperaturze 40 °C, w celu zróżnicowania aktywności otrzymanych katalizatorów. Mimo zastosowania niskich temperatur zarejestrowano przereagowanie kwasu lewulinowego do jedynego produktu,  $\gamma$ -walerolaktonu. Katalizator bez dodatku ceru, Ru/MCF, był najmniej aktywny (11.8 % konwersji). Dodatek niewielkiej ilości ceru (5 % wag.) zwiększył aktywność, utrzymując ten trend aż do osiągnięcia konwersji 19,3 % dla Ru/10Ce/MCF. Warto podkreślić, iż badania chemisorpcji wodoru wykazały, że dyspersja rutenu wzrastała wraz z większą ilością ceru wprowadzonego na nośnik, tłumacząc, iż cer w tym przypadku pełni funkcję promotora strukturalnego. Co ważne, obserwowano liniowy wzrost konwersji kwasu lewulinowego w stosunku do powierzchni rutenu mierzonej metodą chemisorpcji wodoru do momentu gdy wielkość krystalitów rutenu była większa niż wejście do komór nośnika. Jednakże, dla największego załadowania ceru, tj. Ru/20Ce/MCF, obserwowano już niższą aktywność. Spadek aktywności skorelowano z wyższą dyspersją rutenu, którego wielkość krystalitów pozwalała na lokalizację wewnętrz mezoporowatego nośnika. To z kolei mogło skutkować utrudnioną dyfuzją reagentów i dotarciem do centrów aktywnych.



## 9. Wnioski

Przedmiotem rozprawy doktorskiej są wyniki otrzymane w czterech publikacjach naukowych z zakresu katalizy heterogenicznej. Przedstawiono cztery serie katalizatorów otrzymanych z wykorzystaniem nośnika MCF (krzemionka o strukturze mezoporowatych pianek) z dodatkiem ceru i zgłębiono jego rolę na uzyskiwane właściwości katalityczne. Poza cerem użytymi modyfikatorami metali były: wapń, niob, pallad, miedź, ruten. Wprowadzenie metali w ilości do 25 % wagowych nie powodowało zmiany struktury materiału MCF, zachowując system połączonych ze sobą komór. Modyfikacja metalami prowadziła natomiast do zmniejszenia wartości parametrów teksturalnych takich jak: powierzchnia właściwa, rozmiar i objętość porów. W przypadku modyfikacji cerem zmiany powierzchni właściwej były mniej znaczące niż uzyskane dla analogicznych zawartości wprowadzonego niobu czy wapnia.

Wprowadzane metale otrzymywano głównie w formie tlenkowej na powierzchni nośników, co jest charakterystyczne dla metody impregnacji prekursorami metali i następującej kalcynacji. Miedź, pallad i ruten, w materiałach z dodatkiem ceru przyjmowały również zredukowaną formę metaliczną.

We wszystkich seriach katalizatorów obserwowano powstawanie tlenku ceru z udziałem Ce(IV) i Ce(III) jak wynika z analizy XPS. Stężenie Ce(III) miało wpływ na otrzymywane wyniki katalityczne. Większa ilość form Ce(III) i ich oddziaływanie z innymi modyfikatorami sprzyjała formowaniu produktu w reakcji uwodornienia kwasu lewulinowego do  $\gamma$ -walerolaktonu, odwrotny efekt obserwowano dla reakcji transestryfikacji butanolanu etylu z metanolem. Zarejestrowano oddziaływanie ceru z innymi metalami. Przy wprowadzeniu równej wagowo ilości ceru i niobu w katalizatorze Ca/MCF odnotowano powstanie mieszanej fazy NbCeO<sub>4</sub>. Inne niż ekwiwalentne stosunki wagowe Nb i Ce w układach wapniowych MCF skutkowały otrzymywaniem wapnia w przeważającej formie tlenkowej w stosunku do pobocznych faz węglanu i wodorotlenku i w konsekwencji do zwiększonej aktywności w reakcji transestryfikacji. CeO<sub>2</sub> pełnił rolę źródła zasadowości w reakcji redukcyjnej kondensacji acetonu na katalizatorach palladowych. Dodatkowo cer promował generowanie fazy Pd(0) cennej w reakcji uwodornienia.

Zbadano zastąpienie palladu miedzią w tym procesie. Tlenek miedzi osadzony na MCF ulegał redukcji w niższych temperaturach przy dodatku tlenku ceru. Ułatwiona redukcja miedzi przyczyniła się do zwiększonej aktywności katalitycznej. Dodatkowo, cer stabilizował miedź, co obserwowano w wydłużonym teście katalitycznym. Dla tej trzyetapowej reakcji obejmującej kondensację acetonu, odwodnienie i uwodornienie zidentyfikowano odpowiednio centra aktywne: Cu(0), CeO<sub>2</sub>, Cu(II).

Modyfikacja Ru/MCF cerem miała wpływ na stopień utlenienia rutenu oraz jego dyspersję. Zwięksaniu zawartości ceru towarzyszył spadek rozmiaru nanocząstek rutenu na powierzchni MCF (tj. wzrost dyspersji). Katalizator bimetaliczny ze zoptymalizowaną ilością Ce skutkował blisko 2-krotnie wyższą wydajnością w reakcji uwodornienia kwasu lewulinowego do γ-walerolaktonu od katalizatora monometalicznego Ru/MCF.

Na podstawie przeprowadzonych badań dla różnych serii katalizatorów bazujących na mezoporowej krzemionce typu MCF udowodniono, że wzbogacanie składu katalizatora heterogenicznego o komponent ceru znajduje szeroki wachlarz zastosowań w katalizie. Tlenek ceru może pełnić rolę centrum aktywnego typu redoks lub zasadowego, a także wchodzić w oddziaływanie z innymi metalami, promując ich właściwości katalityczne czy też pełnić funkcję promotora strukturalnego.

## 10. Bibliografia

- [1] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 5987–6041. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>.
- [2] R. Schmitt, A. Nenning, O. Kraynis, R. Korobko, A.I. Frenkel, I. Lubomirsky, S.M. Haile, J.L.M. Rupp, A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 554–592. <https://doi.org/10.1039/c9cs00588a>.
- [3] C. Sun, H. Li, L. Chen, Nanostructured ceria-based materials: Synthesis, properties, and applications, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8475–8505. <https://doi.org/10.1039/c2ee22310d>.
- [4] P. Li, X. Chen, Y. Li, J.W. Schwank, A review on oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub> -based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control, *Catal. Today.* 327 (2019) 90–115. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.059>.
- [5] A. Jan, J. Shin, J. Ahn, S. Yang, K.J. Yoon, J.-W. Son, H. Kim, J.-H. Lee, H.-I. Ji, Promotion of Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst by hydrogen treatment for low-temperature CO oxidation, *RSC Adv.* 9 (2019) 27002–27012. <https://doi.org/10.1039/C9RA05965B>.
- [6] D. He, D. Chen, H. Hao, J. Yu, J. Liu, J. Lu, F. Liu, G. Wan, S. He, Y. Luo, Structural/surface characterization and catalytic evaluation of rare-earth (Y, Sm and La) doped ceria composite oxides for CH<sub>3</sub>SH catalytic decomposition, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 959–967. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.129>.
- [7] Z.A. Qiao, Z. Wu, S. Dai, Shape-controlled ceria-based nanostructures for catalysis applications, *ChemSusChem.* 6 (2013) 1821–1833. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300428>.
- [8] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li, Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes, *J. Catal.* 229 (2005) 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.004>.
- [9] J. Lv, Y. Shen, L. Peng, X. Guo, W. Ding, Exclusively selective oxidation of toluene to benzaldehyde on ceria nanocubes by molecular oxygen, *Chem. Commun.* 46 (2010) 5909–5911. <https://doi.org/10.1039/c0cc00777c>.
- [10] Tana, M. Zhang, J. Li, H. Li, Y. Li, W. Shen, Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO<sub>2</sub> nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles, *Catal. Today.* 148 (2010) 179–183. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.02.016>.
- [11] X. Gao, S. Zhu, M. Dong, J. Wang, W. Fan, Ru/CeO<sub>2</sub> catalyst with optimized CeO<sub>2</sub> morphology and surface facet for efficient hydrogenation of ethyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone, *J. Catal.* 389 (2020) 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.05.012>.
- [12] C. Sun, J. Sun, G. Xiao, H. Zhang, X. Qiu, H. Li, L. Chen, Mesoscale organization of nearly monodisperse flowerlike ceria microspheres, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 13445–13452. <https://doi.org/10.1021/jp062179r>.
- [13] J. Paier, C. Penschke, J. Sauer, Oxygen defects and surface chemistry of ceria: Quantum

- chemical studies compared to experiment, Chem. Rev. 113 (2013) 3949–3985. <https://doi.org/10.1021/cr3004949>.
- [14] Z. Cheng, Z. Chen, J. Li, S. Zuo, P. Yang, Mesoporous silica-pillared clays supported nanosized  $\text{Co}_3\text{O}\text{-CeO}_2$  for catalytic combustion of toluene, Appl. Surf. Sci. 459 (2018) 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.203>.
- [15] L.F. Chen, U. Arellano, J.A. Wang, L.M. Balcázar, R. Sotelo, S. Solis, M. Azomosa, J. González, O.A. González Vargas, Y. Song, J. Liu, X.L. Zhou, Oxygen defect, electron transfer and photocatalytic activity of  $\text{Ag/CeO}_2/\text{SBA-15}$  hybrid catalysts, Catal. Today. (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.10.014>.
- [16] C. Tang, J. Sun, X. Yao, Y. Cao, L. Liu, C. Ge, F. Gao, L. Dong, Efficient fabrication of active  $\text{CuO-CeO}_2/\text{SBA-15}$  catalysts for preferential oxidation of CO by solid state impregnation, Appl. Catal. B Environ. 146 (2014) 201–212. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.060>.
- [17] D. Martin, D. Duprez, Evaluation of the acid-base surface properties of several oxides and supported metal catalysts by means of model reactions, J. Mol. Catal. A Chem. 118 (1997) 113–128. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00371-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00371-8).
- [18] M. Li, U. Tumuluri, Z. Wu, S. Dai, Effect of dopants on the adsorption of carbon dioxide on ceria surfaces, ChemSusChem. 8 (2015) 3651–3660. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500899>.
- [19] L. Vivier, D. Duprez, Ceria-based solid catalysts for organic chemistry, ChemSusChem. 3 (2010) 654–678. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000054>.
- [20] M. Konsolakis, The role of Copper–Ceria interactions in catalysis science: Recent theoretical and experimental advances, Appl. Catal. B Environ. 198 (2016) 49–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.037>.
- [21] X. Yao, F. Gao, Q. Yu, L. Qi, C. Tang, L. Dong, Y. Chen, NO reduction by CO over  $\text{CuO-CeO}_2$  catalysts: effect of preparation methods, Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 1355–1366. <https://doi.org/10.1039/c3cy20805b>.
- [22] S. Sun, D. Mao, J. Yu, Z. Yang, G. Lu, Z. Ma, Low-temperature CO oxidation on  $\text{CuO/CeO}_2$  catalysts: the significant effect of copper precursor and calcination temperature, Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 3166–3181. <https://doi.org/10.1039/C5CY00124B>.
- [23] P. Zhu, J. Li, S. Zuo, R. Zhou, Preferential oxidation properties of CO in excess hydrogen over  $\text{CuO-CeO}_2$  catalyst prepared by hydrothermal method, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 2903–2909. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.033>.
- [24] X. Zheng, X. Zhang, X. Wang, S. Wang, S. Wu, Preparation and characterization of  $\text{CuO/CeO}_2$  catalysts and their applications in low-temperature CO oxidation, Appl. Catal. A Gen. 295 (2005) 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.048>.
- [25] J. Zhu, Y. Su, J. Chai, V. Muravev, N. Kosinov, E.J.M. Hensen, Mechanism and Nature of Active Sites for Methanol Synthesis from CO/CO<sub>2</sub> on Cu/CeO<sub>2</sub>, ACS Catal. 10 (2020) 11532–11544. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02909>.
- [26] S.T. Hossain, E. Azeeva, K. Zhang, E.T. Zell, D.T. Bernard, S. Balaz, R. Wang, A comparative study of CO oxidation over Cu-O-Ce solid solutions and CuO/CeO<sub>2</sub> nanorods catalysts, Appl. Surf. Sci. 455 (2018) 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.101>.

- [27] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Transition metal-promoted oxidation catalysis by fluorite oxides: A study of CO oxidation over Cu-CeO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 64 (1996) 283–294. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(96\)03135-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(96)03135-1).
- [28] A. Kubacka, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, Role of the Interface in Base-Metal Ceria-Based Catalysts for Hydrogen Purification and Production Processes, *ChemCatChem.* 7 (2015) 3614–3624. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500593>.
- [29] L. Li, L. Song, C. Chen, Y. Zhang, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, H. Wang, H. Ma, L. Ding, W. Zhu, Modified precipitation processes and optimized copper content of CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts for water–gas shift reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 19570–19582. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.158>.
- [30] D. Stošić, S. Bennici, V. Rakić, A. Auroux, CeO<sub>2</sub>-Nb205 mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction, *Catal. Today.* 192 (2012) 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.040>.
- [31] R. Qu, X. Gao, K. Cen, J. Li, Relationship between structure and performance of a novel cerium-niobium binary oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.035>.
- [32] K. Stawicka, P. Decyk, A. Wojtaszek-Gurdak, M. Ziolek, Comparative study of acid-basic properties of MCF impregnated with niobium and cerium species, *Catal. Today.* 325 (2019) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.025>.
- [33] M. Trejda, K. Stawicka, M. Ziolek, The role of Nb in the formation of sulphonic species in SBA-15 and MCF functionalised with MPTMS, *Catal. Today.* 192 (2012) 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.042>.
- [34] A. Held, E. Janiszewska, J. Czerepińska, J. Kowalska-Kuś, The design, synthesis and catalytic performance of vanadium-incorporated mesoporous silica with 3D mesoporous structure for propene epoxidation, *RSC Adv.* 10 (2020) 10144–10154. <https://doi.org/10.1039/D0RA00349B>.
- [35] C. Pirez, J.M. Caderon, J.P. Dacquin, A.F. Lee, K. Wilson, Tunable KIT-6 mesoporous sulfonic acid catalysts for fatty acid esterification, *ACS Catal.* 2 (2012) 1607–1614. <https://doi.org/10.1021/cs300161a>.
- [36] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, Jr., D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 254–255. <https://doi.org/10.1021/ja983218i>.
- [37] L. Hermida, J. Agustian, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Review of large-pore mesostructured cellular foam (MCF) silica and its applications, *Open Chem.* 17 (2019) 1000–1016. <https://doi.org/10.1515/chem-2019-0107>.
- [38] M.M.K. Bhuiya, M.G. Rasul, M.M.K. Khan, N. Ashwath, A.K. Azad, Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel - Part: 1 Selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 55 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.163>.
- [39] E.F. Aransiola, T. V. Ojumu, O.O. Oyekola, T.F. Madzimbamuto, D.I.O. Ikhu-Omoregbe, A review of current technology for biodiesel production: State of the art, *Biomass and Bioenergy.* 61 (2014) 276–297. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>.
- [40] H.H. Mardhiah, H.C. Ong, H.H. Masjuki, S. Lim, H. V. Lee, A review on latest

- developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 67 (2017) 1225–1236. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>.
- [41] A.F. Lee, J.A. Bennett, J.C. Manayil, K. Wilson, Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7887–7916. <https://doi.org/10.1039/C4CS00189C>.
- [42] B. Yan, Y. Zhang, G. Chen, R. Shan, W. Ma, C. Liu, The utilization of hydroxyapatite-supported CaO-CeO<sub>2</sub> catalyst for biodiesel production, *Energy Convers. Manag.* 130 (2016) 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.10.052>.
- [43] P. Kumar, R. Kaur, S. Verma, V. Chandra, The preparation and efficacy of SrO/CeO<sub>2</sub> catalysts for the production of dimethyl carbonate by transesterification of ethylene carbonate, *Fuel* 220 (2018) 706–716.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.137>.
- [44] D. Kryszak, M. Trejda, N. Benedyczak, M. Ziolek, Ca/MCF catalysts — The impact of niobium and material structure on basicity, *Catal. Today.* 325 (2019) 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.054>.
- [45] V. Chikán, Á. Molnár, K. Balázsik, One-Step Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone from Acetone and Hydrogen over Cu-on-MgO Catalysts, *J. Catal.* 184 (1999) 134–143. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2437>.
- [46] B.-Y. Coh, J.M. Hur, H.-I. Lee, Preparation and Characterization of Ni-CaO Catalyst for One Step Synthesis of MIBK (Methyl isobutyl ketone) from Acetone, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1999: pp. 453–456. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80117-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80117-7).
- [47] P.V.R. Rao, V.P. Kumar, G.S. Rao, K.V.R. Chary, Vapor phase selective hydrogenation of acetone to methyl isobutyl ketone (MIBK) over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 1665–1673. <https://doi.org/10.1039/c2cy20021j>.
- [48] Y.Z. Chen, B.J. Liaw, H.R. Tan, K.L. Shen, One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone and hydrogen over Pd/(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>) catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 205 (2001) 61–69. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00545-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00545-7).
- [49] D. Bomboş, G. Bozga, M. Bomboş, A. Ştefan, I. Stanciu, Reductive condensation of acetone to methyl isobutyl ketone on a bifunctional catalyst, *Chem. Pap.* 54 (2000) 171–176.
- [50] R. Pulikkal Thumbayil, J. Mielby, S. Kegnæs, Pd Nanoparticles Encapsulated in Mesoporous HZSM-5 Zeolite for Selective One-Step Conversion of Acetone to Methyl Isobutyl Ketone, *Top. Catal.* 62 (2019) 678–688. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01153-6>.
- [51] A.A. Nikolopoulos, B.W.-L. Jang, J.J. Spivey, Acetone condensation and selective hydrogenation to MIBK on Pd and Pt hydrotalcite-derived MgAl mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 296 (2005) 128–136.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.022>.
- [52] N. Cheikhi, M. Kacimi, M. Rouimi, M. Ziyad, L. Liotta, G. Pantaleo, G. Deganello, Direct synthesis of methyl isobutyl ketone in gas-phase reaction over palladium-loaded hydroxyapatite, *J. Catal.* 232 (2005) 257–267.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.016>.
- [53] C.R. Ho, S. Zheng, S. Shylesh, A.T. Bell, The mechanism and kinetics of methyl isobutyl

- ketone synthesis from acetone over ion-exchanged hydroxyapatite, *J. Catal.* 365 (2018) 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.005>.
- [54] G. Waters, O. Richter, B. Kraushaar-Czarnetzki, Gas-Phase Conversion of Acetone to MIBK over Bifunctional Metal/Carbon Catalysts. I. Investigation of the Acid–Base Sites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5701–5707. <https://doi.org/10.1021/ie060184b>.
- [55] S.M. Yang, Y.M. Wu, One step synthesis of methyl isobutyl ketone over palladium supported on A1PO4-11 and SAPO-11, *Appl. Catal. A Gen.* 192 (2000) 211–220. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00408-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00408-1).
- [56] L.M. Gandía, R. Malm, R. Marchand, R. Conanec, Y. Laurent, M. Montes, Application of a new hydrogenated aluminophosphate oxynitride (ALPON) as a catalytic support for the one-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone, *Appl. Catal. A Gen.* 114 (1994) L1–L7. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85105-0](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)85105-0).
- [57] G. Waters, O. Richter, B. Kraushaar-Czarnetzki, Gas-Phase Conversion of Acetone to Methyl Isobutyl Ketone over Bifunctional Metal/Carbon Catalysts. 2. Examination of the Hydrogenation Potential of Different Metals, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 6111–6117. <https://doi.org/10.1021/ie0601854>.
- [58] P.P. Yang, J.F. Yu, Z.L. Wang, M.P. Xu, Q.S. Liu, X.W. Yang, T.H. Wu, Preparation, characterization of MCM-56 and catalytic activity in one-step synthesis of MIBK from acetone, *Catal. Commun.* 6 (2005) 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.11.008>.
- [59] J.J. Gamman, S.D. Jackson, F.A. Wigzell, Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone over Pd/MgO/SiO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 8439–8443. <https://doi.org/10.1021/ie100770e>.
- [60] R.D. Hetterley, E.F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Multifunctional catalysis by Pd-polyoxometalate: one-step conversion of acetone to methyl isobutyl ketone, *Chem. Commun.* (2006) 782–784. <https://doi.org/10.1039/b515325e>.
- [61] S.C. Patankar, S.K. Dodiya, G.D. Yadav, Cascade engineered synthesis of ethyl benzyl acetoacetate and methyl isobutyl ketone (MIBK) on novel multifunctional catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 409 (2015) 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.018>.
- [62] X. Huang, G. Lu, K. Zhang, J. Liu, H. Zhang, Z. Guo, J. Tao, Selective synthesis of imines by direct oxidative coupling of amines on Cu-doped CeO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 514 (2020) 145948. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145948>.
- [63] S. Tanyıldızı, İ. Morkan, S. Özkar, Ceria supported copper(0) nanoparticles as efficient and cost-effective catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine borane, *Mol. Catal.* 434 (2017) 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.03.002>.
- [64] A.S. Piskun, J. Ftouni, Z. Tang, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijnincx, H.J. Heeres, Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst synthesis protocols on activity, *Appl. Catal. A Gen.* 549 (2018) 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.032>.
- [65] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels, *Green Chem.* 16 (2014) 516–547. <https://doi.org/10.1039/c3gc41492b>.

## Bibliografia

---

---

- [66] Z. Yan, L. Lin, S. Liu, Synthesis of  $\gamma$ -Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-derived Levulinic Acid over Ru/C Catalyst, Energy and Fuels. 23 (2009) 3853–3858. <https://doi.org/10.1021/ef900259h>.
- [67] A.M.R. Galletti, C. Antonetti, V. De Luise, M. Martinelli, A sustainable process for the production of  $\gamma$ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid, Green Chem. 14 (2012) 688. <https://doi.org/10.1039/c2gc15872h>.
- [68] S. Dutta, I.K.M. Yu, D.C.W. Tsang, Y.H. Ng, Y.S. Ok, J. Sherwood, J.H. Clark, Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review, Chem. Eng. J. 372 (2019) 992–1006. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.199>.
- [69] S.S.R. Gupta, M.L. Kantam, Selective hydrogenation of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst, Catal. Today. 309 (2018) 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.007>.

## 11. Wykaz osiągnięć naukowych

### 11.1. Publikacje naukowe

1. A. Wojtaszek-Gurdak, I. Sobczak, **K. Grzelak**, M. Ziolek, U. Hartfelder, J. A. van Bokhoven, *The role of pillarizing in MCM-22 on the dispersion of noble metals and catalytic activity*, Materials Research Bulletin 76 (2016) 169–178.
2. J. Wisniewska, **K. Grzelak**, S.P. Huang, I. Sobczak, C.M. Yang, M. Ziolek, *The influence of Zr presence in short channel SBA-15 on state and activity of metallic modifiers (Ag, Au, Cu, Fe)*, Catalysis Today 356 (2020) 165-177.
3. **K. Grzelak**, I. Sobczak, C.M. Yang, M. Ziolek, *Gold-copper catalysts supported on SBA-15 with long and short channels – characterization and the use in propene oxidation*, Catalysis Today 356 (2020) 155-164.
4. **K. Grzelak**, M. Ziolek, M. Trejda, *The impact of Ce/Nb dopant ratio on basicity of MCF modified with calcium species*, Catalysis Communications 142 (2020) 106045.
5. **K. Grzelak**, R. Pulikkal Thumbyil, S. Kegnæs, M. Trejda, A. Riisager, *Ce and Ca/Nb doped Pd-mesocellular foam catalysts for gas-phase conversion of acetone to methyl isobutyl keton*; Microporous and Mesoporous Materials 322 (2021) 111169.
6. L. Wolski, **K. Grzelak**, M. Muńko, M. Frankowski, T. Grzyb, G. Nowaczyk, *Insight into photocatalytic degradation of ciprofloxacin over CeO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites: Unravelling the synergy between the metal oxides and analysis of reaction pathways*, Applied Surface Science 563 (2021) 150338.
7. **K. Grzelak**, M. Trejda, *Spherical Silica Modified with Magnesium and Ruthenium—Synthesis, Characterization and Catalytic Properties*, Materials 14 (2021) 7378.
8. **K. Grzelak**, M. Trejda, A. Riisager, *Copper-ceria mesocellular foam silica as excellent catalyst for the reductive condensation of acetone to methyl isobutyl ketone*, ChemSusChem, 15 (2022) e202102012.

9. K. Grzelak, M. Trejda, J. Gurgul; *Impact of cerium oxide on the state and hydrogenation activity of ruthenium species incorporated on mesocellular foam silica*, Materials 15 (2022) 4877.

## 11.2. Udział w konferencjach naukowych

1. International Conference on Catalysis and Surface Chemistry 50-te Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 18-23.03.2018, Kraków, Polska. Poster: K. Grzelak, M. Trejda, M. Ziolek, *The impact of niobium and cerium on the basicity of calcium containing MCF materials*.
2. XXII Forum Zeolitowe 19-23.06.2018, Niepołomice, Polska. Prezentacja ustna: K. Grzelak, M. Trejda, M. Ziolek, *Ca/MCF doped with Nb and Ce as catalysts for transesterification of ethyl butyrate with methanol*.
3. GOLD 2018 15-18.07.2018, Paryż, Francja. Poster: K. Grzelak, C-M. Yang, I. Sobczak, M. Ziolek, *AuCu-SBA-15 and AuCu-Nb/SBA-15 catalysts – the effect of niobium and support structure on activity in propene oxidation*.
4. 53. Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie, 22-24.09.2021. Prezentacja: K. Grzelak, M. Trejda, *Spherical silica modified with magnesium and ruthenium – synthesis, characterization and catalytic properties*.
5. 4th International Conference on Applied Surface Science, 29-30.06.2021, konferencja online. Poster: K. Grzelak, R. Pulikkal Thumbayil, S. Kegnæs, A. Riisager, M. Trejda, *Ce and Ca/Nb doped Pd-mesocellular foam catalysts for gas-phase conversion of acetone to methyl isobutyl ketone*.
6. 8th Conference of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA Virtual), 5-7.07.2021, konferencja online. Poster: K. Grzelak, M. Trejda, M. Ziolek, *Ce and Nb as dopants in Ca/MCF system for enhancement of basicity*.
7. Catalysis Meet 2021 (International Meet on Catalysis, Chemical Engineering and Technology), 11-12.10.2021, konferencja online. Prezentacja ustna: K. Grzelak, M.

Trejda, *Layered spherical silica doped with magnesium and ruthenium as heterogeneous catalyst.*

8. Symposium on Catalysis, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Praga, Czechy, 8-9.11.2021. Poster: K. Grzelak, M. Trejda, A. Riisager, *Copper as attractive alternative to palladium in mesocellular foam silica catalyst for methyl isobutyl ketone production.*

9. 54. Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 1-3.06.2022. Poster: K. Grzelak, M. Trejda, J. Gurgul, *Impact of cerium oxide on the state and hydrogenation activity of ruthenium species incorporated on mesocellular foam silica.*

10. XX International Zeolite Conference, Valencia, Hiszpania, 3-8.07.2022. Prezentacja ustna: K. Grzelak, M. Trejda, A. Riisager, *MCF doped with copper and ceria as a promising alternative to palladium containing catalysts for the reductive condensation of acetone to methyl isobutyl ketone*".

11. 15<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis, Jastrzębia Góra, 4-8.09.2022. Prezentacja ustna: M. Trejda, K. Grzelak, J. Gurgul, *Impact of ceria on the state of ruthenium species incorporated on mesocellular foam silica and its activity in hydrogenation of levulinic acid.*

\*osoba prezentująca

### **11.3. Udział w projektach badawczych**

1. Grant nr 2019/35/N/ST5/01101, Narodowe Centrum Nauki, Kierownik Projektu: mgr Kalina Grzelak

2. Grant nr 2018/29/B/ST5/00137, Narodowe Centrum Nauki, Kierownik Projektu: prof. dr hab. Maria Ziółek

3. Grant nr 2018/28/C/ST5/00255, Narodowe Centrum Nauki, Kierownik Projektu: dr Łukasz Wolski



Fundusze  
Europejskie  
Wiedza Edukacja Rozwój



UNIWERSYTET  
IM. ADAMA MICKIEWICZA  
W POZNANIU

Unia Europejska  
Europejski Fundusz Społeczny



ChemInter - wysokiej jakości międzynarodowy i interdyscyplinarny program studiów doktoranckich  
realizowany na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Nr projektu POWR.03.02.00-00-I026/16

## Praca doktorska

*Badanie wpływu ceru na właściwości powierzchniowe i aktywność katalityczną modyfikowanych wybranymi metalami (Ca, Nb, Pd, Cu, Ru) mezoporowatych pianek krzemionkowych*

*Influence of cerium on surface properties and catalytic activity on metal-modified (Ca, Nb, Pd, Cu, Ru) mesoporous silica foams*

### Część B. Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej

Autor: mgr Kalina Grzelak

Promotor: Prof. UAM dr hab. Maciej Trejda

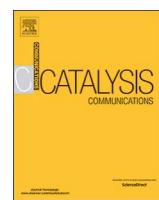
Zakład Katalizy Heterogenicznej,

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu



UNIWERSYTET  
IM. ADAMA MICKIEWICZA  
W POZNANIU

Poznań 2022



## Short communication

**The impact of Ce/Nb dopant ratio on basicity of MCF modified with calcium species**

Kalina Grzelak, Maria Ziolek, Maciej Trejda\*

Adam Mickiewicz University in Poznań, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8, PL-61-614 Poznań, Poland

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Mesoporous materials  
Ca  
Ce  
Nb modification  
Basicity  
Transesterification

## ABSTRACT

Mesostructured cellular foams (MCF) were modified with calcium (20 wt%) and dopants (cerium and niobium; Ce/Nb = 2:2, 1:3, 3:1) using wetness impregnation. The samples obtained were used in model reaction, i.e. transesterification of ethyl butyrate with methanol. The application of dopants in non-equivalent weight loadings significantly increased the activity of Ca/MCF catalysts. This activity was dependent on the ratio of Ce to Nb in the sample which determined the oxidation state of cerium. The application of the equivalent amount of Nb and Ce resulted in the formation of cerium niobate that finally decreased the activity of Ca species.

**1. Introduction**

Many important industrial processes including biomass transformation are carried out in alkaline conditions in the presence of homogeneous catalysts, which requires neutralization of the post-reaction mixture and supply of a fresh catalyst portion in every cycle [1]. The potential corrosion of the reactor and its connectors also has to be taken into account. Heterogeneous catalysts can eliminate the above-mentioned disadvantages, however, development of effective solid catalysts is still a challenge.

Alkali metal oxides such as CaO, MgO or Na<sub>2</sub>O and their mixtures are commonly applied in transesterification reaction giving a high yield of vegetable oils transformation to fatty acid methyl esters [1]. Nevertheless, the metal oxide providing basic sites tends to migrate to the homogeneous phase and undergo saponification, which makes the catalyst significantly less active in the next cycle [1,2]. To solve this problem the alkali metal oxide was proposed to be mixed with transition metal oxide (like NiO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or ZnO), which resulted in stabilization of the active components and allowed the catalyst reutilization [3,4]. Attempts have been made to use also cerium oxide as an additive to alkali metal oxides [5]. Its use in a physical mixture with calcium oxide led not only to an increase in the activity in palm oil transesterification with methanol, but most importantly, to the reduction of leaching of the active phase which permitted the effective reusability of the catalyst within 18 cycles.

Ceria (cerium oxide) with acid-base properties is an interesting additive for catalytic material and finds application in many reactions [6]. Combining ceria with another transition metal oxide can boost the

catalyst's activity by interatomic interactions [7,8]. Ceria has been reported to improve selectivity and basicity of Cu/AlCeO in the carbon dioxide hydrogenation to methanol [8]. Interaction between copper and the support resulted in superior reaction performance to that obtained on ZnAlO. When using heterogeneous basic catalysts we have to face also another important issue. The raw feedstock of biomass usually consists of large molecules. Therefore, the target catalyst should have large surface area and open pore system enabling free flow of regents. It has been documented that besides mesoporosity the internal structure of pores can be also a rate-limiting factor [9]. Two mesoporous materials, i.e. SBA-15 and KIT-6 with two-dimensional and three-dimensional pore system, respectively, have been investigated [9]. It was shown that the interconnectivity of pores in KIT-6 enhanced mass transfer giving higher conversion of fatty acids in esterification with methanol.

Taking into account the above-mentioned aspects, in this study the three-dimensional mesostructured cellular foams (MCF) were chosen as a support for calcium species. MCF is characterized by large spherical pores (diameter 20–50 nm) interconnected via windows (10–25 nm) and surface area up to 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [10]. This material allows incorporation of a relatively large amount of calcium. It has been found that the addition of niobium to the ordered mesoporous material can stabilize its structure upon modification with calcium precursor [11]. For this reason, niobium was also used as a dopant in this study. Moreover, it has been recently found that simultaneous impregnation of cerium and niobium can induce a synergistic interaction between those two elements [12]. To get a deeper insight into this phenomenon, Ce and Nb were applied in different weight ratios in this study. The effect

\* Corresponding author.

E-mail address: [tmaciej@amu.edu.pl](mailto:tmaciej@amu.edu.pl) (M. Trejda).

of the interaction of calcium, niobium and cerium was examined in the model transesterification process, i.e. the reaction of ethyl butyrate with methanol.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of the catalyst

Mesocellular foam (MCF), was synthesized according to the procedure described in [13]. The MCF support was modified with niobium and cerium by one-pot wetness impregnation using methanol solution of niobium (V) ethoxide (Sigma Aldrich, 99.95%) and cerium (III) nitrate hexahydrate (Sigma Aldrich, 99.99%) in the specific amounts to obtain 1:3, 2:2 or 3:1 weight loadings of the metals. In the second step, the materials were impregnated with 20 wt% of calcium using calcium acetate monohydrate (Sigma-Aldrich, 99%). The catalysts were calcined in air at 773 K for 5 h after niobium and cerium impregnation and later at 973 K also in air for 5 h after incorporation of calcium. Three catalysts were synthesized: Ca/1Ce3Nb/MCF, Ca/2Ce2Nb/MCF and Ca/3Ce1Nb/MCF, where numbers in acronyms correspond to weight loading % of Ce and Nb.

Additionally, Ca/MCF with 20 wt. % of calcium (calcined at 973 K for 5 h), already described in [14], served as reference material.

### 2.2. Characterization techniques

The catalysts obtained were characterized using the low-temperature N<sub>2</sub> adsorption/desorption, X-ray diffraction, UV-vis spectroscopy, CO<sub>2</sub> temperature programmed desorption, X-ray photoelectron spectroscopy. The catalysts were applied in the reaction of cyclization and dehydration of 2,5-hexanedione to determine their acid/base properties. The conditions of measurements are described in details in supporting materials.

### 2.3. Test reactions

The model reaction of transesterification of ethyl butyrate with methanol was carried out in liquid phase at 333 K for 8 h using 64 mg of the catalyst calcined prior the reaction at 973 K for 4 h. The details of the process are shown in supporting materials.

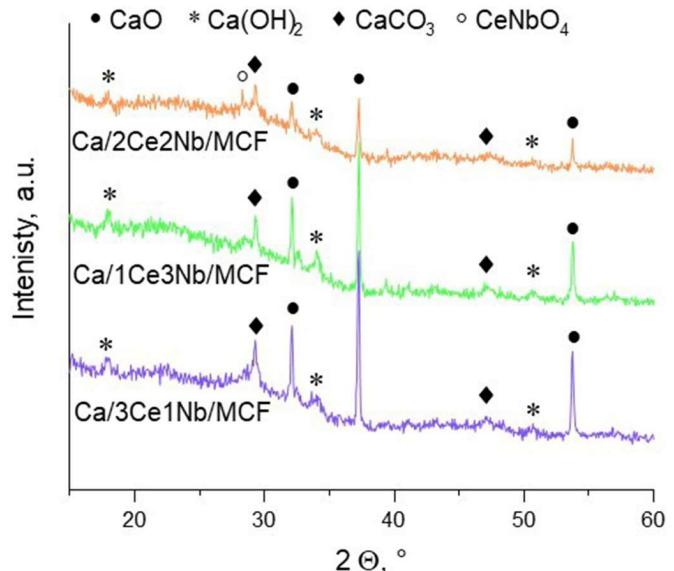
## 3. Results and discussion

### 3.1. Textural/structural characterization

Table 1 shows the textural parameters of the materials prepared characterized by low-temperature nitrogen adsorption/desorption. The isotherms of type IV(a) [15] presented in Fig. S-1 confirm the mesoporous character of the catalysts. Relatively large surface area 645 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> of MCF support is significantly reduced to ca. 234–258 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> after loading of metals (24 wt. % in total of Ce, Nb, Ca). The same effect is observed for pore volume (decrease from 2.55 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> for MCF to ca. 1.10 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> for metal-modified samples),

**Table 1**  
Textural parameters of the catalysts extracted from nitrogen physisorption analysis.

Catalyst	BET surface area [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Pore volume [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Pore diameter [nm]	
			Window (des)	Cell (ads)
MCF	645	2.55	19.6	35.5
Ca/2Ce2Nb/MCF	234	1.15	17.6	32.5
Ca/1Ce3Nb/MCF	258	1.12	17.5	29.5
Ca/3Ce1Nb/MCF	237	1.03	15.5	29.1



**Fig. 1.** XRD patterns of the calcined catalysts.

suggesting that metal derived species were located inside the pores. A non-equivalent content of niobium and cerium to a high degree influences the value of pore diameter. A bigger drop in cell diameter observed for Ca/3Ce1Nb/MCF and Ca/1Ce3Nb/MCF than for Ca/2Ce2Nb/MCF indicates that in these samples the amount of metal anchored inside the pores was larger than in the sample with niobium and cerium added in the same amounts. This phenomenon should be correlated with the formation of mixed oxide in case of Ca/2Ce2Nb/MCF, which is documented in next paragraph. The textural parameters are described in details in supporting materials.

### 3.2. Crystalline metal species

X-ray diffraction measurements enabled detection of crystalline forms of metals present after modification of the support (Fig. 1). As a results of calcination, calcium acetate evolved to various forms giving characteristic reflections of hydroxide (18.0°, 34.0°, 50.7° of 2θ), carbonate (29.4°, 47.1° of 2θ) and calcium oxide as major species (32.1°, 37.3°, 53.8° of 2θ). Relative peak intensities of calcium oxide and calcium carbonate (given in brackets), calculated on the basis of the most intense reflections, imply that the excess of calcium oxide changes in the following order: Ca/1Ce3Nb/MCF (3.30) ≥ Ca/3Ce1Nb/MCF (3.24) > Ca/2Nb2Ce/MCF (1.50). The last sample exhibits the lowest peak intensities of all crystalline Ca species. There are no signals coming from the support as it is amorphous. XRD patterns do not reveal the presence of any crystalline species of niobium or cerium oxides as well, which should be attributed to low loading of those metals and/or a high dispersion of the metal species. However, there is one reflex at 28.3° which is characteristic of cerium niobate (CeNbO<sub>4</sub>) [16–18]. Interestingly, the highest intensity of this peak was observed for the sample Ca/2Nb2Ce/MCF.

### 3.3. The state of transition metals

The state of transition metals in the catalysts was characterized by the UV-vis spectroscopy. The spectra show a broad band in the range from 220 to 350 nm with three deconvoluted bands (Fig. S-2). According to literature [19], the bands at ca. 222–225 nm and 247–258 nm are characteristic of tetra- and penta-coordinated niobium species, respectively. For the sample with 3 wt. % of niobium, there is an additional band with a maximum at 307 nm assigned to the presence of bulk niobium oxide. This band is blue-shifted for Ca/2Ce2Nb/MCF

(297 nm) and Ca/3Ce1Nb/MCF (289 nm) due to the increased participation of cerium in the form of cerium oxide and can be ascribed to the charge transfer from oxygen to Ce<sup>4+</sup> [20]. The absorption band coming from O<sup>2-</sup>...Ce<sup>3+</sup> is possibly overlapping with the signal coming from tetra-coordinated niobium. The majority of niobium atoms are tetra- or penta-coordinated, which is in line with the absence of reflections coming from niobium(V) oxide in the XRD patterns. Moreover, the results of nitrogen physisorption (Table 1) show that the sample with the highest loading of cerium (Ca/3Ce1Nb/MCF) has significantly smaller window diameter as well as pore volume in comparison with the one with the highest amount of niobium introduced (Ca/1Ce3Nb/MCF). This suggests that cerium oxide nanoparticles are located mainly in the windows of MCF material and cause the highest size drop after loading of calcium species.

Some additional information concerning the state of metal species can be deduced from XPS spectroscopy measurements. The chemical composition of sample surfaces based on XPS measurements are presented in Table S-1. The region of Ca 2p (Fig. S-3) revealed the well-resolved spin-orbit split 2p doublet with the Ca 2p<sub>3/2</sub> at 347.6 eV characteristic of the presence of calcium species, which can occur in the form of oxide, carbonate or hydroxide. The presence of calcium oxide species can be deduced from the O 1s region, where apart from the characteristic signal of the oxygen from silica lattice (~533.2 eV) [21], there is also another one in the region from 531.5 up to 531.8 eV, typical of lattice oxygen in metal oxides, as in CaO species [22]. However, one should take into account that a similar energy is reported also for carbonates species.

XPS data confirmed the presence of niobium (V) evidenced by the bands assigned to Nb 3d<sub>5/2</sub> at ca. 207.8 (Ca/1Ce3Nb/MCF), 208.2 (Ca/2Ce2Nb/MCF) and 207.6 eV (Ca/3Ce1Nb/MCF) and their corresponding doublets (Fig. 2). For Ca/2Ce2Nb/MCF this band is shifted towards higher values of binding energy, implying interaction with cerium and formation of mixed oxide phase. It is in line with the observation of cerium niobate in the XRD pattern of this sample. Moreover, the spectrum shows two doublets revealing the minor evolution of niobium (IV) on the surface, evidenced by the bands at lower values of binding energy, i.e. 206.5 eV and 209.7 eV [23,24]. Coexistence of reduced niobium (IV) and cerium oxide has been postulated in literature by several authors [25,26]. In [27] it was shown that the addition

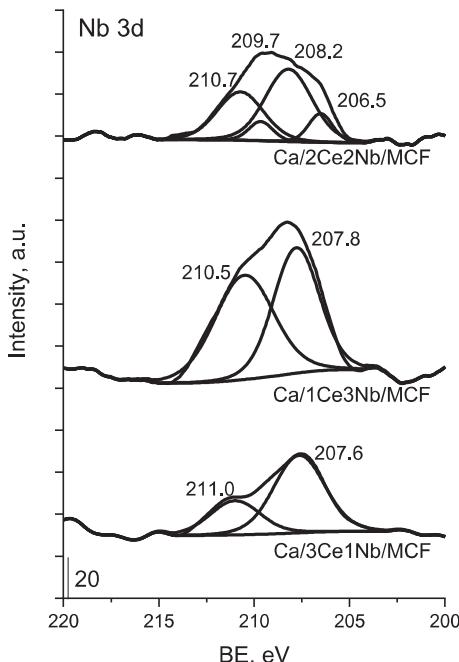


Fig. 2. XP spectra of the calcined catalysts in the Nb 3d region.

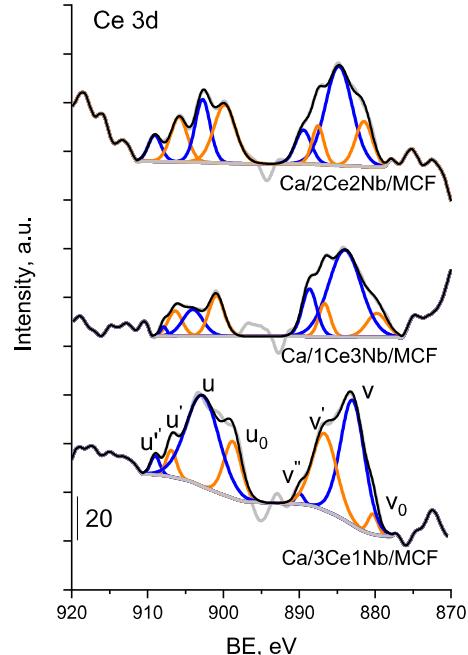


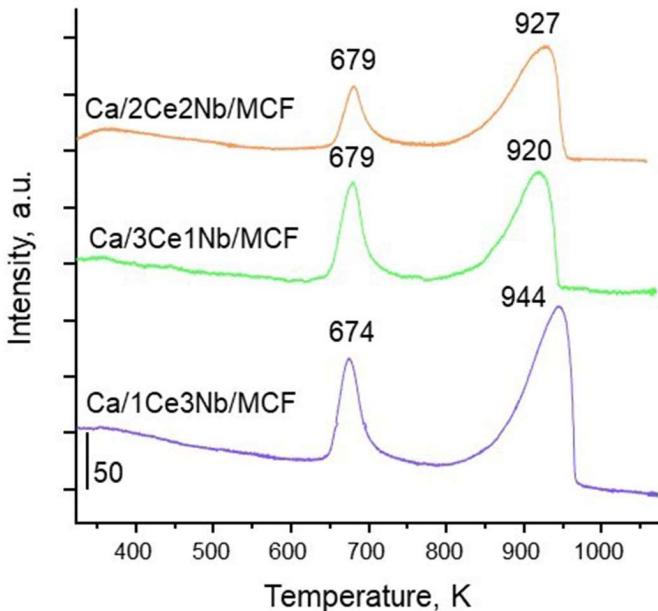
Fig. 3. XP spectra of the calcined catalysts in the Ce 3d region.

of niobia to ceria caused an increase in the content of Ce<sup>3+</sup>, which was responsible for oxygen vacancies in ceria and thus charge imbalance. Therefore, the XP spectra in the Ce 3d region were analyzed.

Cerium gave a complex series of peaks in the Ce 3d region of 875–920 eV (Fig. 3). Interpretation of the XP spectra of cerium oxide is rather complicated as cerium occurs in two different oxidation states causing multiple peak-set [28]. The spectra were deconvoluted into four pairs of peaks: two doublets attributed to Ce(IV), v-u, v''-u'', and the other two assigned to Ce(III), v<sup>0</sup>-u<sup>0</sup> and v'-u'. The additional doublet of v'''-u''' coming from Ce (IV) was hardly found due to the low loading of cerium (1–3 wt%). The calculated ratio of Ce<sup>3+</sup>/(Ce<sup>3+</sup> + Ce<sup>4+</sup>) revealed that in the Ca/2Ce2Nb/MCF (0.419) there was more Ce<sup>3+</sup> than in the other two catalysts (0.309 for Ca/1Ce3Nb/MCF and 0.345 for Ca/3Ce1Nb/MCF). This indicates that mixing cerium and niobium in the same weight ratio contributed to inclusion of niobium into cerium oxide structure which resulted in increased participation of Ce<sup>3+</sup> balanced by Nb<sup>5+</sup> and partially reduced niobium (Nb<sup>4+</sup>). On the basis of the above-mentioned data, it can be postulated that oxygen vacancies generated in Ca/2Ce2Nb/MCF became possible coordination sites for calcium oxide, which is reflected in the previously mentioned O 1s spectrum, where the band assigned to the oxygen from metal oxides indicates increased participation of this oxygen relative to the oxygen from the silica lattice, in comparison with the two other samples Ca/1Ce3Nb/MCF and Ca/3Ce1Nb/MCF. This band is also shifted towards higher binding energy values (from 531.5 to 531.8 eV) indicating interaction with other elements.

### 3.4. Determination of materials basicity

The temperature-programmed desorption of CO<sub>2</sub> was applied to investigate the basicity of the catalysts. TPD-CO<sub>2</sub> profiles show two peaks of carbon dioxide desorption (Fig. 4). The one at ca. 675 K is assigned to CO<sub>2</sub> desorbing from calcium oxide species, whereas the second one at ca. 940 K is related to the decomposition of carbonate and desorption of CO<sub>2</sub> from calcium carbonate [14]. It is known that the form of calcium species potentially active for the transesterification reaction is calcium oxide. The differences between the desorption temperature of each species were insignificant indicating rather similar strengths of basic sites. The number of basic sites was estimated on the



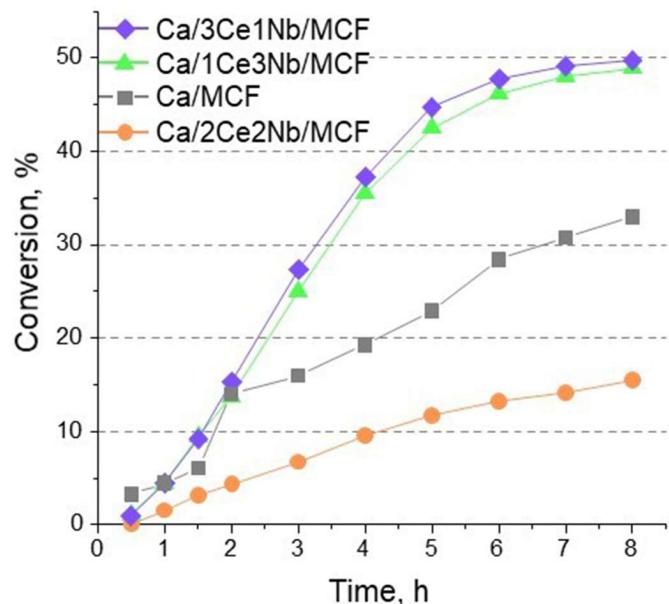
**Fig. 4.**  $\text{CO}_2$ -TPD profiles of the catalysts.

grounds of differences in area under the desorption peaks. The content of  $\text{CO}_2$  chemisorbed on calcium oxide (presented as the area under the peak) changed in the following order  $\text{Ca}/\text{1Ce3Nb}/\text{MCF}$  (2688) >  $\text{Ca}/\text{3Ce1Nb}/\text{MCF}$  (2508) > (1439)  $\text{Ca}/\text{2Ce2Nb}/\text{MCF}$ , while the ratio of the area of the signals from calcium oxide and calcium carbonate descended in the order  $\text{Ca}/\text{3Ce1Nb}/\text{MCF}$  (0.41) >  $\text{Ca}/\text{1Ce3Nb}/\text{MCF}$  (0.25) >  $\text{Ca}/\text{2Ce2Nb}/\text{MCF}$  (0.20). The highest amount of calcium oxide accessible for  $\text{CO}_2$  was determined for  $\text{Ca}/\text{1Ce3Nb}/\text{MCF}$  and  $\text{Ca}/\text{3Ce1Nb}/\text{MCF}$ . This is in agreement with the XRD data as the peaks from calcium oxide were the most intense for these catalysts. Therefore, it can be concluded that two over-mentioned materials exhibit a greater number of basic sites than the  $\text{Ca}/\text{2Ce2Nb}/\text{MCF}$  sample.

This conclusion was confirmed by the test reaction, i.e. the cyclization and dehydration of 2,5-hexanedione (Table 2). The reaction can run along the two pathways: either catalyzed by basic sites leading to the formation of 3-methyl-2-cyclopentenone (MCP) or by acidic sites producing 2,5-dimethylfuran (DMF). Major formation of MCP revealed the dominant basic properties of the catalysts. In the presence of  $\text{Ca}/\text{1Ce3Nb}/\text{MCF}$  and  $\text{Ca}/\text{3Ce1Nb}/\text{MCF}$  the conversion of 2,5-hexanedione was twice greater than in the presence of  $\text{Ca}/\text{2Ce2Nb}/\text{MCF}$  (50–59% and 25%, respectively). The two former have a definitely higher number of basic active sites.

### 3.5. Transesterification of ethyl butyrate with methanol

Transesterification of ethyl butyrate with methanol was investigated as a model reaction of biodiesel production (Fig. 5). The reaction was carried out at 333 K for 8 h. The highest conversion was obtained for  $\text{Ca}/\text{3Ce1Nb}/\text{MCF}$  and  $\text{Ca}/\text{1Ce3Nb}/\text{MCF}$ , reaching ca. 49%. It is in agreement with the XRD and TPD- $\text{CO}_2$  data, i.e. the highest  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  peak ratio (XRD) and peak area of  $\text{CO}_2$  desorbed from calcium oxide (TPD- $\text{CO}_2$ ). This result also confirms that calcium oxide affects the



**Fig. 5.** Conversion of transesterification of ethyl butyrate with methanol over time (results for  $\text{Ca}/\text{MCF}$  comes from [14]).

reaction rate. To investigate the impact of dopants (cerium and niobium) on the catalyst activity, the sample without transition metals ( $\text{Ca}/\text{MCF}$ ) was applied in the reaction and gave 33% of conversion after 8 h. Therefore, it is clear that niobium and cerium have a positive effect on catalytic performance, however, this effect depends on the contents of both metals. The same content of Nb and Ce leads to a significant decrease in conversion, whereas otherwise the conversion increases. The same trend was observed for the catalyst activity in the cyclization of 2,5-hexanedione. The catalytic results are in line with XPS data pointing out the formation of mixed oxide for the equivalent Nb and Ce weight ratio. The system of reduced Ce and Nb creates vacant sites for coordination with oxygen from calcium oxide, making it inactive in the transesterification process. For the most active samples the additional tests were also applied to screen the reproducibility and possible recycling of catalysts (Fig. S-4). Contrary to the previous reports shown in [14] in which samples were totally inactive in the next catalytic cycle, the materials obtained in this study remain almost the same ( $\text{Ca}/\text{1Ce3Nb}/\text{MCF}$ ) or lower activity ( $\text{Ca}/\text{3Ce1Nb}/\text{MCF}$ ).

### 4. Conclusions

Mesocellular foam (MCF) based catalysts modified with cerium and niobium in various weight loadings (1:3, 2:2, 3:1) as dopants and with calcium as an active center, were prepared. The obtained catalysts were applied in the model transesterification process, i.e. the reaction of ethyl butyrate with methanol. The activity of calcium oxide in the materials obtained was influenced by the content of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$  in the introduced cerium species as well as the state of niobium species. In the case of equivalent amounts of Nb and Ce, the formation of mixed oxide (cerium niobate) was postulated. The oxygen vacant sites (deduced from the amount of  $\text{Ce}^{3+}$ ) formed in such materials could coordinate oxygen from  $\text{CaO}$ , which leads to much lower activity in transesterification process. Non-equivalent weight loading of cerium and niobium (1:3 and 3:1) resulted in an increased amount of cerium and niobium oxides, which enhanced the basicity of material obtained. It was reflected in the activity in the transesterification process much higher than for the catalyst without dopants, i.e.  $\text{Ca}/\text{MCF}$  sample. A deeper analysis of the influence of cerium-niobium interaction on the basicity of the catalysts containing calcium species will be a subject of a separate work.

**Table 2**  
Catalytic performance of the studied catalysts in 2,5-hexanedione cyclization.

Catalyst	Conversion (%)	MCP (%)	DMF (%)
$\text{Ca}/\text{2Ce2Nb}/\text{MCF}$	25	99	1
$\text{Ca}/\text{1Ce3Nb}/\text{MCF}$	50	96	4
$\text{Ca}/\text{3Ce1Nb}/\text{MCF}$	59	98	2

## Acknowledgement

National Research Center in Poland (project no. 2018/29/B/ST5/00137) is acknowledged for financial support.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106045>.

## References

- [1] H.H. Mardhiah, H.C. Ong, H.H. Masjuki, S. Lim, H.V. Lee, A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 67 (2017) 1225–1236, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>.
- [2] A.F. Lee, J.A. Bennett, J.C. Manayil, K. Wilson, Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7887–7916, <https://doi.org/10.1039/C4CS00189C>.
- [3] S.H. Teo, U. Rashid, Y.H. Taufiq-Yap, Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* oil using calcium based mixed oxide catalysts, *Fuel.* 136 (2014) 244–252, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.062>.
- [4] Y.H. Taufiq-Yap, H.V. Lee, M.Z. Hussein, R. Yunus, Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 827–834, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.11.011>.
- [5] W. Thitsartarn, S. Kawi, An active and stable CaO-CeO<sub>2</sub> catalyst for transesterification of oil to biodiesel, *Green Chem.* 13 (2011) 3423–3430, <https://doi.org/10.1039/c1gc15596b>.
- [6] L. Vivier, D. Duprez, Ceria-based solid catalysts for organic chemistry, *ChemSusChem.* 3 (2010) 654–678, <https://doi.org/10.1002/cssc.201000054>.
- [7] N.D. Charisiou, G.I. Siakavelas, B. Dou, V. Sebastian, S.J. Hinder, M.A. Baker, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, Nickel supported on AlCeO<sub>3</sub> as a highly selective and stable catalyst for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction, *Catalysts.* 9 (2019) 411, <https://doi.org/10.3390/cata9050411>.
- [8] S. Li, Y. Wang, B. Yang, L. Guo, A highly active and selective mesostructured Cu/AlCeO catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *Appl. Catal. A Gen.* 571 (2019) 51–60, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.008>.
- [9] C. Pirez, J.M. Caderon, J.P. Dacquin, A.F. Lee, K. Wilson, Tunable KIT-6 mesoporous sulfonic acid catalysts for fatty acid esterification, *ACS Catal.* 2 (2012) 1607–1614, <https://doi.org/10.1021/cs300161a>.
- [10] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows [5], *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 254–255, <https://doi.org/10.1021/ja983218i>.
- [11] M. Trejda, D. Kryszak, M. Ziolek, Insight into the interaction of calcium species with mesoporous silica and niobiosilica, *Mater. Res. Bull.* 97 (2018) 530–536, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.050>.
- [12] K. Stawicka, P. Decyk, A. Wojtaszek-Gurdak, M. Ziolek, Comparative study of acid-basic properties of MCF impregnated with niobium and cerium species, *Catal. Today* 325 (2019) 2–10, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.025>.
- [13] M. Trejda, K. Stawicka, M. Ziolek, The role of Nb in the formation of sulphonate species in SBA-15 and MCF functionalised with MPTMS, *Catal. Today* 192 (2012) 130–135, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.042>.
- [14] D. Kryszak, M. Trejda, N. Benedyczak, M. Ziolek, Ca/MCF catalysts — the impact of niobium and material structure on basicity, *Catal. Today* 325 (2019) 11–17, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.054>.
- [15] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069, <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [16] J.G. Thompson, R.L. Withers, F.J. Brink, Modulated structures in oxidized cerium niobates, *J. Solid State Chem.* 143 (1999) 122–131, <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8096>.
- [17] Y. Liu, B. Zhang, Z. Fu, A. Chang, New negative temperature coefficient ceramics in Ca<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>MoO<sub>4</sub>–CeNbO<sub>4</sub> system, *Mater. Lett.* 264 (2020) 127319, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127319>.
- [18] R.J. Packer, S.J. Skinner, A.A. Yaremchenko, E.V. Tsipis, V.V. Kharton, M.V. Patrakeev, Y.A. Bakhteeva, Lanthanum substituted CeNbO<sub>4</sub> + 8 scheelite: mixed conductivity and structure at elevated temperatures, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 3503–3511, <https://doi.org/10.1039/b606261j>.
- [19] M. Ziolek, I. Nowak, J.C. Lavallee, Acidity study of Nb-containing MCM-41 mesoporous materials. Comparison with that of Al-MCM-41, *Catal. Lett.* 45 (1997) 259–265, <https://doi.org/10.1023/A:1019000619962>.
- [20] K.N. Rao, P. Bharali, G. Thirumurthulu, B.M. Reddy, Supported copper-ceria catalysts for low temperature CO oxidation, *Catal. Commun.* 11 (2010) 863–866, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.03.009>.
- [21] F. Márquez, C. Morant, V. López, F. Zamora, T. Campo, E. Elizalde, An alternative route for the synthesis of silicon nanowires via porous anodic alumina masks, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–7, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-495>.
- [22] D.K. Dumbre, V.R. Choudhary, N.S. Patil, B.S. Upadhe, S.K. Bhargava, Calcium oxide supported gold nanoparticle as catalyst for the selective epoxidation of styrene by t-butyl hydroperoxide, *J. Colloid Interface Sci.* 415 (2014) 111–116, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.016>.
- [23] H.T. Kreissl, M.M.J. Li, Y.K. Peng, K. Nakagawa, T.J.N. Hooper, J.V. Hanna, A. Shepherd, T.S. Wu, Y.L. Soo, S.C.E. Tsang, Structural studies of bulk to nanosize niobium oxides with correlation to their acidity, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 12670–12680, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06856>.
- [24] Y. Wang, S. Aghamohammadi, D. Li, K. Li, R. Farrauto, Structure dependence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-X supported manganese oxide for catalytic oxidation of propane: enhanced oxidation activity for MnO<sub>x</sub> on a low surface area Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-X, *Appl. Catal. B Environ.* 244 (2019) 438–447, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.066>.
- [25] P. Wang, S. Chen, S. Gao, J. Zhang, H. Wang, Z. Wu, Niobium oxide confined by ceria nanotubes as a novel SCR catalyst with excellent resistance to potassium, phosphorus, and lead, *Appl. Catal. B Environ.* 231 (2018) 299–309, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.024>.
- [26] L. Yan, Y. Liu, K. Zha, H. Li, L. Shi, D. Zhang, Deep insight into the structure-activity relationship of Nb modified SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 502–514, <https://doi.org/10.1039/c6cy02242a>.
- [27] R. Qu, X. Gao, K. Cen, J. Li, Relationship between structure and performance of a novel cerium-niobium binary oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 290–297, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.035>.
- [28] J.M. Sánchez-Amaya, G. Blanco, F.J. García-García, M. Bethencourt, F.J. Botana, XPS and AES analyses of cerium conversion coatings generated on AA5083 by thermal activation, *Surf. Coat. Technol.* 213 (2012) 105–116, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.027>.



The impact of Ce/Nb dopant ratio on basicity of MCF modified with calcium  
species

Kalina Grzelak, Maria Ziolek, Maciej Trejda\*

*Adam Mickiewicz University in Poznań, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8, PL-61-  
614 Poznań, Poland*

\*Corresponding author: tmaciej@amu.edu.pl

tel.: 0048 61 8291807

***Supporting materials***

## ***Characterization***

***N<sub>2</sub> adsorption/desorption.*** The measurements were performed using a Micromeritics ASAP 2020 apparatus at 77 K. Before adsorption, the sample (ca. 100 mg) was outgassed at 573 K under the vacuum (< 1.3 Pa) for 10 h. The surface area was calculated using the BET method with 6 points of freedom, the correlation coefficient at least 0.99999. Pore volume, cells and windows diameter were calculated according to Broekhoff-de Boer method with BJH Fass correction.

***X-ray diffraction.*** The measurements were performed using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda=0.154$  nm) and at a step of  $0.05^\circ\text{ s}^{-1}$ .

***UV-vis spectroscopy.*** UV–vis spectra were recorded on a Varian-Cary 300 Scan UV–visible spectrophotometer with an integrated sphere CA-30I. The solid materials in the form of powders were placed into a cell equipped with a quartz window. The spectra were recorded in the range from 800 to 190 nm. Spectralon was used as reference material. The Kubelka-Munk function (F(R)) was used to convert spectra.

***X-ray photoelectron spectroscopy.*** XPS analyses were performed using an ultra-high vacuum photoelectron spectrometer based on Phoibos 150 NAP analyzer (Specs) and allowed to measure the state and concentration of elements on the material's surface. The operating pressure in the chamber was close to  $5\times10^{-9}$  mbar. The materials examined were irradiated with a monochromatic Al K $\alpha$  radiation (1486.6 eV). The binding energy was corrected to Si 2p, with the known binding energy of 103.4 eV.

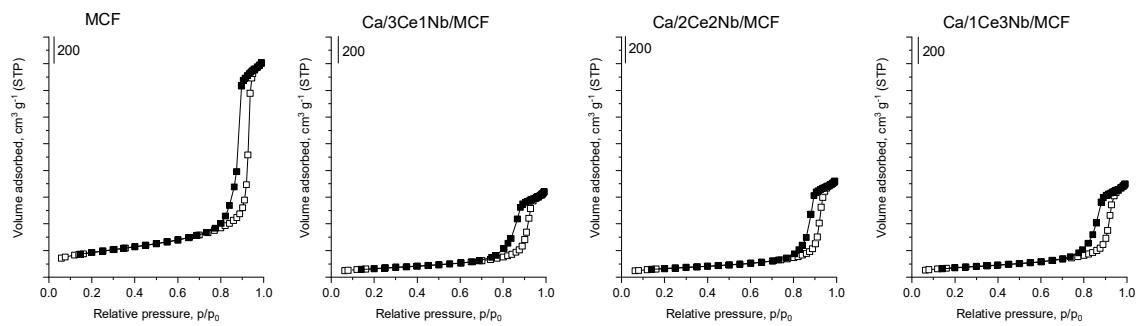
***Temperature programmed desorption of CO<sub>2</sub>.*** The temperature-programmed desorption of CO<sub>2</sub> was carried out using a quartz tube reactor. Prior to the measurement, a sample (30 mg) was heated at 533 K for 2 h in helium flow ( $40\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ). Then, the carbon dioxide adsorption was performed for 30 min. To do so the sample was purged with 10 vol.% of CO<sub>2</sub>

in He ( $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) at 323 K. After this, the sample was left in helium flow to remove unbonded CO<sub>2</sub> at the same temperature. Desorption was performed with the temperature ramp  $10 \text{ K min}^{-1}$  up to 1173 K. Carbon dioxide was measured by the thermal conductivity detector.

### ***Test reactions***

***Cyclization and dehydration of 2,5-hexanedione.*** The transformation of 2,5-hexanedione (2,5-HDN) was performed in a tubular down-flow reactor under atmospheric pressure using nitrogen as a carrier gas. Before the reaction, the catalyst (50 mg) was activated at 673 K for 2 h under a nitrogen flow of  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Next, the temperature was decreased to 623 K and 0.5 cm<sup>3</sup> of 2,5-HDN was passed continuously into the catalysts by using a pump system (KD Scientific). The reaction products were collected within 30 minutes of the reaction in a cold trap (2-propanol with liquid nitrogen) and analyzed by SRI 310C chromatograph equipped with a capillary DB-1 column (30 m) and TCD detector.

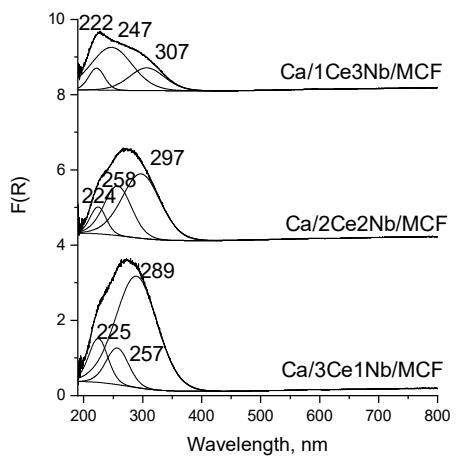
***Transesterification of ethyl butyrate with methanol.*** Transesterification of ethyl butyrate with methanol was performed in a liquid phase in a glass reactor using an EasyMax Work Station. Before the reaction, the catalyst was calcined at 973 K for 4 h (temperature ramp  $1 \text{ K min}^{-1}$ ). A mixture of ethyl butyrate (5.4688 g) and methanol (5.9325 g) was heated to 333 K and then 64 mg of catalyst was added. The progress of the reaction (qualitative and quantitative analysis) was monitored by a GC–MS chromatograph equipped with a DB-1 column (30 m). Moreover, for the most active catalysts the recycling tests were performed. The catalysts were separated after reaction from the reaction mixture and new reagents were added.



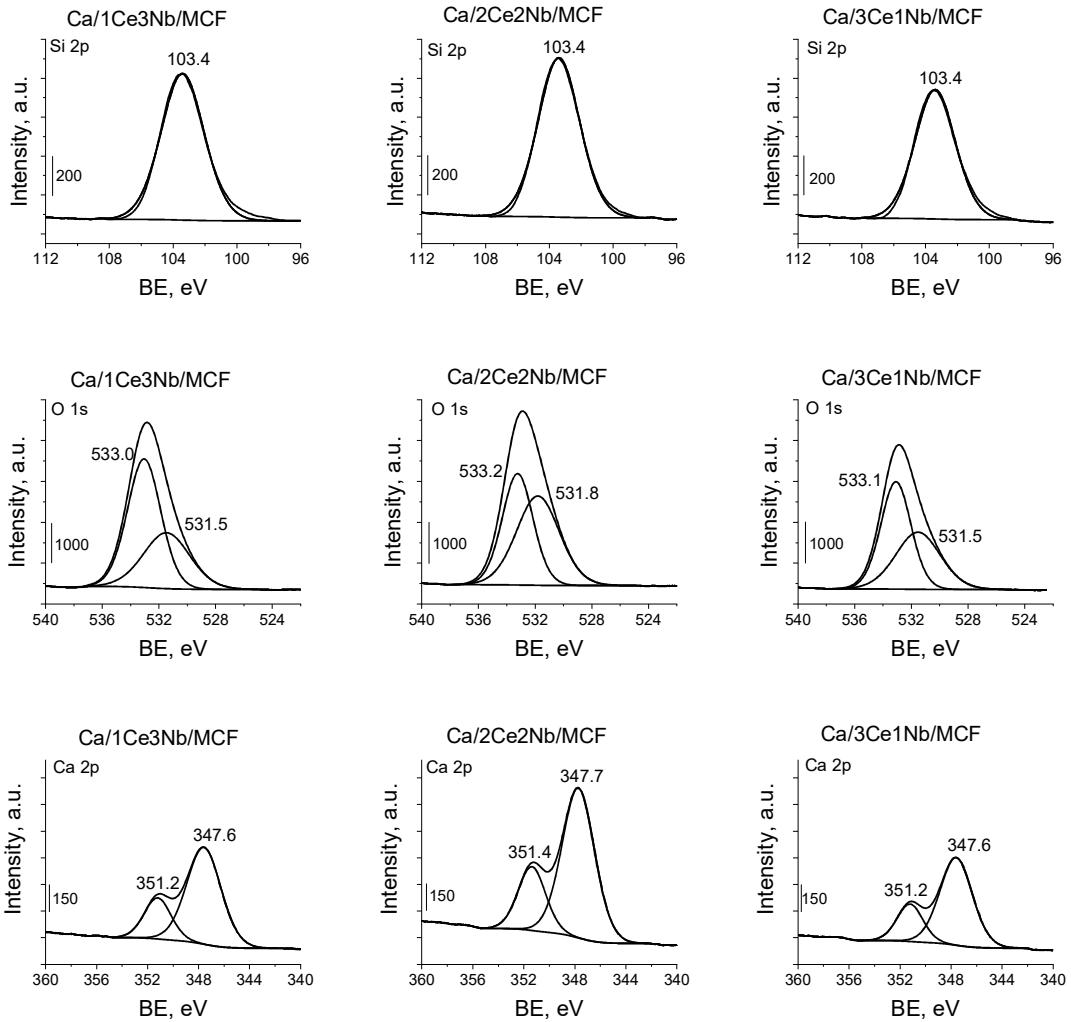
**Fig. S-1.** Isotherms of the calcined catalysts.

Spherical morphology of MCF gives a high surface area with large cells (35.5 nm in diameter) and interconnecting windows (19.6 nm in diameter) (Table 1.).

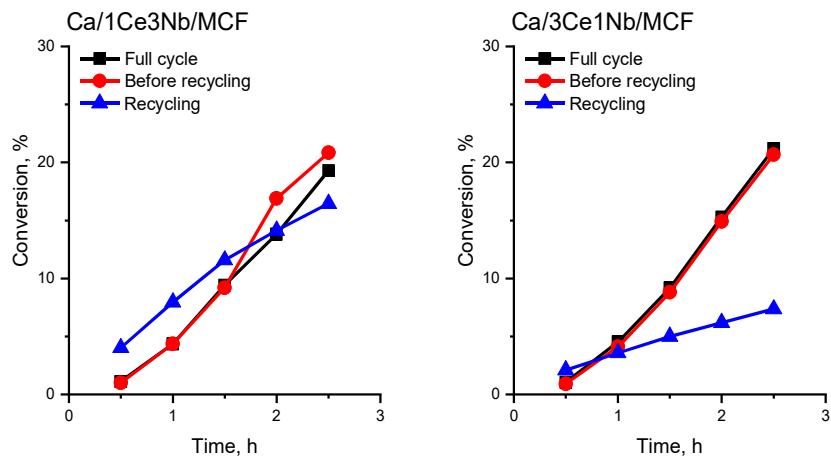
Wide pores characteristic for MCF cause capillary condensation, which is evidenced by the presence of the hysteresis loop (**Fig. S-1**). For pristine MCF this hysteresis loop is of type H1, associated with highly ordered pores with a narrow range of size distribution, while for metal-modified materials it becomes of type H2(b), indicating a partial pore blocking that reflects in value of window size.



**Fig. S-2.** UV-vis spectra of the calcined catalysts.



**Fig. S-3.** XP spectra of the calcined catalysts in the Ca 2p, C 1s, Si 2p and O 1s regions.

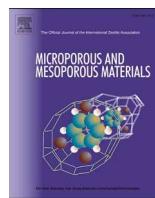


**Fig. S-4.** Recycling test for Ca/1Ce3Nb/MCF and Ca/3Ce1Nb/MCF materials.

The additional tests were performed to screen reproducibility of the results obtained and possible recycling of catalysts. For that purpose a new portion of catalyst was used for transesterification process and the reaction was performed within 2.5 h. The results showed (red curve in Fig. S-4) that the curve overlaps that one related to full catalytic cycle (black curve). This indicates a very high catalytic reproducibility of materials studied. Moreover, catalysts after reaction were separated from the reaction mixture and new reagents were added. The reaction was performed on such reused catalyst. The results obtained for this process are shown in Figure S-4 (blue curve). It can be seen that the activity of the recycled solid remains almost on the same level (Ce/1Ce3Nb/MCF) or decreases (Ce/3Ce1Nb/MCF). However, in previous study reported in [14] materials were completely inactive in the next catalytic process.

**Table S-1.** The chemical composition calculated from XPS measurements.

Catalyst	Ca/Si	C/Si	Nb/Si	Ce/Si
Ca/1Ce3Nb/MCF	0.176	0.107	0.016	0.005
Ca/2Nb2Ce/MCF	0.251	0.135	0.008	0.006
Ca/3Ce1Nb/MCF	0.183	0.275	0.009	0.009



## Ce and Ca/Nb doped Pd-mesocellular foam catalysts for gas-phase conversion of acetone to methyl isobutyl ketone

Kalina Grzelak <sup>a</sup>, Rouzana Pulikkal Thumbayil <sup>b</sup>, Søren Kegnæs <sup>b</sup>, Maciej Trejda <sup>a, \*\*</sup>,  
Anders Riisager <sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Adam Mickiewicz University in Poznań, Heterogeneous Catalysis, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań, Poland

<sup>b</sup> Centre for Catalysis and Sustainable Chemistry, Department of Chemistry, Technical University of Denmark, Kemitorvet, Building 207, 2800, Kgs. Lyngby, Denmark



### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Methyl isobutyl ketone  
Acetone condensation  
2,5-Hexanedione  
Metal doped mesocellular foams  
Palladium nanoparticles

### ABSTRACT

Herein, we report a study on the design of new palladium containing catalysts based on Ce- and Ca-Nb-mesocellular foam (MCF) supports for gas-phase conversion of acetone to methyl isobutyl ketone (MIBK). A comparison to other catalyst materials already described in the literature shows that the role of material structure (mesostructured cellular foams, hydroxyapatite or mesoporous aluminophosphate), acid-base character of the support, state of palladium species and the support metal dopants play important roles for the catalytic performance in the conversion of acetone to MIBK. Thus, the new catalytic system Pd/Ce-MCF with 11% of conversion and 94% of selectivity to MIBK (250 °C) is demonstrated to be more attractive in term of stability for the reaction over time than previously described in literature for Pd/hydroxyapatite.

### 1. Introduction

Methyl isobutyl ketone (MIBK) is an industrially important chemical produced from acetone, which finds common use as a solvent for lacquers, resins or paints. The market size of MIBK was in 2018 estimated to USD 600 millions. In the industrial process for MIBK production, acetone undergoes self-condensation and dehydration and the obtained product is further hydrogenated to MIBK with hydrogen gas using palladium-doped cation exchange resins as the catalyst [1]. The application of a heterogeneous catalyst with bifunctional active sites can bridge the steps of this multi-step process, where the condensation reaction may be catalyzed by either acid or base. Various solid supports have been investigated for such an approach, including MgO [2], CaO [3], CeO<sub>2</sub> [4], Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> [5], zeolite HZSM-5 [6,7], Mg-Al mixed oxides [8], hydroxyapatite (HAP) [9], and its alkali metal-ion exchanged derivatives [10], active carbon [11], oxynitride aluminophosphate (AlPON) [12], aluminophosphate (AlPO) and silicoaluminophosphate (SAPO) [13]. Among these, Rao et al. reported CeO<sub>2</sub> to be an effective basic support in acetone condensation which upon impregnation with nickel led to the formation of hydrogenation sites [4]. The Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst with optimized nickel loading (2.5 wt%) gave 26% of acetone conversion and 56% of selectivity to MIBK at 150 °C in a gas-phase

reaction and the catalyst remained active for 10 h with only slight decrease in activity. Chen and coworkers investigated both acidic and basic supports for palladium nanoparticles, e.g. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and hydrotalcite in a liquid-phase reaction [5]. The best catalytic activity was obtained for Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> (0.1 wt% Pd and 27.4 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) with acetone conversion of 17% and selectivity to MIBK of 92% at 150 °C.

It is well-known that the support structure can play a crucial role for the dispersion of active sites and reactant diffusion in heterogeneous catalysts, and support materials with high surface area and defined morphology are therefore typically desired [14]. Mesoporous silicas belong to this group of materials and their porosity has previously been found to influence catalytic performance for several reactions due to enhanced mass transfer of 3D pore systems with interconnected cages, e.g. mesocellular foams (MCFs) and KIT-6, compared to 2D pore systems, e.g. SBA-15 [15–18]. However, such structure effect has not yet been explored for the one-step MIBK formation from acetone, and we decided therefore to exploit the use of MCF as a support material for palladium nanoparticles for conversion of acetone to MIBK. MCF materials have a unique structure consisting of quite large cells (20–40 nm) interconnected with windows that allow facile diffusion of substrate and products [19]. Previous work on doping silica MCF has shown that CeO<sub>2</sub>

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [tmaciej@amu.edu.pl](mailto:tmaciej@amu.edu.pl) (M. Trejda), [ar@kemi.dtu.dk](mailto:ar@kemi.dtu.dk) (A. Riisager).

and CaO can be sources of basicity and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> may act as a promoter to increase the basicity of active sites on CaO [20,21]. Here, we therefore studied the effect of introducing the elements Ce or Ca to MCF as main sources of basicity necessary for the condensation reaction. Moreover, the Ca-MCF catalyst was additionally doped with niobium which was proven to enhance catalytic performance when combined with calcium. Both catalysts were impregnated with palladium as an active site for the final hydrogenation step in MIBK production. As a result, MCF doped with cerium or calcium and niobium were synthesized and applied as supports for palladium nanoparticles and the resulting Pd/Ce-MCF and Pd/Ca-Nb-MCF materials investigated as catalysts for the reductive condensation of acetone to produce MIBK (Scheme 1). Additionally, HAP and mesoporous aluminophosphate oxynitride (MAPN) modified with palladium served as reference catalysts, since those supports have been already reported in literature to be active for the MIBK formation [9,12]. In literature, Pd/HAP converted 17% of acetone with 66% of selectivity to MIBK at 150 °C [9], whereas Ni/MAPN yielded 80% of selectivity to MIBK with 7% of conversion at 200 °C [12].

## 2. Experimental

### 2.1. Syntheses

#### 2.1.1. Mesocellular foam (MCF)

Pluronic P123 (16 g, Sigma Aldrich) was dissolved in 600 g of 0.7 M aqueous solution of hydrochloric acid at 33 °C, where after 1,3,5-trimethylbenzene (16 g, Sigma Aldrich) and ammonium fluoride (0.187 g, Sigma Aldrich) were added. After 1 h of stirring, tetraethyl orthosilicate (TEOS, 34.11 g, Sigma Aldrich) was added dropwise and the mixture stirred continuously at 33 °C for additional 20 h. Next, the mixture was placed in an oven at 100 °C for 24 h under static conditions, washed with water and then dried at 60 °C for 12 h. Finally, the template was removed by calcination at 500 °C for 8 h to obtain MCF. The MCF product was obtained with a yield of 97%.

#### 2.1.2. MCF doped with calcium and niobium (Ca–Nb-MCF) or cerium (Ce-MCF)

Calcium and niobium doped MCF was prepared by stepwise wetness impregnation of MCF using firstly an aqueous solution of ammonium niobate(V) oxalate hydrate (Sigma Aldrich, assumed 2 wt% of Nb loading) and secondly using an aqueous solution of calcium acetate monohydrate (Sigma Aldrich, assumed 20 wt% of Ca loading). The material was calcined at 500 °C for 5 h after impregnation with niobium and again at 700 °C for 5 h after impregnation with calcium.

Cerium doped MCF was done by impregnation of MCF with an aqueous solution of cerium (III) nitrate hexahydrate (Sigma Aldrich, assumed 20 wt% of Ce loading) followed by calcination at 500 °C for 5 h.

#### 2.1.3. Hydroxyapatite (HAP), Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)

Hydroxyapatite was synthesized based on a literature procedure [22]. Calcium nitrate tetrahydrate (23.497 g, Sigma Aldrich) was dissolved in 166 mL of water, where after a solution of ammonium hydrogenphosphate (7.884 g in 149 mL of water) was added dropwise. The mixture was stirred at room temperature for 24 h keeping the pH at ~9.5 with addition of ammonia solution (25% solution). Finally, the obtained white precipitate was filtered, dried and calcined at 600 °C for 5 h. The HAP product was obtained with a yield of 91%.

#### 2.1.4. Mesoporous aluminophosphate (MAP) and MAP oxynitride (MAPN)

MAP was prepared by dissolving Pluronic P123 (10 g, Sigma Aldrich) in 220 mL of ethanol followed by sequential addition of anhydrous aluminum chloride (6.670 g, Sigma Aldrich) and 3.4 mL of phosphoric acid (85 wt%) and continued stirring for 2.5 h. Afterwards, the mixture was slowly oven dried at 40 °C for 4 h and subsequently at 80 °C until complete evaporation of ethanol. Finally, the solid was calcined at 550 °C for 10 h. The MAP product was obtained with a yield of 99%.

MAPN was prepared by treating the as-prepared MAP in a fixed-bed quartz reactor with pure ammonia gas flow at 800 °C for 24 h followed by cooling down in argon flow.

#### 2.1.5. Palladium loaded catalysts

The prepared support materials were modified with palladium by incipient wetness impregnation for efficient loading of nominal palladium percentage [23,24]. The catalysts were impregnated with 3 wt% of palladium using aqueous solution of palladium (II) nitrate dihydrate (Sigma Aldrich) followed by drying and calcination at 550 °C for 4 h.

## 2.2. Characterization

Nitrogen adsorption/desorption isotherms were obtained using a Micromeritics ASAP 2020 apparatus at -196 °C after outgassing samples at 200 °C under vacuum. The surface area was determined by the BET method, pore parameters by the Broekhoff-de Boer method with BJH Fass correction (MCF), BJH method with Kruk-Jaroniec-Sayaroi correction (HAP) or DFT method with cylinder geometry (MAP, MAPN).

X-ray powder diffraction (XRD) was performed on a HuberG670 powder diffractometer using Cu K $\alpha$  radiation within a 2 $\theta$  range of 20–80° in steps of 0.005°.

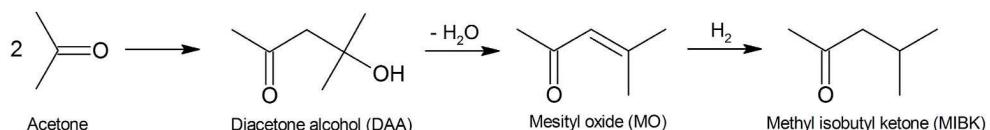
X-ray photoelectron (XPS) spectra for Pd/Ca–Nb-MCF and Pd/Ce-MCF were collected on an ultra-high vacuum photoelectron spectrometer based on Phoibos 150 NAP analyzer (Specs, Germany). The analysis chamber was operated under vacuum with a pressure close to 5·10<sup>-9</sup> mbar and the sample was irradiated with a monochromatic Al K $\alpha$  (1484.6 eV) radiation (15 kV; 10 mA). Binding energies were corrected by setting the Si 1s peak at 103.4 eV.

XPS for Pd/HAP and Pd/MAPN were recorded on a Thermo Scientific K-Alpha system using Al K $\alpha$  radiation (1484.6 eV) operating at the pressure of min. 8·10<sup>-7</sup> mbar. Binding energies were referenced to the C1s peak from the carbon surface deposit at 284.6 eV.

Temperature-programmed desorption of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>-TPD) was performed on Micromeritics Autochem II RS232 equipment. The sample (100 mg) was preheated at 550 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) in helium flow (25 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) for 1 h and the reactor cooled to 45 °C. Adsorption was then performed by passing CO<sub>2</sub> (15 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) diluted in helium (25 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) through the sample for 20 min followed by flushing with helium flow for 1 h. Thermal desorption of CO<sub>2</sub> was then recorded up to 550 °C with a thermal conductivity detector (TCD) every 1 s using a heating ramp of 10 °C min<sup>-1</sup>.

Transmission electron microscopy (TEM) images of powdered samples of Pd/Ce-MCF and Pd/HAP was recorded by a FEI Tecnai T20 microscope operating at 200 kV and on a Hitachi HT7700 microscope operating at 100 kV, respectively.

Scanning electron microscopy (SEM) image was carried out with a Quanta 250 FEG, FEI microscope operating at 10 kV.



Scheme 1. Synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone.

### 2.3. Catalysis

#### 2.3.1. Conversion of acetone to methyl isobutyl ketone (MIBK)

The catalytic conversion of acetone to MIBK was performed in gas-phase using a customized continuous-flow fixed-bed reactor setup described in detail elsewhere [7]. Pelletized catalyst (100 mg, grain size 180–355 µm) was positioned in a tubular quartz reactor (inner diameter 5 mm) and activated at 350 °C in a flow of hydrogen gas (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Next the reactor was cooled to 150 °C and liquid acetone pumped (0.05 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), evaporated and mixed with pure hydrogen gas (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) into the reactor at ambient pressure. The reaction was carried out in the temperature interval 150–300 °C after keeping set temperatures for 1 h. Catalyst stability test was performed at 250 °C for 24 h. The gaseous reaction products were identified by GC-MS analysis and quantified by online GC-FID analysis (DB-1 column, 50 m × 0.32 mm × 0.52 µm).

#### 2.3.2. Cyclisation and dehydration of 2,5-hexanedione (2,5-HDN)

The transformation of 2,5-hexanedione was conducted in a tubular fixed-bed down-flow reactor under atmospheric pressure using nitrogen as a carrier gas. The catalyst (50 mg) was activated at 350 °C for 2 h under nitrogen flow (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), and the reaction carried out at 350 °C by injecting 0.5 cm<sup>3</sup> of 2,5-HDN over 30 min into the catalyst by using a pump system (KD Scientific). The gaseous reaction products were analyzed by a SRI 310C chromatograph equipped with a capillary DB-1 column (30 m) and TCD detector.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Textural and structural properties

The successful synthesis of MCF was confirmed by SEM (Fig. S1) and nitrogen physisorption (Fig. S2), where mesoporous character of the support was evidenced by the isotherms of type IV(a) with hysteresis loop of IUPAC type H1 [25]. Modification of the MCF support with calcium and niobium (22 wt% in total) or cerium (20 wt%), led to a significant decrease in the surface area from 716 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for the parent material to 276 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for Ca–Nb–MCF and 487 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for Ce–MCF, respectively (Table 1). Although the pore volume, cell and window parameters decreased after the introduction of metals (Nb and Ca or Ce) implying at least partial pore blockage, the structure of the materials maintained mesoporous. Likewise, the pore volumes also slightly decreased after impregnation with palladium.

**Table 1**  
Textural parameters of supports and catalysts.

Material	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore diameter (nm)		Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
		Adsorption	Desorption	
MCF <sup>a</sup>	716	24.3	15.7	2.17
Ca–Nb– MCF <sup>a</sup>	276	22.9	11.1	1.03
Pd/Ca–Nb– MCF <sup>a</sup>	206	21.9	12.8	0.87
Ce–MCF <sup>a</sup>	487	22.4	15.6	1.58
Pd/Ce–MCF <sup>a</sup>	493	21.7	12.3	1.31
HAP <sup>b</sup>	61	30.6	—	0.38
Pd/HAP <sup>b</sup>	58	31.2	—	0.37
MAP <sup>c</sup>	274	11.8	—	0.46
MAPN <sup>c</sup>	125	11.8	—	0.26
Pd/MAPN <sup>c</sup>	119	10.1	—	0.23

<sup>a</sup> Pore volume and cell diameter determined from adsorption branches of N<sub>2</sub> isotherms. Window diameter determined from desorption branches of N<sub>2</sub> isotherms by BdB-Fass method.

<sup>b</sup> Pore volume and diameter determined from adsorption branches of N<sub>2</sub> isotherms by BJH method with Kruk-Jaroniec-Sayaroi correction.

<sup>c</sup> Pore volume and diameter determined from adsorption branches of N<sub>2</sub> isotherms by DFT method.

The hierarchical, hexagonal mesoporous structure of alumino-phosphate (MAP) was confirmed by the isotherm of type IV(a) characteristic for materials with mesopores wider than 4 nm and hysteresis loop of type H1 indicating a narrow range of uniform pores. To increase the initial basicity, the MAP support was further modified by oxy-nitridation at high temperature (800 °C) by a flow of ammonia to obtain MAPN, which resulted in a decrease of surface area from 274 to 125 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Table 1). According to literature, 800 °C is an optimal temperature to effectively incorporate nitrogen into the aluminophosphate structure [26–28]. For traditional AlPO this is not accompanied by a decrease in surface area [26,29,30], while this has been noted before for MAP [31]. This was also confirmed when the MAP support was heated to 800 °C and the surface area was reduced to 205 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Finally, the introduction of palladium (3 wt%) did not induce significant changes in the textural parameters of MAPN.

The structure of the second reference material, hydroxyapatite (HAP) was identified by XRD revealing typical signals for its crystalline phase (Fig. S3) and exhibited ca. 60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> of surface area and ca. 0.4 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> of pore volume (Table 1). In the nitrogen physisorption isotherms, the hysteresis loop (Fig. S2) was shifted to higher p<sub>0</sub>/p values than for MAP indicating the presence of large mesopores, probably originating from intraparticle voids. Also confirmed by the XRD measurements, the impregnation of palladium did not alter the HAP structure (Fig. S3).

### 3.2. Crystalline metal species

The MCF support consisted of amorphous silica and did therefore not give any diffraction peaks in the XRD pattern (Fig. S3). Oppositely, Ce-MCF gave after calcination at 500 °C a diffraction pattern corresponding to CeO<sub>2</sub> (28.6° (111), 33.1° (200), 47.6° (220), 56.3° (311), 59.2° (222), 69.5° (400), 76.8° (331), 79.1° (420), PDF: 00-004-0593) with a calculated particle diameter of 8 nm for the (111) peak using the Scherrer equation [32]. Further impregnation with palladium (calcination at 550 °C) did not provide new, clear diffraction peaks. However, peaks from PdO overlaps with the peak from the (200) crystal plane of CeO<sub>2</sub> (33.1°) and indeed the shoulder of that peak was broadened for Pd/Ce-MCF which could indicate presence of PdO. The incorporation of niobium and calcium into MCF (Ca–Nb–MCF) resulted in predominant formation of calcium oxide (32.2° (111), 37.4° (200), 54.0° (202), 64.3° (311), 67.5° (222), PDF: 00-043-1001), calcium hydroxide (34.2° (101), 50.9° (110), PDF: 00-044-1481) and calcium carbonate (29.4° (104), 47.3° (102), PDF: 00-005-0586) after calcination at 700 °C. However, after subsequent impregnation with palladium and calcination at 550 °C only signals from calcium carbonate remained, though the presence of PdO species cannot be excluded if highly dispersed on the surface of the support. Likewise, the original Ca crystalline phases or the PdO phase were not regained when Pd/Ca–Nb–MCF was re-calcined at 700 °C.

The XRD patterns of the reference samples showed a characteristic diffraction pattern of the PdO phase (most intense peak at 33.7° (101), PDF: 00-041-1107) for Pd/MAPN while the MAPN was amorphous. On the other hand, the intense diffraction signals originating from the HAP matrix prevented the detection of Pd species by the technique for the Pd/HAP catalyst.

### 3.3. The state of metal species

XPS was applied to get more insight into the oxidation states of the supported metals in the catalysts. The spectrum of the Pd/Ca–Nb–MCF catalyst (Fig. S4, Table 2) showed symmetric peaks corresponding to palladium oxide (Pd 3d<sub>3/2</sub> at 342.5 eV and Pd 3d<sub>5/2</sub> at 337.3 eV) [33–35]. Moreover, the Nb 3d<sub>3/2</sub> and Nb 3d<sub>5/2</sub> bands at 211.0 and 208.3 eV (Table 2), respectively, indicated the presence of Nb(V). It should be noted that the binding energy observed for Nb had much higher value than typical of niobium(V) oxide, which can be explained by strong metal-support interaction as previously described in literature [36]. This

**Table 2**  
XPS band positions of the Pd-catalysts in the Pd 3d region.

Catalyst	Pd 3d <sub>5/2</sub> (eV)	Pd 3d <sub>3/2</sub> (eV)
Pd/Ca-Nb-MCF	337.3	342.5
Pd/Ce-MCF	335.7	337.6
Pd/HAP	335.6	336.5
Pd/MAPN	335.7	336.9
	341.0	343.6
	341.0	342.0
	341.2	342.1

shift has been already documented for niobium loaded onto MCF [20, 37]. Moreover, the same phenomenon was observed for Nb-MCF materials doped additionally with calcium [21, 38]. The strong metal-support interactions could originate from incorporation of niobium into the structure during the impregnation resulting in the formation of Nb(V)-O-Si bonding [20, 36, 39]. The region of Ca 2p (Fig. S4) indicated the presence of 2p doublet with the Ca 2p<sub>3/2</sub> at 347.9 eV typical for the presence of calcium in the form of oxide, carbonate or hydroxide species [40–42]. Notably, all of these species were identified by XRD before incorporation of Pd on the Ca-Nb-MCF support. However, after palladium loading only carbonate species were determined in the XRD pattern, suggesting that the XPS signal was correlated with calcium carbonate species.

The XPS spectrum of Pd/Ce-MCF differed from the spectrum of the Pd/Ca-Nb-MCF material (Fig. S4) as two doublets were observed in the Pd 3d region with Pd 3d<sub>5/2</sub> at 335.7 and 337.6 eV and Pd 3d<sub>3/2</sub> at 341.0 and 343.6 eV (Table 2). The signals at 335.7 and 341.0 eV indicated the existence of metallic palladium species on the Ce-MCF support, even though the former value was higher than typically observed for Pd(0). Nevertheless, similar values of binding energy were assigned in literature to metallic palladium species [43, 44]. The other two peaks were assigned to PdO, which is in agreement with the XRD data. The majority (70%) of palladium was in the form of Pd(0). The XPS data related to cerium were also analyzed (Fig. S4). The coexistence of two different cerium oxidation states resulted in a complex XPS spectrum. In literature, it is commonly deconvoluted into five pairs of peaks: three coming from Ce(IV) (v-u, v''-u'', v'''-u''') and two from Ce(III) (v<sup>0</sup>-u<sup>0</sup>, v'-u') [44–46], however, in some studies the Ce(II) doublet v<sup>0</sup>-u<sup>0</sup> is not distinguished [47–49]. It was here found difficult to extract the v<sup>0</sup>-u<sup>0</sup> doublet in the spectrum of Pd/Ce-MCF, which led to the assumption that Ce(III) species had an insignificant contribution and Ce(IV) species were in the vast majority. Accordingly, the signal in the range from 870 to 925 eV was deconvoluted into three doublets ascribed to Ce(IV), i.e. v-u (882.2–902.2 eV), v''-u'' (889.4–910.4 eV) and v'''-u''' (898.3–916.5 eV) and one to Ce(III), i.e. v'-u' (885.3–906.8 eV).

For the Pd/HAP reference material, the XPS spectrum was similar to the Pd/Ce-MCF material showing bands with Pd 3d<sub>5/2</sub> at 335.6 and 336.5 eV (Fig. S4, Table 2) related to metallic palladium (75%) and palladium oxide (25%) species. In contrast, the dominant form (67%) of palladium in Pd/MAPN was identified as palladium oxide giving the band at 336.9 eV whereas Pd(0) was detected at 335.7 eV of Pd 3d<sub>5/2</sub> (Table 2). The major presence of PdO in Pd/MAPN is in agreement with the XRD data obtained for this material.

### 3.4. Catalyst basicity

The basicity of the materials was evaluated by CO<sub>2</sub>-TPD measurements. The corresponding CO<sub>2</sub> desorption profile of each catalyst is presented in Fig. 1 and the calculated basic sites are compiled in Table 3. Both of the MCF supports modified with Ce or Ca-Nb showed similar basicity (rather week) as demonstrated by the same temperature of CO<sub>2</sub> desorption (i.e. 93 °C). However, for the Ce-MCF material two additional desorption peaks were observed at 284 and 416 °C corresponding to medium and high strength basic sites, respectively, which is in agreement with literature data related to CeO<sub>2</sub> [4]. These two additional peaks seemed to disappear after modification with palladium, however, simultaneously the intensity of the desorption peak around 93 °C

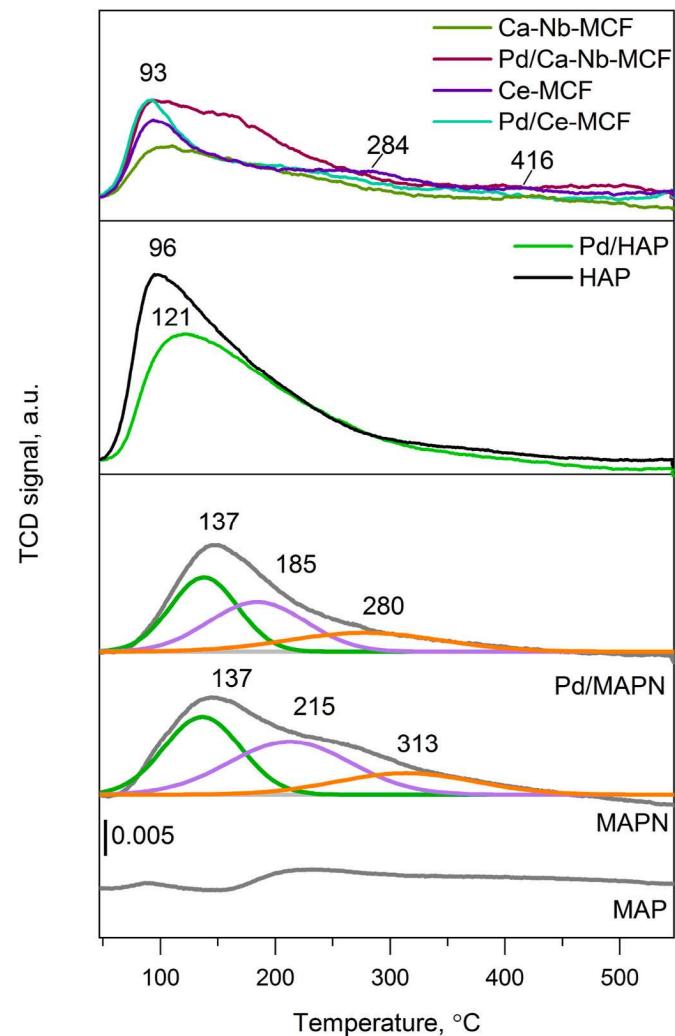


Fig. 1. CO<sub>2</sub>-TPD profiles of supports and Pd-catalysts.

**Table 3**  
CO<sub>2</sub>-TPD data combined with activity of Pd-catalysts for MIBK formation.

Catalyst	Yield of MIBK (%) <sup>a</sup>	Desorbed CO <sub>2</sub> (mmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> · 10 <sup>-3</sup> )
Pd/Ca-Nb-MCF	10.2	3.36
Pd/Ce-MCF	27.2	2.02
Pd/HAP	29.9	3.79
Pd/MAPN	7.5	2.90

<sup>a</sup> Reaction conditions: Acetone (0.05 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), hydrogen (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), ambient pressure, 300 °C.

increased. A similar increase in intensity was observed after incorporation of palladium in the Ca-Nb-MCF support.

The basicity of the reference materials differed from those based on MCF. Unmodified MAP exhibited very low basicity (Fig. 1), while the oxynitride material MAPN (as expected) gave a strong basicity desorption peak that could be deconvoluted into three peaks at 137, 215 and 313 °C related to various basic sites, respectively. The latter peaks at 215 and 313 °C moved to lower temperatures (185 and 280 °C) after incorporation of palladium, which likely indicated a decrease in the basic strength of these sites. The second reference material HAP showed similar strength of the basic sites as the MCF-based supports, however, the number of basic sites were higher. Nevertheless, for Pd/HAP, in contrast to the MCF catalysts, the desorption peak was shifted towards higher temperature (121 °C) after palladium impregnation suggesting

that the basic sites were stronger after palladium incorporation.

### 3.5. Catalyst performance

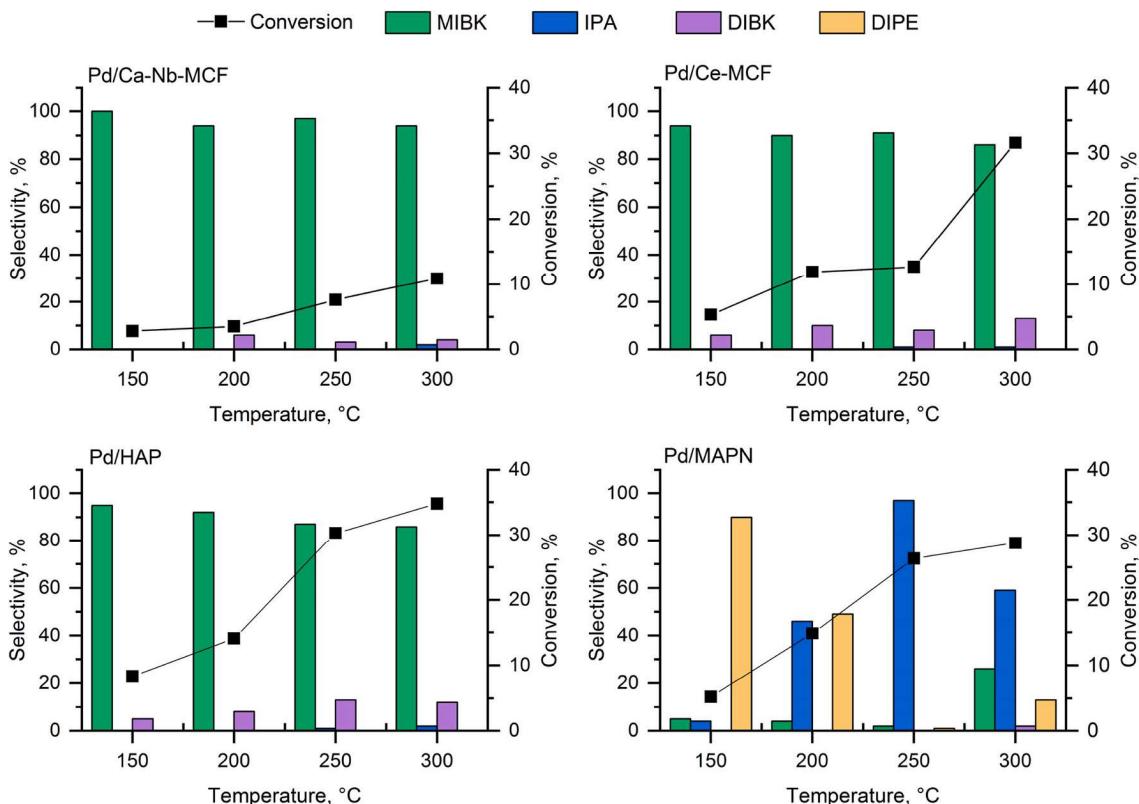
The catalytic performance of the modified palladium catalysts was examined for gas phase conversion of acetone to MIBK at four different temperatures (150, 200, 250 and 300 °C) and the obtained results are presented in Fig. 2. For the Pd/Ca–Nb-MCF catalyst, the acetone conversion gradually increased with increasing temperature (as expected) reaching the highest conversion of 10.9% at 300 °C and high selectivity of 94–100% to MIBK were obtained at all temperatures. Formation of diisobutyl ketone (DIBK) by consecutive condensation of acetone with MIBK was a minor byproduct. In comparison, the Pd/Ce-MCF catalyst exhibited much higher activity than Pd/Ca–Nb-MCF providing an acetone conversion of 31.6% at 300 °C, while maintaining a high MIBK selectivity of 86%. DIBK formed also here as the major byproduct (13% at 300 °C).

The Pd/HAP reference catalyst was confirmed to be an efficient catalyst for acetone condensation as also reported in literature [9,10], giving high acetone conversion at 250 °C (30.3%) with a high selectivity to MIBK (87%). Like for the Pd/Ce-MCF catalyst, DIBK formation was also here observed (selectivity 13%). However, in contrast to the latter catalyst did the activity of the Pd/HAP catalyst only increase moderately at higher temperature of 300 °C. For both of the catalysts did the selectivity to MIBK generally decrease with acetone conversion as shown in Fig. S5.

For the Pd/MAPN catalyst was the reaction selectivity markedly different as the main product (>90% selectivity) was diisopropyl ether (DIPE) at lower temperatures and isopropyl alcohol (IPA) at higher temperature. The desired product MIBK only started forming at 300 °C and with a low selectivity of 26%. Ether formation is known to take place on acidic sites [50,51] while IPA forms on metallic sites [52], suggesting that more acidic than basic sites were present in the

oxynitride catalyst where P–OH groups are supposed to be converted to P–NH<sub>2</sub> [26]. To confirm this hypothesis, 2,5-hexanedione cyclisation and dehydration was performed as a test reaction, where 2,5-dimethylfuran (DMF) forms over acidic sites and 3-methyl-2-cyclopentenone (MCP) over basic sites [53]. In the test reaction, 12% of the 2,5-hexanedione was converted with high product selectivity to DMF (66%) (Table S1) implying major contribution of acidic sites in the Pd/MAPN catalyst. In contrary, the base-catalyzed product, MCP, was mainly formed (99%) over other catalysts which were also highly selective to MIBK (Pd/Ca–Nb-MCF, Pd/Ce-MCF and Pd/HAP).

Notably, the best catalyst supports (HAP, Ca–Nb-MCF and Ce-MCF) provided without incorporated palladium mesityl oxide (MO) as the main product and only low selectivity towards MIBK formation (around 10%) (Fig. S6). Thus, it was obvious that the addition of palladium nanoparticles was crucial for MIBK formation with the catalysts. Moreover, the best catalytic performance was observed for the samples were the dominant form of palladium was Pd(0) according to the XPS data, i.e. Pd/Ce-MCF and Pd/HAP. However, it was also apparent that there was no direct correlation between catalyst selectivity to MIBK and basicity of the catalyst estimated by the CO<sub>2</sub>-TPD method (Table 3). Such correlation was found, for instance, in case of CeO<sub>2</sub> modified with Ni [4]. Hence, possibly not all basic sites measured by the CO<sub>2</sub> adsorption took part in the transformation of acetone. Nevertheless, the higher number of basic sites in Pd/Ca–Nb-MCF than Pd/Ce-MCF estimated by the CO<sub>2</sub>-TPD technique was reflected by the increase in activity in 2,5-hexanedione cyclisation (14 vs 9% of conversion, Table S1). Interestingly, the conversion of acetone with Ca–Nb-MCF support was similar to the conversion with Ce-MCF and HAP supports, while the activity of Pd/Ce-MCF and Pd/HAP after modification with palladium was notably better than Pd/Ca–Nb-MCF especially at high temperature. However, for MIBK formation both basic and hydrogenation active sites are necessary. According to the XPS data the superior catalysts exhibited partially reduced palladium which facilitated the high yield of MIBK.



**Fig. 2.** Catalytic performance of Pd-catalysts in the conversion of acetone to MIBK (IPA: isopropyl alcohol, DIBK: diisobutyl ketone, DIPE: diisopropyl ether). Reaction conditions: acetone ( $0.05 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), hydrogen ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), ambient pressure.

### 3.6. Catalyst stability

Pd/HAP and Pd/Ce-MCF were found to be the most active catalysts of the studied materials at higher temperature, and their durability were therefore tested in longer termed continuous reactions of 24 h. The results are presented in Fig. 3. The literature does not provide data of long term stability of HAP catalysts in the acetone condensation reaction, however, it was shown that the conversion of acetone continuously decreased during 3 h of reaction time [9]. In line with this, the activity of the Pd/HAP catalyst was also here found to drastically decrease within the first 3 h of reaction and the catalyst had after 24 h of reaction lost ca. 70% of its initial activity (decrease in conversion from ca. 27 to 8%). Nevertheless, the selectivity remained high throughout the reaction even with a noticeable enhancement of the selectivity to MIBK. The acetone conversion with the Pd/Ce-MCF catalyst was initially somewhat lower than the conversion with Pd/HAP (11% vs. 27%), however, the catalyst remained highly stable during the 24 h of continuous reaction with essentially unchanged performance. The difference in the stability of the active samples studied in this work may be related to the more open structure of the MCF support allowing a possibly better separation of active sites. Furthermore, the mesoporous structure could contribute to the dispersion of active sites which, based on the TEM images, seemed to be better in as-synthesized Pd/Ce-MCF than in Pd/HAP (Fig. S7).

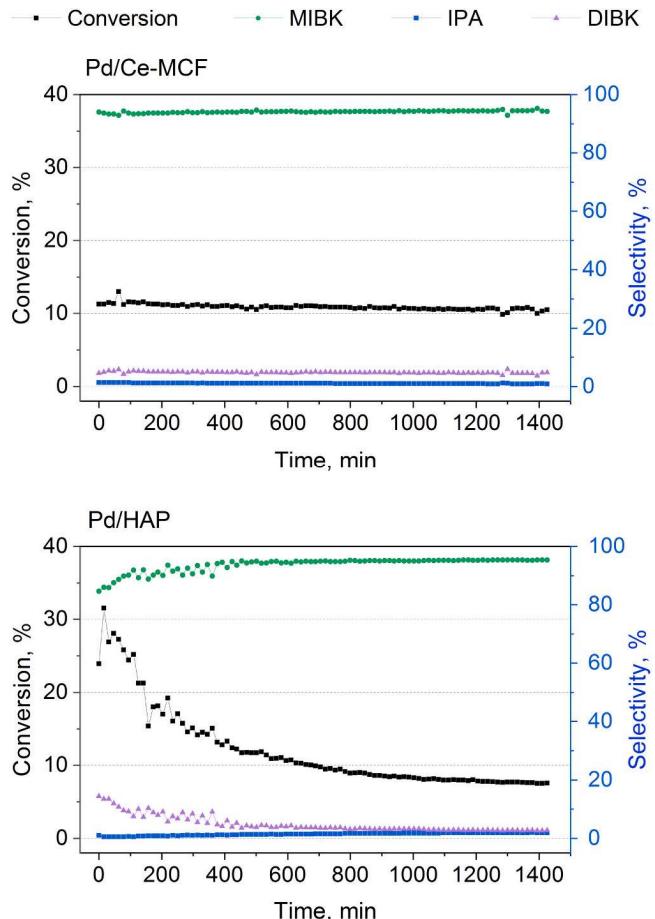
Elemental analysis of the catalysts after the stability test showed that more coke was deposited on Pd/Ce-MCF (3.4% carbon) than on Pd/HAP (0.3% carbon). Moreover, the textural properties of the spent catalysts differed from the as-synthesized samples (Table S2) as the BET surface areas was decreased by 25% for Pd/Ce-MCF and by 17% for Pd/HAP. A similar trend was also observed for the pore volumes, which were reduced by 30 and 22% for Pd/Ce-MCF and Pd/HAP, respectively, due to the deposited carbon species. Despite the Pd/Ce-MCF catalyst contained more residues formed during the reaction likely partially blocking the pores, the catalyst still performed better than Pd/HAP due to the high surface area and larger pores of the MCF structure allowing an efficient flux of reagents. Accordingly, the Pd/Ce-MCF catalyst was a durable and attractive alternative compared to Pd/HAP, which deactivated rapidly over time.

## 4. Conclusion

New palladium containing catalysts based on Ce-MCF and Ca–Nb–MCF supports were prepared and characterized. The incorporation of metal dopants in the support decreased the surface area as well as pore diameter of the supports, however the mesoporous structures of the foams were maintained. Additional incorporation of palladium in small amount influenced the structure parameters and different forms of palladium were obtained in the final materials. Hence, the majority of metallic palladium species (similar as for Pd/HAP) were detected in Pd/Ce-MCF, whereas PdO species were determined in the case of Pd/Ca–Nb–MCF (similar as for Pd/MAPN). The state of palladium species as well as basicity of the materials strongly influenced the catalytic performance of the resulting catalysts in the gas-phase conversion of acetone to MIBK. A reference Pd/HAP catalyst showed the best initial catalytic performance, but its activity rapidly decreased over time during reaction. In contrary, the catalyst based on the Ce-MCF support maintained its initial activity and selectivity during the reaction for at least 24 h proving Pd/Ce-MCF to be the most attractive catalyst for the abovementioned process. More detailed understanding of the Pd/Ce-MCF stability will be objective for future research.

## CRediT authorship contribution statement

**Kalina Grzelak:** Investigation, Visualization, Writing – original draft. **Rouzana Pulikkal Thumbayil:** Validation, Data curation. **Søren Kegnæs:** Resources. **Maciej Trejda:** Conceptualization, Funding acquisition, Supervision. **Anders Riisager:** Methodology, Project



**Fig. 3.** Stability tests for Pd/Ce-MCF and Pd/HAP catalysts in the conversion of acetone to MIBK (IPA: isopropyl alcohol, DIBK: diisobutyl ketone). Reaction conditions: acetone ( $0.05 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), hydrogen ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), ambient pressure,  $250^\circ\text{C}$ .

administration, Writing – review & editing.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgements

The work was supported by grant no. POWR.03.02.00-00-I026/16 co-financed by the European Union through the European Social Fund under the Operational Program Knowledge Education Development. The authors thank Dr. Leonard Schill (Technical University of Denmark) for performing XPS measurements on the Pd/HAP and Pd/MAPN catalysts.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111169>.

## References

- [1] R. Banavali, M.J. Deetz, A.K. Schultz, in: J. Tulla-Puche, F. Albericio (Eds.), *The Power of Functional Resins in Organic Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim, 2008, p. 322, <https://doi.org/10.1002/9783527626175>.

- [2] V. Chikán, Á. Molnár, K. Balázsik, *J. Catal.* 184 (1999) 134–143, <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2437>.
- [3] B.Y. Coh, J.M. Hur, H.I. Lee, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 121 (1999) 453–456, [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(99\)80117-7](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(99)80117-7).
- [4] P.V.R. Rao, V.P. Kumar, G.S. Rao, K.V.R. Chary, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 1665–1673, <https://doi.org/10.1039/c2cy0021>.
- [5] Y.Z. Chen, B.J. Liaw, H.R. Tan, K.L. Shen, *Appl. Catal. A Gen.* 205 (2001) 61–69, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00545-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00545-7).
- [6] D. Bomboş, G. Bozga, M. Bomboş, A. Ştefan, I. Stanciu, *Chem. Pap.* 54 (2000) 171–176.
- [7] R. Pulikkal Thumbayil, J. Mielby, S. Kegnæs, *Top. Catal.* 62 (2019) 678–688, <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01153-6>.
- [8] A.A. Nikolopoulos, B.W.L. Jang, J.J. Spivey, *Appl. Catal. A Gen.* 296 (2005) 128–136, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.022>.
- [9] N. Cheikh, M. Kacimi, M. Rouimi, M. Ziyad, L.F. Liotta, G. Pantaleo, G. Deganello, *J. Catal.* 232 (2005) 257–267, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.016>.
- [10] C.R. Ho, S. Zheng, S. Shylesh, A.T. Bell, *J. Catal.* 365 (2018) 174–183, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.005>.
- [11] G. Waters, O. Richter, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5701–5707, <https://doi.org/10.1021/ie060184b>.
- [12] L.M. Gandía, R. Malm, R. Marchand, R. Conanec, Y. Laurent, M. Montes, *Appl. Catal. Gen.* 114 (1994), [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85105-0](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)85105-0). L1–L7.
- [13] S.M. Yang, Y.M. Wu, *Appl. Catal. A Gen.* 192 (2000) 211–220, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00408-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00408-1).
- [14] T. Richardson, James, *Principles of Catalyst Development*, Springer US, 1989, <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3725-4>.
- [15] T. Tsonecheva, L. Ivanova, J. Rosenholm, M. Linden, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 365–374, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.12.015>.
- [16] L. Hermida, J. Agustian, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Open Chem* 17 (2019) 1000–1016, <https://doi.org/10.1515/chem-2019-0107>.
- [17] A. Held, E. Janiszewska, J. Czerepińska, J. Kowalska-Kuś, *RSC Adv.* 10 (2020) 10144–10154, <https://doi.org/10.1039/dora00349b>.
- [18] M. Trejda, K. Stawicka, M. Ziolek, *Catal. Today* 192 (2012) 130–135, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.042>.
- [19] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens Jr., D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 254–255, <https://doi.org/10.1021/ja983218i>.
- [20] K. Stawicka, P. Decyk, A. Wojtaszek-Gurdak, M. Ziolek, *Catal. Today* 325 (2019) 2–10, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.025>.
- [21] D. Kryszak, M. Trejda, N. Benedyczak, M. Ziolek, *Catal. Today* 325 (2019) 11–17, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.054>.
- [22] E.G. Rodrigues, T.C. Keller, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *Green Chem.* 16 (2014) 4870–4874, <https://doi.org/10.1039/c4gc01432d>.
- [23] A. Toso, S. Colussi, S. Padigapaty, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B Environ.* 230 (2018) 237–245, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.049>.
- [24] M. Boutros, M.E. Gálvez, T. Onfroy, P. Da Costa, *Microporous Mesoporous Mater.* 183 (2014) 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.031>.
- [25] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069, <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [26] M.J. Climent, A. Corma, V. Fornés, R. Guil-López, S. Iborra, *Adv. Synth. Catal.* 344 (2002) 1090–1096, [https://doi.org/10.1002/1615-4169\(200212\)344:10<1090::AID-ADSC1090>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1615-4169(200212)344:10<1090::AID-ADSC1090>3.0.CO;2-X).
- [27] J.J. Benítez, A. Díaz, Y. Laurent, J.A. Odrizola, *Catal. Lett.* 54 (1998) 159–164, <https://doi.org/10.1023/A:1019052627424>.
- [28] J.J. Benítez, J.A. Odrizola, R. Marchand, Y. Laurent, P. Grange, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 4477–4479, <https://doi.org/10.1039/ft9959104477>.
- [29] M.J. Climent, A. Corma, V. Fornés, A. Frau, R. Guil-López, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* 163 (1996) 392–398, <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0340>.
- [30] M.A. Centeno, M. Debois, P. Grange, *J. Catal.* 192 (2000) 296–306, <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2848>.
- [31] J. Wang, Q. Liu, J. Mater. Res. 22 (2007) 3330–3337, <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0436>.
- [32] A.L. Patterson, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [33] S. Niu, W. Guo, T.W. Lin, W. Yu, Y. Wu, X. Ji, L. Shao, *RSC Adv.* 7 (2017) 25885–25890, <https://doi.org/10.1039/c7ra03665e>.
- [34] C. Wang, F. Yang, W. Yang, L. Ren, Y. Zhang, X. Jia, L. Zhang, Y. Li, *RSC Adv.* 5 (2015) 27526–27532, <https://doi.org/10.1039/c4ra16792a>.
- [35] M. Muniz-Miranda, A. Zoppi, F. Muniz-Miranda, N. Calisi, *Coatings* 10 (2020) 207, <https://doi.org/10.3390/coatings10030207>.
- [36] M. Ziolek, *Catal. Today* 78 (2003) 47–64, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00340-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00340-1).
- [37] L. Wolski, I. Sobczak, M. Ziolek, *Microporous Mesoporous Mater.* 243 (2017) 339–350, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.038>.
- [38] K. Grzelak, M. Ziolek, M. Trejda, *Catal. Commun.* 142 (2020) 106045, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106045>.
- [39] M. Ziolek, I. Sobczak, *Catal. Today* 285 (2017) 211–225, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.013>.
- [40] B. Demri, D. Muster, J. Mater. Process. Technol. 55 (1995) 311–314, [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(95\)02023-3](https://doi.org/10.1016/0924-0136(95)02023-3).
- [41] D.K. Dumbre, V.R. Choudhary, N.S. Patil, B.S. Uphade, S.K. Bhargava, *J. Colloid Interface Sci.* 415 (2014) 111–116, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.016>.
- [42] M.C.G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr., P. Maireles-Torres, *Appl. Catal. A Gen.* 334 (2008) 35–43, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.028>.
- [43] X. Wang, J. Chen, J. Zeng, Q. Wang, Z. Li, R. Qin, C. Wu, Z. Xie, L. Zheng, *Nanoscale* 9 (2017) 6643–6648, <https://doi.org/10.1039/c6nr09707c>.
- [44] A.I. Boromin, E.M. Slavinskaya, I.G. Danilova, R.V. Gulyaev, Y.I. Amosov, P. A. Kuznetsov, I.A. Polukhina, S.V. Koscheev, V.I. Zaikovskii, A.S. Noskov, *Catal. Today* 144 (2009) 201–211, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.035>.
- [45] X.S. Huang, H. Sun, L.C. Wang, Y.M. Liu, K.N. Fan, Y. Cao, *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 224–232, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.015>.
- [46] J.M. Sánchez-Amaya, G. Blanco, F.J. García-García, M. Bethencourt, F.J. Botana, *Surf. Coatings Technol.* 213 (2012) 105–116, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.027>.
- [47] L. Escamilla-Perea, R. Nava, B. Pawelec, M.G. Rosmaninho, C.L. Peza-Ledesma, J.L. G. Fierro, *Appl. Catal. A Gen.* 381 (2010) 42–53, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.038>.
- [48] L.F. Liotta, G. Pantaleo, F. Puleo, A.M. Venezia, *Catal. Today* 187 (2012) 10–19, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.001>.
- [49] K. Kuntaiah, P. Sudarsanan, B.M. Reddy, A. Vinu, *RSC Adv.* 3 (2013) 7953–7962, <https://doi.org/10.1039/c3ra23491f>.
- [50] R.J. Taylor, P.S.E. Dai, J.F. Knifton, *Catal. Lett.* 68 (2000) 1–5, <https://doi.org/10.1023/A:1019023201520>.
- [51] F. Zaccheria, N. Scotti, N. Ravasio, *Catalysts* 9 (2019), <https://doi.org/10.3390/catal9020172>.
- [52] K.I. Shimizu, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1412–1427, <https://doi.org/10.1039/c4cy01170h>.
- [53] R.M. Dessau, *Zeolites* 10 (1990) 205–206, [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(90\)90047-U](https://doi.org/10.1016/0144-2449(90)90047-U).



## **Supplementary Data**

### **Ce and Ca/Nb doped Pd-mesocellular foams catalysts for gas-phase conversion of acetone to methyl isobutyl ketone**

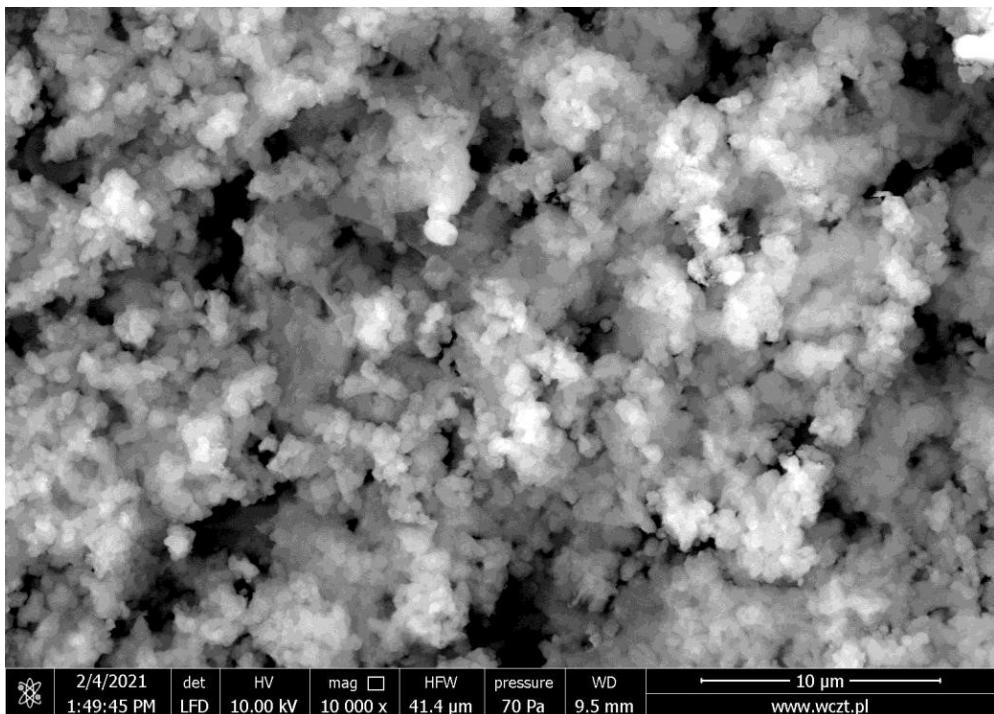
Kalina Grzelak,<sup>a</sup> Rouzana Pulikkal Thumbayil,<sup>b</sup> Søren Kegnæs,<sup>b</sup> Maciej Trejda<sup>\*a</sup> and Anders Riisager<sup>\*b</sup>

<sup>a</sup> Adam Mickiewicz University in Poznań, Heterogeneous Catalysis, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland.

<sup>b</sup> Centre for Catalysis and Sustainable Chemistry, Department of Chemistry, Technical University of Denmark, Kemitorvet, Building 207, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark.

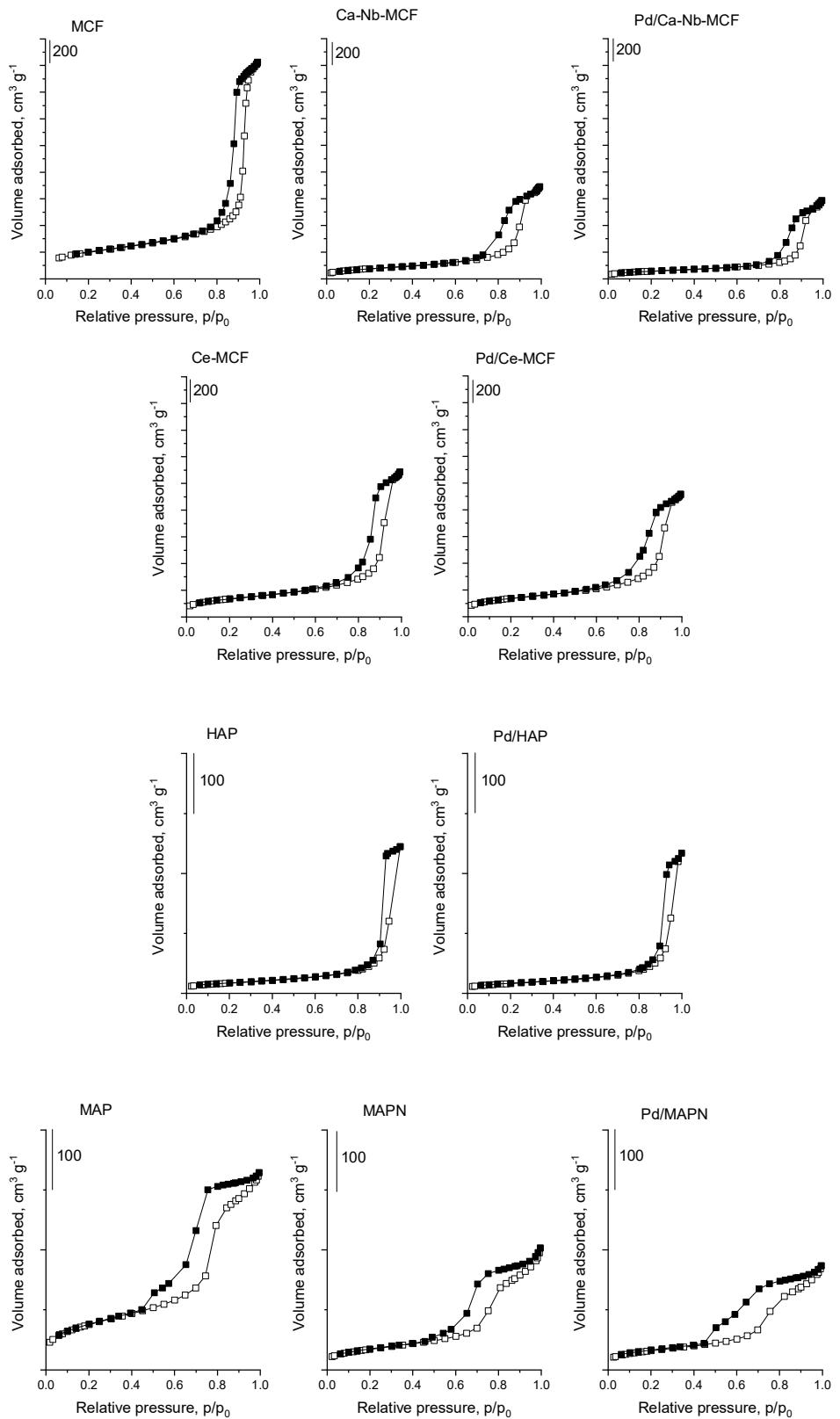
\* Corresponding author contact: [ar@kemi.dtu.dk](mailto:ar@kemi.dtu.dk), +45 4525 2233

\* Corresponding author contact: [tmaciej@amu.edu.pl](mailto:tmaciej@amu.edu.pl), +48 61 8291807

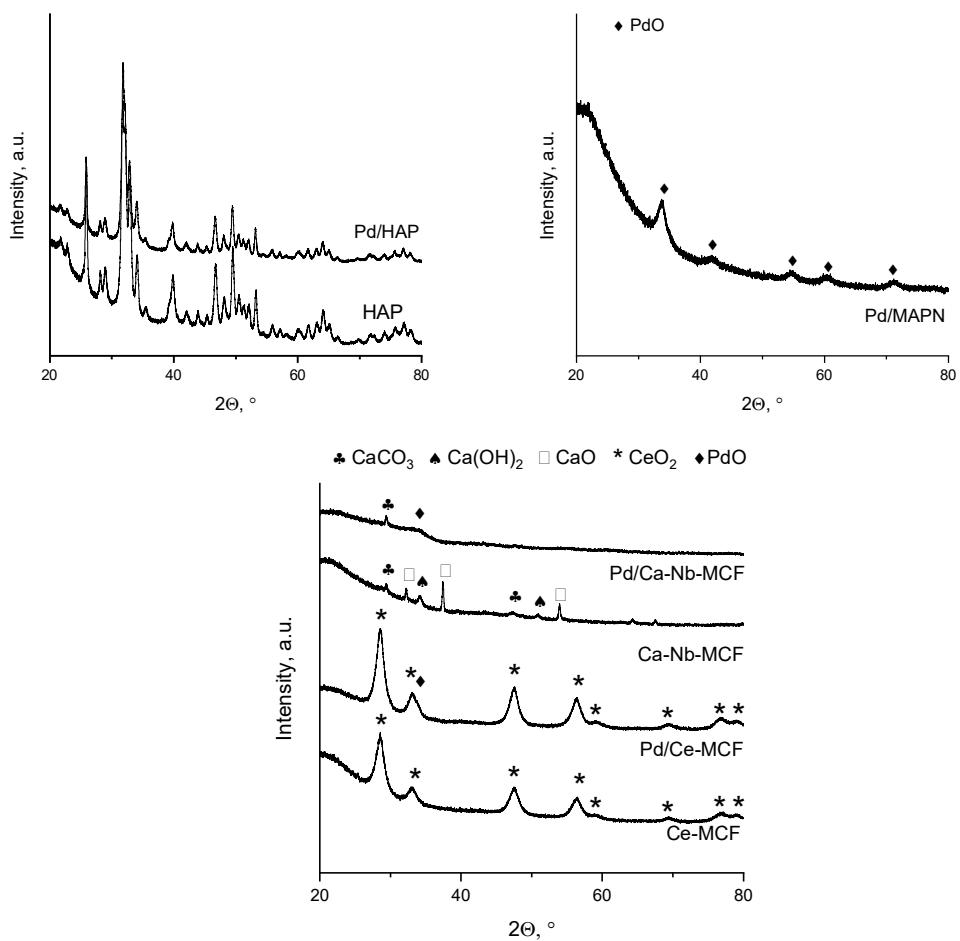


2/4/2021	det	HV	mag □	HFW	pressure	WD	10 μm
1:49:45 PM	LFD	10.00 kV	10 000 x	41.4 μm	70 Pa	9.5 mm	www.wczt.pl

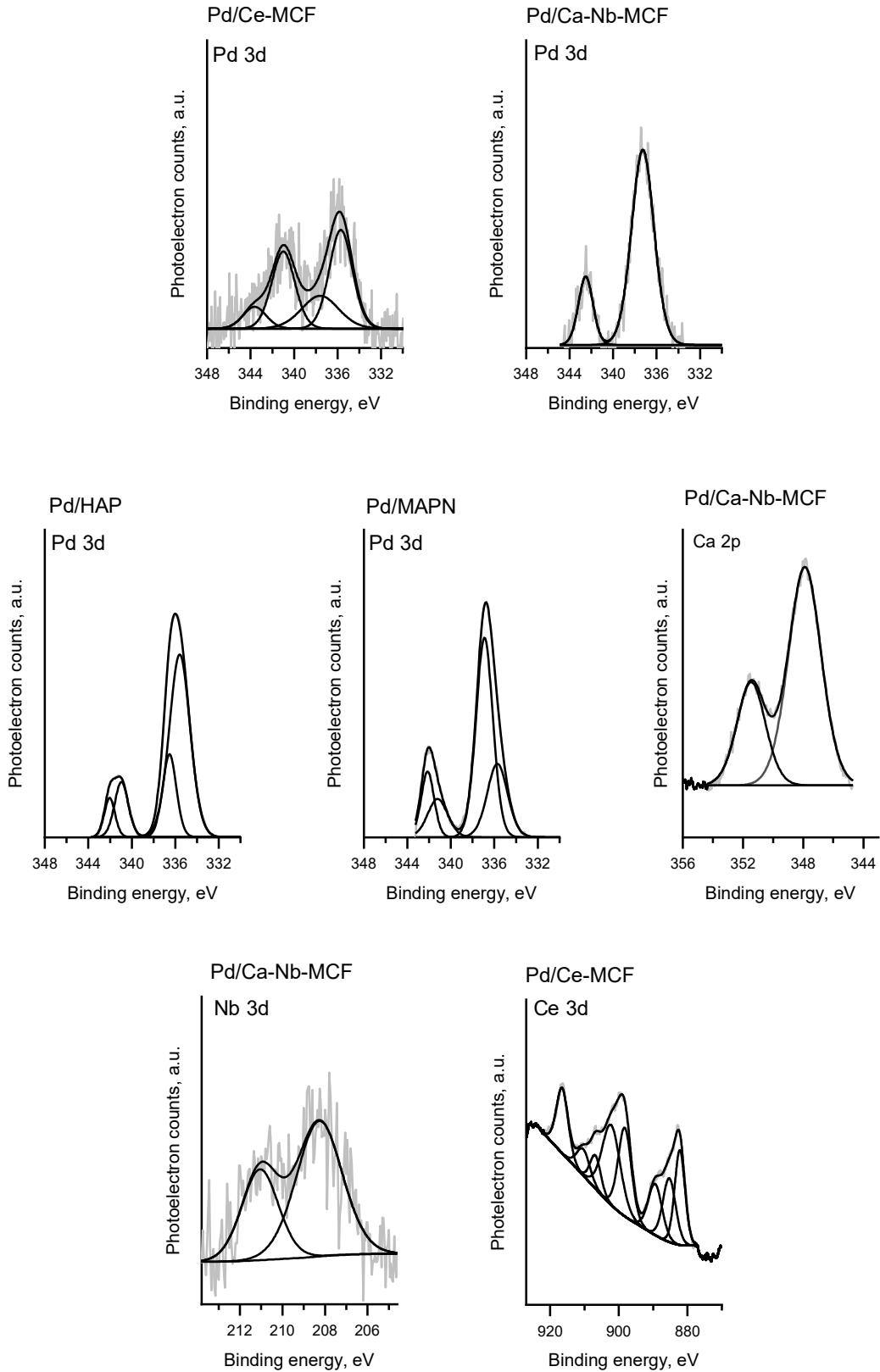
**Fig. S1.** SEM image of MCF.



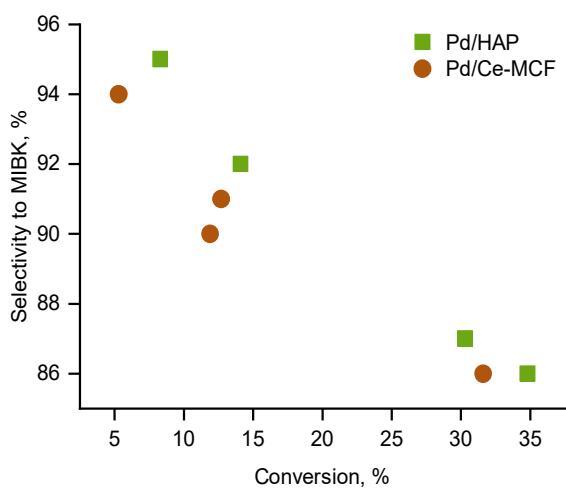
**Fig. S2.** Nitrogen adsorption/desorption isotherms of supports and Pd-catalysts.



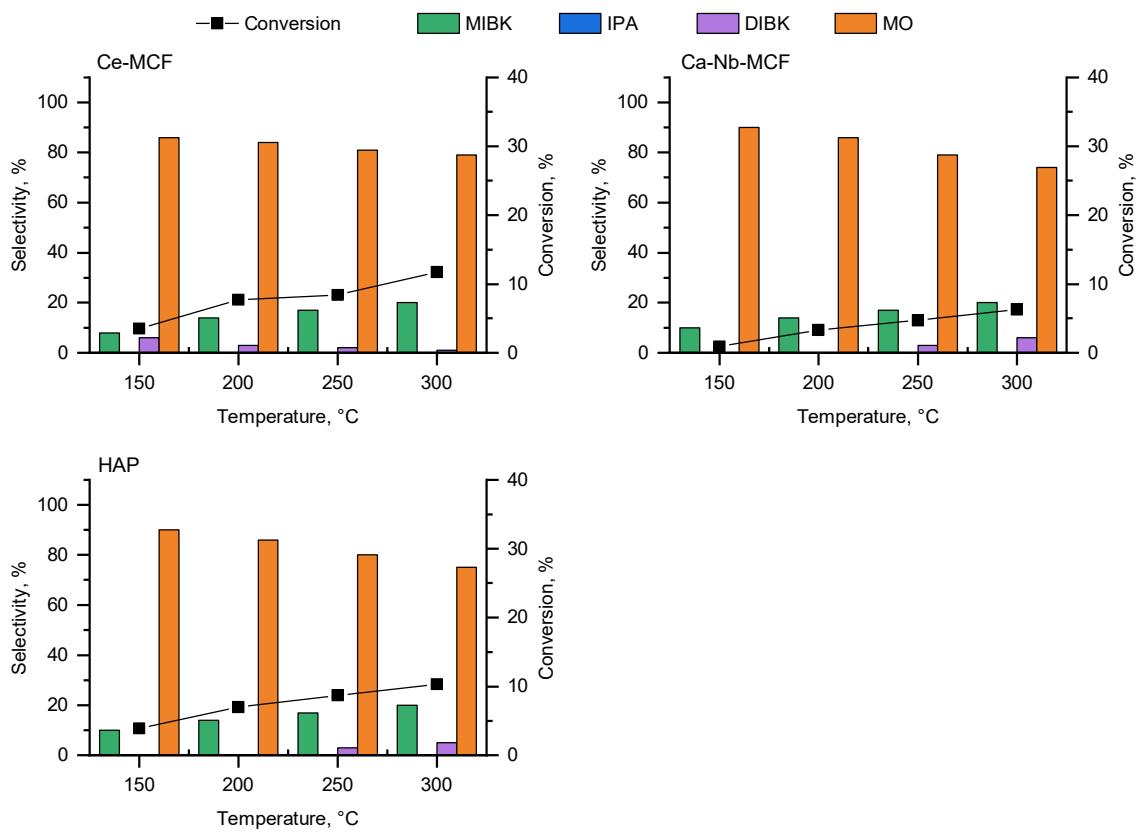
**Fig. S3.** XRD patterns of the supports and Pd-catalysts.



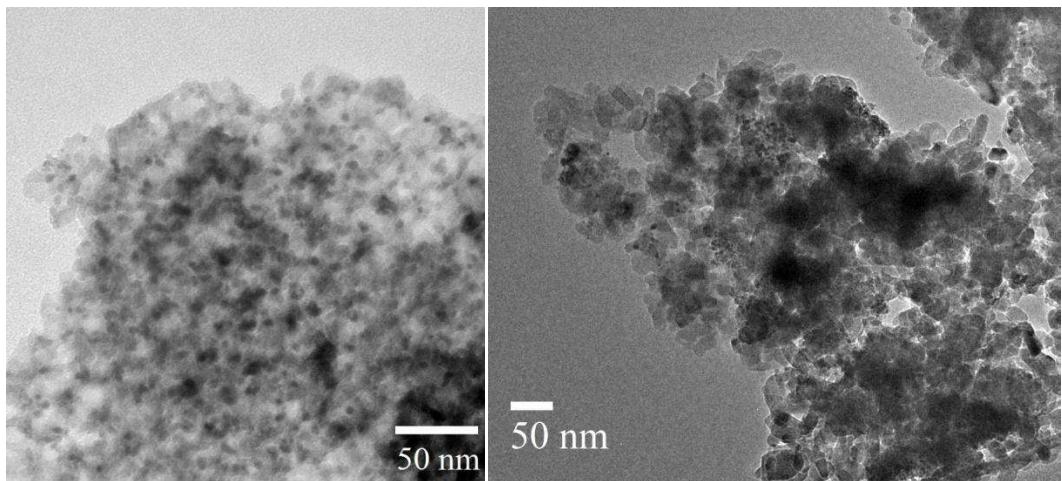
**Fig. S4.** XP spectra of the supports and Pd-catalysts in the Pd 3d, Ca 2p, Nb 3d and Ce 3d regions.



**Fig. S5.** Conversion of acetone vs MIBK selectivity for Pd/Ce-MCF and Pd/HAP. Reaction conditions: acetone ( $0.05 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), hydrogen ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), ambient pressure,  $150\text{--}300^\circ\text{C}$ .



**Fig. S6.** Catalytic performance of the supports Ce-MCF, Ca-Nb-MCF and HAP in the conversion of acetone to MIBK (IPA: isopropyl alcohol, DIBK: diisobutyl ketone, MO: mesityl oxide). Reaction conditions: acetone ( $0.05 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), hydrogen ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), ambient pressure.



**Fig. S7.** TEM images of the as-synthesized Pd/Ce-MCF (left) and Pd/HAP (right) catalysts.

**Table S1.** Cyclization and dehydration of 2,5-hexanedione.<sup>a</sup>

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%) <sup>b</sup>	
		MCP	DMF
Pd/Ce-MCF	9	99	1
Pd/Ca-Nb-MCF	14	99	1
Pd/HAP	6	100	0
Pd/MAPN	12	34	66

<sup>a</sup> Reaction conditions: 2,5-Hexanedione ( $0.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), catalyst (50 mg), ambient pressure, 350 °C. <sup>b</sup> DMF: 2,5-dimethylfuran, MCP: 3-methyl-2-cyclopentenone.

**Table S2.** Textural parameters of spent catalysts after the stability test.

Catalyst	BET surface area ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Pore volume ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )
Pd/Ce-MCF	370	0.92
Pd/HAP	48	0.29



# Copper Supported on Ceria Mesocellular Foam Silica as an Effective Catalyst for Reductive Condensation of Acetone to Methyl Isobutyl Ketone

Kalina Grzelak,<sup>[a]</sup> Maciej Trejda,<sup>\*[a]</sup> and Anders Riisager<sup>\*[b]</sup>

Copper-containing materials based on Ce- and Ca–Nb-mesocellular foam (MCF) silica supports are prepared, characterized and applied as catalysts for gas-phase reductive condensation of acetone to produce methyl isobutyl ketone (MIBK). The properties of the materials, the interaction of metal species, and their role in the catalytic process are examined by nitrogen physisorption, XRD, XPS, CO<sub>2</sub>-TPD, H<sub>2</sub>-TPR, and chemisorption of NO and pyridine combined with FTIR spectroscopy. A syner-

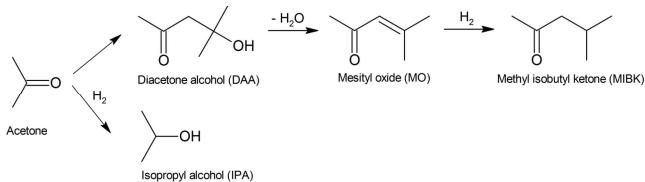
gistic interaction of Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>0</sup>, and CeO<sub>2</sub> species incorporated in the MCF support enable the Cu/Ce-MCF catalyst to yield 34 % of acetone conversion with over 90 % MIBK selectivity at 250 °C. Moreover, this high catalyst selectivity is maintained during operation for 24 h despite a decline in catalyst activity. The catalytic performance is superior to that of hydroxyapatite-supported Cu and similar previously reported Pd-containing catalysts.

## Introduction

Many industrial processes apply liquid alkaline media for catalytic condensation reactions, such as aldol condensations.<sup>[1]</sup> However, solid basic catalysts have become attractive alternatives because such materials are noncorrosive and easily separated from the reaction mixture. The industrial production of methyl isobutyl ketone (MIBK) from acetone is a multistep process (Scheme 1). In the first two steps, acetone undergoes condensation and dehydration to mesityl oxide under alkaline (or acidic) conditions, whereas the latter is reduced with hydrogen to MIBK over metallic sites in a final step.

Many different supports have been applied as catalysts for the two first steps in the MIBK production, whereas the preferred metals chosen for the hydrogenation step have been noble metals, such as Pd,<sup>[2–14]</sup> Pt,<sup>[9,15–17]</sup> and Rh.<sup>[18]</sup> Noble metals are known to be efficient in hydrogenation reactions, however, their high cost has stimulated the search for cheaper alternatives, such as Ni<sup>[9,19,20]</sup> and Cu.<sup>[9,21–24]</sup>

For gas-phase MIBK production, Waters et al.<sup>[9]</sup> compared various metal/carbon catalysts for the hydrogenation step and ordered the catalytic performance of the metals in the sequence Pt > Pd > Ni > Cu. The Cu catalyst produced most coke of the examined catalysts and only high loading of Ni



Scheme 1. Reaction pathways for methyl isobutyl ketone (MIBK) and isopropyl alcohol (IPA) formation from acetone.

yielded similar catalytic performance as the most active Pt catalyst with low metal loading. Recently, Cu has been frequently chosen as a metal for carbon-oxygen hydrogenation. Although it is documented to be effective in hydrogenation of such compounds as dimethyl oxalate, methyl acetate, furfural or CO<sub>2</sub> to alcohols, its application is still challenging, owing to the catalyst instability and quick deactivation.<sup>[25]</sup> Strategies to extend Cu catalyst lifetime include doping with another metal and loading on a high-surface area material to prevent particle agglomeration. Dong et al. reported that In doping to Cu/SBA-15 enhanced its activity in the selective hydrogenation of acetic acid to ethanol.<sup>[26]</sup> In another work,<sup>[27]</sup> Chen et al. presented a catalytic system of Cu and La loaded on SBA-15 which was highly selective and active for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, which was not the case for the monometallic Cu counterpart. Moreover, the catalyst with optimized La loading was stable for four times as long time on stream as the Cu/SBA-15 catalyst. Additionally, Torres et al.<sup>[22]</sup> used mixed copper oxide catalysts based on Mg, Al and Ce for obtaining MIBK through catalytic transfer hydrogenation with 2-propanol. The MIBK formation rates were found to be highest over CuCeO<sub>x</sub> and CuMgAlO<sub>x</sub> and it was established that at least 2 wt.% Cu loading was required for efficient catalytic performance. The positive effect of coexistence of Cu and ceria on catalytic performance has been well recognized,<sup>[28]</sup> especially for redox reactions where electron interaction between the components has been

[a] K. Grzelak, Dr. M. Trejda  
Department of Heterogeneous Catalysis  
Faculty of Chemistry,  
Adam Mickiewicz University, Poznań  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań (Poland)  
E-mail: tmaciej@amu.edu.pl

[b] Prof. A. Riisager  
Centre for Catalysis and Sustainable Chemistry  
Department of Chemistry,  
Technical University of Denmark  
Kemitorvet, Building 207, 2800 Kgs. Lyngby (Denmark)  
E-mail: ar@kemi.dtu.dk

 Supporting information for this article is available on the WWW under  
<https://doi.org/10.1002/cssc.202102012>

reported to improve catalytic activity.<sup>[29–31]</sup> For example, when ceria and silica were compared as supports for CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol,<sup>[32]</sup> an enhanced product selectivity for Cu/CeO<sub>2</sub> compared to Cu/SiO<sub>2</sub> was explained by a higher dispersion of Cu over ceria caused by metal-support interactions.

Recently, we reported high stability and selectivity, but moderate activity, of Pd/Ce-MCF (mesocellular foam) catalysts for the gas-phase reductive condensation of acetone to MIBK.<sup>[33]</sup> In this work we have extended the study by substituting the noble metal Pd with the cheaper metal Cu in Ce-MCF catalysts to explore the possible superior catalytic properties with the combination of Cu and ceria. The new Cu/Ce-MCF catalysts were characterized by multiple techniques to corroborate synergistic properties between Cu and ceria, and the catalytic performance compared to an analogous Cu/Ca–Nb-MCF catalyst.

## Results and Discussion

### Textural and structural properties of catalysts

The textural properties of mesoporous Ca–Nb-MCF and Ce-MCF supports, as well as mesoporous aluminophosphate oxynitride (MAPN), aluminophosphate (MAP), and hydroxyapatite (HAP) were determined by nitrogen physisorption in our previous work.<sup>[33]</sup> After impregnation of the mesoporous supports with copper species, all of the resulting materials Cu/Ca–Nb-MCF, Cu/Ce-MCF and Cu/MAPN maintained their mesoporous character with typical nitrogen isotherms of type IVa with H1 hysteresis loops (see the Supporting Information, Figure S1). The modification with Cu led to some decrease in surface area and pore volume for Cu/Ca–Nb-MCF and Cu/Ce-MCF compared to the pristine MCF supports, but they remained still relatively high at 206 and 464 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 0.91 and 1.43 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectively (Table 1). Notably, the surface area of Cu/MAPN was about 2–4.5 times lower than that of the Cu-containing MCF materials, however, these changes resulted mainly from

the oxynitridation process of the pristine MAP support and to a minor extent from the introduction of the copper species (Table 1).

The HAP support had the smallest surface area (61 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) of the applied supports and after Cu impregnation the resulting material Cu/HAP had even lower surface area, but practically unchanged porevolume (Table 1) and unchanged crystalline HAP structure as shown by XRD (Figure S2). A more detailed examination of the nitrogen isotherms of Cu/HAP (Figure S1) revealed a hysteresis loop at high relative pressure p/p<sub>0</sub> indicating presence of large mesopores or macropores probably originating from intraparticle voids. Combined this suggests that the copper species were located mainly on the surface of the support and not inside the pores of the Cu/HAP material.

### State of metal species in catalysts

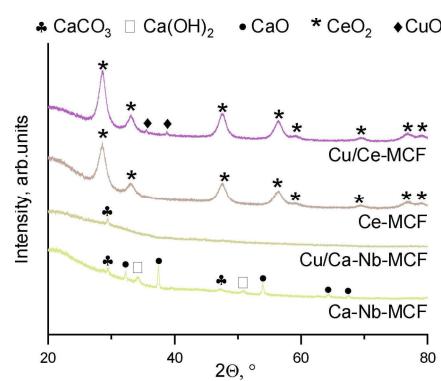
The XRD pattern of Cu/Ce-MCF (Figure 1) exhibited reflections at 35.5 and 38.7° assignable to CuO crystallites<sup>[31,34,35]</sup> with an average size of 7 nm calculated by the Scherrer equation. Likewise, for Cu/HAP the presence of CuO was evident by the reflection at 38.7° (Figure S2), whereas other reflections was probably overlapped with reflections from the HAP support. In contrast, no reflections from crystalline copper species were found in the XRD diffractograms of Cu/Ca–Nb-MCF (Figure 1) and Cu/MAPN (Figure S2), suggesting that the copper species in these samples were either very small and well dispersed or amorphous.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of Cu/Ca–Nb-MCF (Figure 2) revealed an intense Cu2p<sub>3/2</sub> signal typical of Cu<sup>2+</sup> at 935.0 eV with characteristic satellites at around 943.5 eV. However, the binding energy (BE) was much higher than reported for CuO.<sup>[36]</sup> Copper species can interact with silica supports to form Cu<sup>2+</sup>–O–Si groupings,<sup>[37]</sup> and such strong metal-support interaction results in charge-transfer from the metal ion to the silicasupport and higher BE, as previously reported for Nb species.<sup>[38,39]</sup> The presence of Cu<sup>2+</sup>–O–Si on the catalyst surface instead of CuO species is in accordance with the XRD measurements, where none of the latter species were found. After pretreatment with H<sub>2</sub> at 350 °C the satellites at

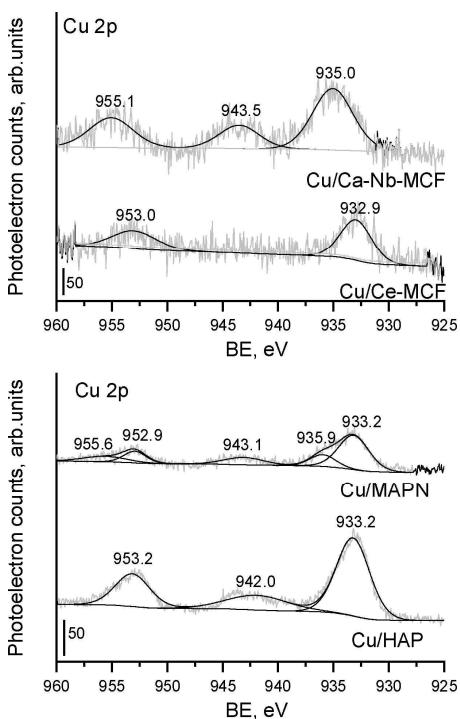
**Table 1.** Textural parameters of the supports and catalysts.

Material	BET area [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Pore diameter [nm] Adsorption	Pore vol. [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] Desorption
Ca–Nb-MCF <sup>[a][33]</sup>	276	22.9	11.1 1.03
Cu/Ca–Nb-MCF <sup>[a]</sup>	206	22.4	12.8 0.91
Ce-MCF <sup>[a][33]</sup>	487	22.4	15.6 1.58
Cu/Ce-MCF <sup>[a]</sup>	464	23.2	14.1 1.43
HAP <sup>[b][33]</sup>	61	30.6	— 0.38
Cu/HAP <sup>[b]</sup>	52	47.8	— 0.37
MAP <sup>[c][33]</sup>	275	11.8	— 0.46
MAPN <sup>[c][33]</sup>	125	11.8	— 0.26
Cu/MAPN <sup>[c]</sup>	107	10.1	— 0.22

[a] Pore volume and cell diameter were determined from adsorption branches of N<sub>2</sub> isotherms. Window diameter determined from desorption branches of N<sub>2</sub> isotherms by BdB–Fass method. [b] Pore volume and diameter determined from adsorption branches of N<sub>2</sub> isotherms by BJH method with Kruk–Jaroniec–Sayari correction. [c] Pore volume and diameter determined from adsorption branches of N<sub>2</sub> isotherms by DFT.



**Figure 1.** XRD diffractograms of Ce-MCF and Ca–Nb-MCF supports and corresponding Cu/Ce-MCF and Cu/Ca–Nb-MCF catalysts.



**Figure 2.** XP spectra in the Cu2p region of Cu/Ca–Nb-MCF and Cu/Ce-MCF catalysts (top), and Cu/MAPN and Cu/HAP catalysts (bottom).

around 943.5 eV disappeared and Cu2p<sub>3/2</sub> signal was shifted to 933.5 eV indicating the reduction of copper species (Figure S3). In the XP spectrum of the material in the Nb 3d regions (Figure S4) bands assigned to Nb 3d<sub>3/2</sub> and Nb 3d<sub>5/2</sub> at 210.9 and 208.1 eV, respectively, were consistent with presence of Nb<sup>V</sup>. Notably, also here the observed BE was also much higher than the value typical of niobium(V) oxide further corroborating strong metal–support interactions.

The XP spectrum of Cu/Ce-MCF in the Cu2p region differed from that of Cu/Ca–Nb-MCF (Figure 2) and showed a symmetric Cu2p<sub>3/2</sub> signal at 932.9 eV, characteristic of Cu<sup>+</sup> or Cu<sup>0</sup>,<sup>[40,41]</sup> and no Cu<sup>2+</sup> satellites. After pretreatment with H<sub>2</sub> at 350 °C, the Cu2p<sub>3/2</sub> signal was almost unchanged except a slight shift to lower energy (932.8 eV; Figure S3). The lack of satellites indicated that Cu was partially reduced, however, the XRD pattern of Cu/Ce-MCF also clearly confirmed reflections from CuO species (Figure 1). To identify the reduced form of Cu, NO adsorption combined with FTIR spectroscopy was applied as NO adsorbs on copper cations forming specific complexes. After NO adsorption, the spectrum of Cu/Ce-MCF (Figure S5) showed two characteristic bands of Cu<sup>2+</sup> interacting with NO at 1621 cm<sup>-1</sup>, assigned to Cu<sup>2+</sup>(O<sup>-</sup>NO)(NO), and 1879 cm<sup>-1</sup> assigned to Cu<sup>2+</sup>NO,<sup>[42,43]</sup> but no band at approximately 1810 cm<sup>-1</sup> typical of Cu<sup>+</sup> interacting with NO. This indicated that the reduced species formed (and measured by XPS) were Cu<sup>0</sup>. Oppositely, were Cu<sup>2+</sup> species only detected in the FTIR spectrum of Cu/Ca–Nb-MCF after NO adsorption (Figure S5).

Cu/Ce-MCF was also examined by XPS in the Ce 3d region and revealed predominantly Ce<sup>4+</sup> from CeO<sub>2</sub> oxide (Figure S4),

in agreement with the XRD pattern (Figure 1). However, the spectrum could be deconvoluted into three pairs of signals at 883.0 and 901.3 eV, 889.8 and 907.7 eV, 898.5 and 916.9 eV assigned to Ce<sup>4+</sup> and one pair of signals at 887.2 and 904.7 eV assigned to Ce<sup>3+</sup> with calculated Ce<sup>3+)/(Ce<sup>3+</sup> + Ce<sup>4+</sup>) ratio 0.044.<sup>[44–46]</sup> Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup> species exhibit redox properties and under oxidizing conditions ceria can interact with other transition metals inducing electron-transfer towards that metal,<sup>[28]</sup> resulting in local oxidation of ceria and metal reduction. This phenomenon may explain the reduction of copper species observed for Cu/Ce-MCF by XPS. However, it is very likely that some Ce<sup>3+</sup> and oxygen vacancies remained after reduction, owing to the higher concentration of cerium species compared to copper species.</sup>

The XP spectra of Cu/Ce-MCF and Cu/Ca–Nb-MCF in the O1s region (Figure S6) were also recorded and analyzed. Here two bands were found and assigned to oxygen in the silica lattice at about 533 eV (more intense band) and to oxygen in ceria or copper oxide at about 531.2 eV, respectively.<sup>[47]</sup> The latter band has been also assigned in prior reports to adsorbed CO<sub>2</sub>.<sup>[48,49]</sup> The intensity of band at about 531.2 eV decreased after hydrogen pretreatment of Cu/Ce-MCF confirming the effective reduction of the oxidespecies. Oppositely, for Cu/Ca–Nb-MCF the relative band intensity at about 531.2 eV associated to calcium-, niobium- and copper oxides in Cu/Ca–Nb-MCF was less effected by the hydrogen treatment (Figure S6). Moreover, it was also noticed that Ca<sup>2+</sup> species were detected (band at 347.9 eV) after the treatment with hydrogen, whereas Nb<sup>5+</sup> species were not reduced (Figure S4).

XPS analyses were also performed with the reference materials Cu/MAPN and Cu/HAP (Figure 2). The Cu2p region of the former was deconvoluted into two signals at 933.2 eV and 935.9 eV assigned to Cu<sup>+</sup> (or Cu<sup>0</sup>) and Cu<sup>2+</sup>, respectively, with well-distinguished satellites in the region of 940–945 eV indicative of CuO. However, the BE of Cu<sup>2+</sup> was like for Cu/Ca–Nb-MCF shifted to a higher value than typical of CuO, and CuO species were not detected by XRD (see above). Accordingly, it may be speculated that other surface species formed may be through interaction with aluminum (i.e., Cu<sup>2+</sup>–O–Al). In contrast, the state of the copper species in Cu/HAP were similar to that of Cu/Ce-MCF revealing a rather symmetric band at 932.7 eV assignable to Cu<sub>2</sub>O or Cu<sup>0</sup>. The intense satellites suggested presence of CuO, which was also confirmed by XRD analysis (Figure S2). For both reference materials the pretreatment with H<sub>2</sub> at 350 °C resulted only in a slight shift of the Cu2p<sub>3/2</sub> signal to a 0.2–0.3 eV lower BE, but only for Cu/MAPN were the satellites in the region of 940–945 eV still visible (Figure S3).

### Basicity and acidity of catalysts

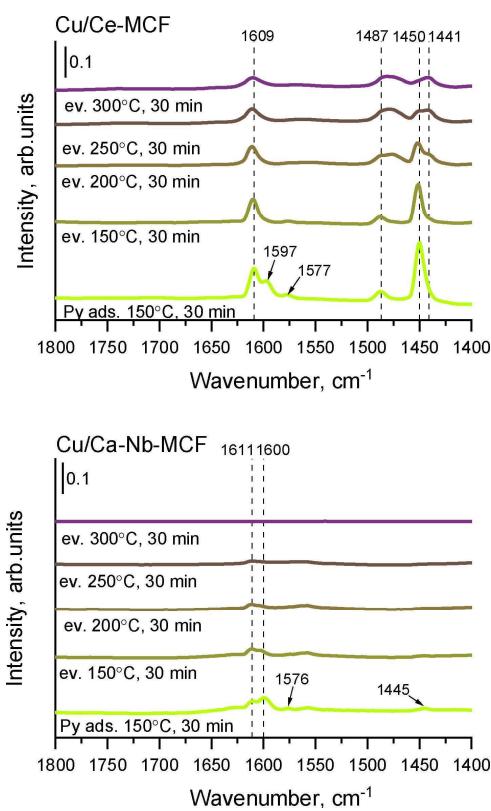
The conversion of acetone to MIBK consist of three catalytic steps involving i) condensation of acetone to diacetone alcohol (DAA) over basic sites, ii) dehydration of DAA to mesityl oxide (MO) on acidic sites and iii) hydrogenation of MO to MIBK on

metallic sites (Scheme 1), thus making catalyst basicity and acidity important for the catalytic performance.

$\text{CO}_2\text{-TPD}$  was performed on the Cu-modified materials to examine their basicity (Figure S7) and the results are compiled in Table 2. The Cu-modified MCFs possessed almost the same number of basicity with a desorption maximum at  $111^\circ\text{C}$  for Cu/Ca–Nb-MCF and  $93^\circ\text{C}$  for Cu/Ce-MCF. An additional desorption peak of the latter catalyst at  $269^\circ\text{C}$  most probably originated from the presence of cerium species as the related signal was also reported for Ce-MCF.<sup>[33]</sup> The Cu/Ca–Nb-MCF and Cu/HAP catalysts were less basic than their Pd-counterparts, whereas Cu/Ce-MCF and Cu/MAPN were more basic than the analogous Pd-catalysts. Such variations may originate from differences in the interaction between metals on the catalyst surfaces.

**Table 2.** TPD- $\text{CO}_2$  data of the catalysts.

Catalyst	Desorbed $\text{CO}_2$ [ $\text{mmol g}^{-1}_{\text{cat}} 10^{-3}$ ]
Cu/Ca–Nb-MCF	2.33
Pd/Ca–Nb-MCF <sup>[33]</sup>	3.36
Cu/Ce-MCF	2.41
Pd/Ce-MCF <sup>[33]</sup>	2.02
Cu/HAP	3.39
Pd/HAP <sup>[33]</sup>	3.79
Cu/MAPN	3.34
Pd/MAPN <sup>[33]</sup>	2.90



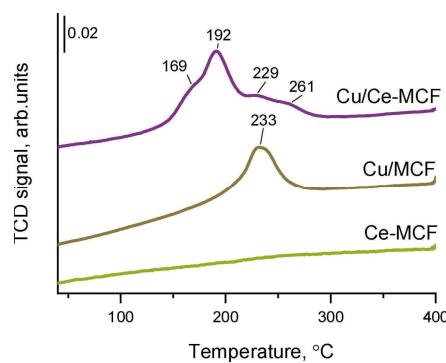
**Figure 3.** FTIR spectra of Cu/Ce-MCF (top) and Cu/Ca–Nb-MCF (bottom) after pyridine adsorption at  $150^\circ\text{C}$  and consecutive evacuations at  $150$ ,  $200$ ,  $250$  and  $300^\circ\text{C}$ .

Acidity of the Cu-MCF catalysts were evaluated by FTIR after pyridine adsorption (Figure 3). After pyridine adsorption and outgassing for 10 min, physisorbed pyridine remained on the catalysts as indicated by the bands at  $1577$  and  $1597\text{ cm}^{-1}$  assigned to hydrogen-bonded pyridine. However, these bands disappeared after outgassing at  $150^\circ\text{C}$  for 30 min leaving only bands at approximately  $1450$  and  $1610\text{ cm}^{-1}$  of pyridine bound to Lewis acid sites (LAS) on the catalyst.<sup>[50]</sup> In the Cu/Ce-MCF spectrum, both bands were clearly visible, confirming the presence of LAS, whereas the band at similar position ( $1445\text{ cm}^{-1}$ ) for Cu/Ca–Nb-MCF was much less intense, indicating a significantly lower LAS density. Moreover, the band almost disappeared after outgassing at  $150^\circ\text{C}$  for 30 min revealing relative weak LAS in the Cu/Ca–Nb-MCF catalyst, whereas stronger LAS were present in the Cu/Ce-MCF catalyst where the band remained even after treatment at  $300^\circ\text{C}$ . Notably, the band at  $1450\text{ cm}^{-1}$  was apparently split into two bands for Cu/Ce-MCF after outgassing at  $200^\circ\text{C}$  and above, suggesting the presence of two kinds of LAS. For both catalyst, a lack of signal at approximately  $1550\text{ cm}^{-1}$  indicated the absence of Brønsted acid sites (BAS).

### Interaction of metal species in catalysts

To evaluate the interaction between Cu and Ce in more detail,  $\text{H}_2\text{-TPR}$  measurements were performed up to  $400^\circ\text{C}$  with Cu/MCF, Ce-MCF and Cu/Ce-MCF (Figure 4), where the latter was found by XPS (see above) to contain  $\text{Cu}^0$  and  $\text{Cu}^{2+}$ . The  $\text{H}_2\text{-TPR}$  profile of Cu/Ce-MCF revealed four reduction peaks at  $169$ ,  $192$  (most intense),  $229$  and  $261^\circ\text{C}$ , respectively, whereas Cu/MCF only had a single reduction peak at  $233^\circ\text{C}$  and Ce-MCF showed no reduction peaks as ceria requires temperatures above  $500^\circ\text{C}$  to be reduced.<sup>[51,52]</sup>

Ceria has been reported to influence the reducibility of copper species, giving rise to multiple peaks in  $\text{H}_2\text{-TPR}$  profiles. These peaks are often described as  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  peaks with the low-temperature  $\alpha$  peak assigned to finely dispersed copper species,<sup>[30,31,35,48,53]</sup> intermediate-temperature  $\beta$  peak assigned to larger copper oxide species<sup>[31,35]</sup> and high-temperature  $\gamma$  peak assigned to bulk copper oxide.<sup>[31,34,35,53,54]</sup> However, some reports



**Figure 4.**  $\text{H}_2\text{-TPR}$  profiles of Cu/Ce-MCF (top), Cu/MCF (middle) and Ce-MCF (bottom).

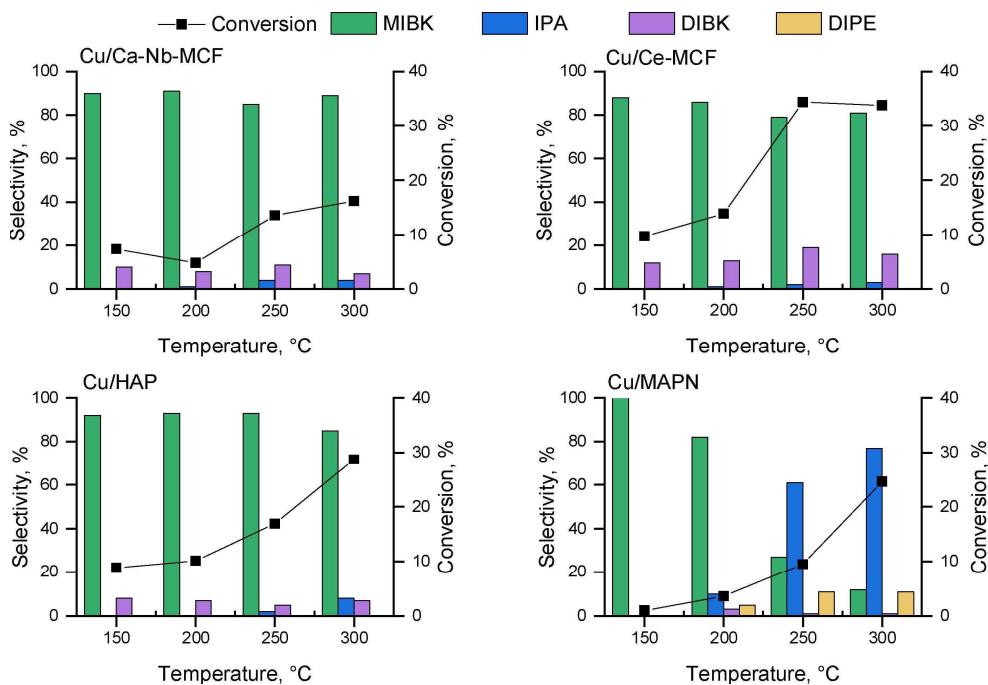
further suggest that the copper species related to the  $\alpha$  and  $\beta$  peaks are interacting with oxygen in the ceria,<sup>[34,53,54]</sup> and an additional high-temperature peak originating from Cu incorporated into the ceria lattice ( $\delta$  peak) can appear, because such species are more difficult to reduce.<sup>[31,53]</sup> Zhu et al. also postulated that a high-temperature peak at 279 °C for CuO–CeO<sub>2</sub> corresponded to a mixture of Cu<sup>+</sup> and bulk CuO species.<sup>[48]</sup> Based on these analyses, the  $\alpha$  peak (169 °C) observed for Cu/Ce-MCF represented highly dispersed copper oxide species interacting with ceria surface particle, the intense  $\beta$  peak (192 °C) corresponded to larger copper oxide particles, which were also visible in the XRD pattern, and the  $\gamma$  peak (229 °C) was related to bulk CuO. With respect to the last high-temperature peak (261 °C), the XPS and NO adsorption data of Cu/Ce-MCF (see above) confirmed Cu was partially reduced to Cu<sup>0</sup> and not Cu<sup>+</sup>, and the cell parameter of ceria calculated from the XRD of Cu/Ce-MCF (0.538846 nm) was smaller than in Ce-MCF (0.540601 nm; for details on calculation, see the Supporting Information). Taking into account that the radius of Cu<sup>2+</sup> is smaller than Ce<sup>4+</sup> incorporation of Cu into the ceria lattice could cause the observed cell contraction, and the peak was therefore assigned to Cu incorporated into the ceria lattice (i.e.,  $\delta$  peak).

### Catalytic performance

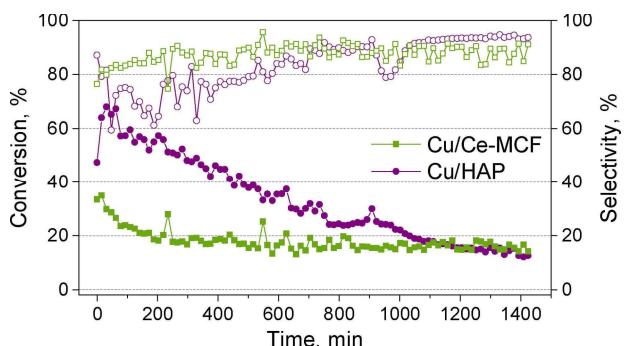
All the Cu-catalysts were applied for the reductive gas-phase condensation of acetone at four temperatures 150, 200, 250, 300 °C (Figure 5). The two Cu-MCF catalysts provided at all

temperatures comparable, high selectivity (79–91 %) towards MIBK with diisobutyl ketone (DIBK) as a minor byproduct with Cu/Ce-MCF yielding a superior acetone conversion compared to Cu/Ca-Nb-MCF. Importantly, the Cu-MCF catalysts exhibited also better catalytic performance than previously reported for their Pd-based counterparts,<sup>[33]</sup> particularly the Cu/Ce-MCF catalyst at 250 °C (34 % conversion, 79 % MIBK selectivity). The Cu/HAP catalyst exhibited also excellent selectivity toward MIBK (85–93 %) at 150–300 °C, however, the acetone conversion was significantly lower than for the Cu/Ce-MCF catalyst at all temperatures. Oppositely, Cu/MAPN was only highly selective to MIBK at lower temperatures (i.e. 150 and 200 °C), whereas isopropylalcohol (IPA) was the major product at higher temperature. Interestingly, this selectivity trend was quite opposite to Pd/MAPN, which was only selective to MIBK at temperature of 300 °C.<sup>[33]</sup> At higher temperatures, some etherification of IPA to diisopropyl ether (DIPE) was also inevitable for both MAPN-based catalysts, owing to the acidic character of the support.<sup>[33]</sup>

To corroborate the influence of Cu on the catalytic performance, the Cu/MCF catalyst without cerium-doping was also applied for the reaction (Figure S8). The catalyst showed very low acetone conversion, reaching only 5 % at 300 °C, and the MIBK selectivity decreased from 90 % at 250 °C to 76 % with DIBK as the main byproduct (21 % selectivity). This clearly indicated that copper species promoted the condensation towards MIBK. In previous work,<sup>[33]</sup> an analogous Ce-MCF catalyst was found to provide 12 % acetone conversion at 300 °C with insignificant production of MIBK (17 % selectivity), clearly implying that a synergistic effect between Cu and Ce



**Figure 5.** Catalytic performance of Cu/Ca-Nb-MCF, Cu/Ce-MCF, Cu/HAP, and Cu/MAPN in the reductive condensation of acetone (MIBK = methyl isobutyl ketone; IPA = isopropyl alcohol; DIBK = diisobutyl ketone; DIPE = diisopropyl ether). Reaction conditions: Acetone (0.05 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), hydrogen (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), 1 bar.



**Figure 6.** Catalytic performance of Cu/Ce-MCF (green) and Cu/HAP (purple) in the reductive condensation of acetone during 24 h time-on-stream (acetone conversion: filled symbols; MIBK selectivity: open symbols). Reaction conditions: Acetone ( $0.05 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), hydrogen ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), 1 bar,  $250^\circ\text{C}$ .

improved the activity of the Cu/Ce-MCF catalyst. Moreover, Ca–Nb-MCF and HAP supports were also previously found to give low MIBK yields further indicating the essential contribution of Cu in the process.<sup>[33]</sup>

#### Long-term performance of catalysts

Finally, the activity of the two most active catalysts Cu/Ce-MCF and Cu/HAP were evaluated in prolonged reactions at  $250^\circ\text{C}$  for 24 h (Figure 6). The Cu/Ce-MCF catalyst lost within the first 3 h of reaction about 50% of its initial activity, where after the acetone conversion remained constant around 17%. Concurrently, the MIBK selectivity increased steadily from 80% up to about 90% during the reaction. The Cu/HAP material had much higher initial acetone conversion (ca. 65%) compared to the Cu/Ce-MCF, but the acetone conversion decreased gradually over time reaching only 12% after 24 h of reaction without stabilizing and the MIBK selectivity fluctuated between 60–90% in the first 17 h before reaching a high constant value of 94%. Hence, both of the catalysts remained highly selectivity towards MIBK but lost significant activity over time, and only the Cu/Ce-MCF catalyst remained stable during the long-term test. A similar loss in activity was not observed for the analogous Pd/Ce-MCF catalyst,<sup>[33]</sup> however, the catalytic performance of the Cu/Ce-MCF catalyst was higher than over Pd/Ce-MCF despite the initial decrease in activity (Figure S9).

#### Conclusion

Cu-containing catalysts based on Ce-MCF and Ca–Nb-MCF supports with different copper species were prepared, characterized, and applied in gas-phase acetone condensation, dehydration, and hydrogenation to obtain methyl isobutyl ketone (MIBK). In the Cu/Ca–Nb-MCF catalyst,  $\text{Cu}^{2+}$  species were found to interact with the silica support ( $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Si}$ ), whereas Cu/Ce-MCF contained both reduced  $\text{Cu}^0$  and other  $\text{Cu}^{2+}$  forms. The different copper species resulted in much more

reducible forms of copper species for Cu/Ce-MCF originating from the interaction of Cu and Ce. The metal interaction significantly promoted the performance of the Cu/Ce-MCF catalyst in the acetone transformation compared to the corresponding reference catalysts Cu/MCF and Ce-MCF, thus indicating a synergistic interaction of the metal species. The superior performance of the Cu/Ce-MCF catalyst compared to Cu/Ca–Nb-MCF was attributed to the presence of basic sites coming from ceria, which were necessary for the condensation of acetone to DAA, the higher Lewis acidity of the  $\text{Cu}^{2+}$  species, which was required for the dehydration of DAA to MO, and the presence of  $\text{Cu}^0$  centers, which were active for the hydrogenation of MO to MIBK. Importantly, the Cu/Ce-MCF catalyst had better catalytic performance and similar durability during continuous operation for 24 h to a recently reported Pd/Ce-MCF catalyst,<sup>[33]</sup> implying that Cu can efficiently replace the noble metal Pd as an active catalyst for selective acetone condensation to MIBK.

## Experimental Section

#### Materials

Tetraethyl orthosilicate (TEOS, >99%) and Pluronic P123, 1,3,5-trimethylbenzene (98%), ammonium fluoride (99.99%), ammonium niobate(V) oxalate hydrate (99.99%), calcium acetate monohydrate (99%), cerium(III) nitrate hexahydrate (99%), copper(II) nitrate trihydrate (99%) and acetone (99.5%) were purchased from Sigma-Aldrich. Hydrochloric acid (35 wt.%) was procured from Chempur. All the chemicals were used without further purification.

**Catalyst preparation.** Syntheses procedures of the applied catalyst supports MCF, hydroxyapatite (HAP) and mesoporous aluminophosphate oxynitride (MAPN) are described elsewhere.<sup>[33]</sup> The latter two supports served as reference materials. The MCFs were impregnated with Ce (Ce-MCF, 20 wt.% Ce) or Nb and Ca (Ca–Nb-MCF, 20 wt.% Ca and 2 wt.% Nb) by sequential impregnation with aqueous solutions of cerium(III) nitrate hexahydrate, ammonium niobate(V) oxalate hydrate and calcium acetate monohydrate, respectively. The samples were calcined at  $500^\circ\text{C}$  after impregnation with Nb and Ce and at  $700^\circ\text{C}$  after impregnation with Ca. Cu was loaded onto the supports by wetness impregnation using aqueous solution of copper(II) nitrate trihydrate in an amount to obtain 3 wt.% loading of Cu. The catalysts were after impregnation calcined at  $550^\circ\text{C}$  for 4 h. The prepared catalysts are denoted by the following acronyms: Cu/Ce-MCF, Cu/Ca–Nb-MCF, Cu/HAP and Cu/MAPN.

#### Catalyst characterization

Nitrogen physisorption was conducted on materials using a Micromeritics ASAP 2020 apparatus at  $-196^\circ\text{C}$  with prior outgassing of samples at  $200^\circ\text{C}$  under vacuum. Surface areas were determined using the BET method, pore parameters by Broekhoff-de Boer (BdB) method with BJH Fass correction (MCF), BJH method with Kruck-Jaroniec-Sayari correction (HAP), or DFT method with cylinder geometry (MAP, MAPN). X-ray diffraction (XRD) was performed on catalysts with a Huber G670 powder diffractometer using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) within  $2\theta$  range of  $20$ – $80^\circ$  in steps of  $0.005^\circ$ . X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed on samples as obtained and after reduction (in  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$   $\text{H}_2$  flow at  $350^\circ\text{C}$  for 2 h) with an Ultra-high vacuum

photoelectron spectrometer based on Phoibos 150 NAP analyzer (Specs, Germany). The analysis chamber was operated under vacuum with a pressure close to  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar and the sample was irradiated with a monochromatic Al K $\alpha$  (1486.6 eV) radiation (15 kV; 10 mA). Binding energies were referenced to the Si1s signal (103.4 eV) for Cu/Ca–Nb-MCF and Cu/Ce-MCF samples and to the C1s signal (284.6 eV) for Cu/HAP and Cu/MAPN samples. NO and pyridine adsorption combined with Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was conducted on catalysts with Vertex 70 (Bruker) and Invenio (Bruker) spectrometers, respectively. Catalysts were pressed into thin wafers ( $5\text{--}8\text{ mg cm}^{-2}$ ) and degassed under vacuum at  $350^\circ\text{C}$  for 2 h. Then, FTIR spectra were recorded after saturation with NO gas for 30 min at room temperature, or after pyridine exposure for 5 min at  $150^\circ\text{C}$  followed by outgassing under vacuum at  $150^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  and  $300^\circ\text{C}$  for 30 min at each temperature. The spectra of the activated samples were subtracted from the recorded spectra. Temperature programmed desorption of CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-TPD) was performed with catalysts on Micromeritics Autochem II RS232 equipment. The sample (100 mg) was heated at  $550^\circ\text{C}$  in He flow ( $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) for 1 h. Afterwards, CO<sub>2</sub> adsorption was performed at  $45^\circ\text{C}$  with a gas stream of CO<sub>2</sub> ( $15\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) diluted in He ( $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) for 20 min followed by flushing with He flow ( $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) for 1 h. Thermal desorption was then performed by heating up to  $550^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) with thermal conductivity measurements every second. Temperature programmed reduction (TPR-H<sub>2</sub>) of catalysts was also performed on a Micromeritics Autochem II RS232. The sample was heated up to  $400^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) in H<sub>2</sub> flow ( $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) with thermal conductivity measurements every 4 s.

## Catalyst testing

The prepared catalysts were examined for the reductive condensation of acetone to MIBK in gas-phase using a previously described fixed-bed reactor system.<sup>[13,33]</sup> Pelletized catalyst (100 mg, 180–355  $\mu\text{m}$ ) was placed in a quartz reactor and activated at  $350^\circ\text{C}$  in H<sub>2</sub> flow ( $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) for 2 h, where after the reactor was cooled to  $150^\circ\text{C}$  under H<sub>2</sub>. The reaction was then performed at set-temperatures of  $150^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ , respectively, for 1 h after pumping liquid acetone ( $0.05\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) into the H<sub>2</sub> gas stream where it evaporated. The gaseous products were analyzed online by GC (DB-1 column, 50 m) and the components identified by standards. Catalyst stability tests were performed with selected catalysts at  $250^\circ\text{C}$  for 24 h after activation as described above.

## Acknowledgements

This work was supported by grant no. POWR.03.02.00-00-I026/16 co-financed by the European Union through the European Social Fund under the Operational Program Knowledge Education Development.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** ketones · dehydration · heterogeneous catalysis · hydrogenation · nanoparticles

- [1] F. Figueras, *Top. Catal.* **2004**, *29*, 189–196.
- [2] A. A. Nikolopoulos, B. W.-L. Jang, J. J. Spivey, *Appl. Catal. A* **2005**, *296*, 128–136.
- [3] L. M. Gandía, R. Malm, R. Marchand, R. Conanec, Y. Laurent, M. Montes, *Appl. Catal. A* **1994**, *114*, L1–L7.
- [4] D. Bomboş, G. Bozga, M. Bomboş, A. Ştefan, I. Stanciu, *Chem. Pap.* **2000**, *54*, 171–176.
- [5] J. J. Gamman, S. D. Jackson, F. A. Wigzell, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 8439–8443.
- [6] C. R. Ho, S. Zheng, S. Shylesh, A. T. Bell, *J. Catal.* **2018**, *365*, 174–183.
- [7] S. C. Patankar, S. K. Dodiya, G. D. Yadav, *J. Mol. Catal. A* **2015**, *409*, 171–182.
- [8] N. Cheikhi, M. Kacimi, M. Rouimi, M. Ziyad, L. Liotta, G. Pantaleo, G. Deganello, *J. Catal.* **2005**, *232*, 257–267.
- [9] G. Waters, O. Richter, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6111–6117.
- [10] R. D. Hetterley, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Chem. Commun.* **2006**, No. 7, 782–784.
- [11] S. M. Yang, Y. M. Wu, *Appl. Catal. A* **2000**, *192*, 211–220.
- [12] Y. Z. Chen, B. J. Liaw, H. R. Tan, K. L. Shen, *Appl. Catal. A* **2001**, *205*, 61–69.
- [13] R. Pulikkal Thumbayil, J. Mielby, S. Kegnæs, *Top. Catal.* **2019**, *62*, 678–688.
- [14] P. P. Yang, J. F. Yu, Z. L. Wang, M. P. Xu, Q. S. Liu, X. W. Yang, T. H. Wu, *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 107–111.
- [15] L. Melo, G. Giannetto, L. Cardozo, A. Llanos, L. García, P. Magnoux, M. Guisnet, F. Alvarez, *Catal. Lett.* **1999**, *60*, 217–222.
- [16] L. V. Mattos, F. B. Noronha, J. L. F. Monteiro, *J. Catal.* **2002**, *209*, 166–176.
- [17] N. Takarroumt, M. Kacimi, F. Bozon-Verduraz, L. F. Liotta, M. Ziyad, *J. Mol. Catal. A* **2013**, *377*, 42–50.
- [18] A. Alshammari, M. Mokhtar, R. Arasheed, A. Asayegh, A. Bagabas, *Top. Catal.* **2019**, *62*, 795–804.
- [19] P. V. R. Rao, V. P. Kumar, G. S. Rao, K. V. R. Chary, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1665.
- [20] S. Narayanan, R. Unnikrishnan, *Appl. Catal. A* **1996**, *145*, 231–236.
- [21] S. A. El-Molla, *Appl. Catal. A* **2006**, *298*, 103–108.
- [22] G. Torres, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, *Appl. Catal. A* **2007**, *317*, 161–170.
- [23] G. Mulas, S. Deledda, G. Cocco, *Mater. Sci. Eng. A* **1999**, *267*, 214–219.
- [24] T. P. S. Jadon, A. K. Jana, P. Parikh, *Biomass Conv. Bioref.* **2021**, *11*, 1093–1099.
- [25] R. P. Ye, L. Lin, Q. Li, Z. Zhou, T. Wang, C. K. Russell, H. Adidharma, Z. Xu, Y. G. Yao, M. Fan, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 3428–3449.
- [26] X. Dong, J. Lei, Y. Chen, H. Jiang, M. Zhang, *Appl. Catal. B* **2019**, *244*, 448–458.
- [27] K. Chen, H. Fang, S. Wu, X. Liu, J. Zheng, S. Zhou, X. Duan, Y. Zhuang, S. Chi Edman Tsang, Y. Yuan, *Appl. Catal. B* **2019**, *251*, 119–129.
- [28] M. Konsolakis, *Appl. Catal. B* **2016**, *198*, 49–66.
- [29] A. Kubacka, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3614–3624.
- [30] X. Yao, F. Gao, Q. Yu, L. Qi, C. Tang, L. Dong, Y. Chen, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1355–1366.
- [31] S. Sun, D. Mao, J. Yu, Z. Yang, G. Lu, Z. Ma, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 3166–3181.
- [32] J. Zhu, Y. Su, J. Chai, V. Muravev, N. Kosinov, E. J. M. Hensen, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11532–11544.
- [33] K. Grzelak, R. P. Thumbayil, S. Kegnæs, M. Trejda, A. Riisager, *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *322*, 111169.
- [34] S. T. Hossain, E. Azeeva, K. Zhang, E. T. Zell, D. T. Bernard, S. Balaz, R. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *455*, 132–143.
- [35] A.-P. Jia, G.-S. Hu, L. Meng, Y.-L. Xie, J.-Q. Lu, M.-F. Luo, *J. Catal.* **2012**, *289*, 199–209.
- [36] L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard, F. Le Cras, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4421–4430.
- [37] P. Gaudin, P. Fioux, S. Dorge, H. Nouali, M. Vierling, E. Fiani, M. Mollière, J.-F. Brilhac, J. Patarin, *Fuel Process. Technol.* **2016**, *153*, 129–136.
- [38] D. Kryszak, K. Stawicka, V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, M. Ziolek, *Appl. Catal. A* **2017**, *531*, 139–150.
- [39] M. Ziolek, I. Sobczak, M. Trejda, A. Wojtaszek-Gurdak, in *Structure and Reactivity of Metals in Zeolite Materials. Structure and Bonding*, (Eds.: J. Pérez Pariente, M. Sánchez-Sánchez); Springer, Cham, **2017**; 178, pp. 179–249.
- [40] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 887–898.
- [41] M. C. Biesinger, *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49*, 1325–1334.

- [42] I. Sobczak, M. Ziolk, M. Renn, P. Decyk, I. Nowak, M. Daturi, J.-C. Lavalle, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *74*, 23–36.
- [43] M. Ziolk, I. Sobczak, I. Nowak, M. Daturi, J. C. Lavalle, *Top. Catal.* **2000**, *11/12*, 343–350.
- [44] K. Kuntaiah, P. Sudarsanam, B. M. Reddy, A. Vinu, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7953–7962.
- [45] L. Escamilla-Perea, R. Nava, B. Pawelec, M. G. Rosmaninho, C. L. Peza-Ledesma, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* **2010**, *381*, 42–53.
- [46] J. M. Sánchez-Amaya, G. Blanco, F. J. García-García, M. Bethencourt, F. J. Botana, *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *213*, 105–116.
- [47] D. K. Dumbre, V. R. Choudhary, N. S. Patil, B. S. Uphade, S. K. Bhargava, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *415*, 111–116.
- [48] P. Zhu, J. Li, S. Zuo, R. Zhou, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 2903–2909.
- [49] L. Qi, Q. Yu, Y. Dai, C. Tang, L. Liu, H. Zhang, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, *Appl. Catal. B* **2012**, *119–120*, 308–320.
- [50] S. Khabtou, T. Chevreau, J. C. Lavalle, *Microporous Mater.* **1994**, *3*, 133–148.
- [51] D. He, D. Chen, H. Hao, J. Yu, J. Liu, J. Lu, F. Liu, G. Wan, S. He, Y. Luo, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *390*, 959–967.
- [52] A. Jan, J. Shin, J. Ahn, S. Yang, K. J. Yoon, J.-W. Son, H. Kim, J.-H. Lee, H.-I. Ji, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 27002–27012.
- [53] L. Li, L. Song, C. Chen, Y. Zhang, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, H. Wang, H. Ma, L. Ding, W. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 19570–19582.
- [54] X. Zheng, X. Zhang, X. Wang, S. Wang, S. Wu, *Appl. Catal. A* **2005**, *295*, 142–149.

---

Manuscript received: September 20, 2021

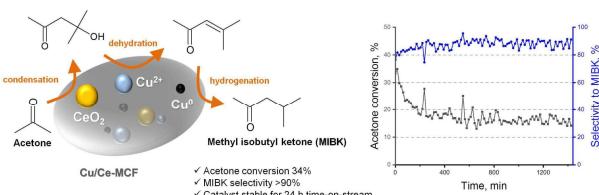
Revised manuscript received: February 18, 2022

Accepted manuscript online: February 21, 2022

Version of record online:  

---

## FULL PAPERS



**Working all day:** Copper is found to be an efficient and cheap substitute for palladium in mesocellular foam silica catalysts applied for the production of methyl isobutyl ketone

(MIBK)—an important solvent in industry—by gas-phase reductive condensation of acetone. The catalyst maintains high selectivity to MIBK during operation for 24 h.

K. Grzelak, Dr. M. Trejda\*, Prof. A. Riisager\*

1 – 9

**Copper Supported on Ceria Mesocellular Foam Silica as an Effective Catalyst for Reductive Condensation of Acetone to Methyl Isobutyl Ketone**





## SUPPORTING INFORMATION

### Copper-ceria mesocellular foam silica as effective catalyst for the reductive condensation of acetone to methyl isobutyl ketone

Kalina Grzelak,<sup>a</sup> Maciej Trejda<sup>\*a</sup> and Anders Riisager<sup>\*b</sup>

<sup>a</sup> Department of Heterogeneous Catalysis, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland.

<sup>b</sup> Centre for Catalysis and Sustainable Chemistry, Department of Chemistry, Technical University of Denmark, Kemitorvet, Building 207, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark.

\* Corresponding author contact: [tmaciej@amu.edu.pl](mailto:tmaciej@amu.edu.pl), +48 61 8291807

\* Corresponding author contact: [ar@kemi.dtu.dk](mailto:ar@kemi.dtu.dk), +45 4525 2233

### Table of Contents

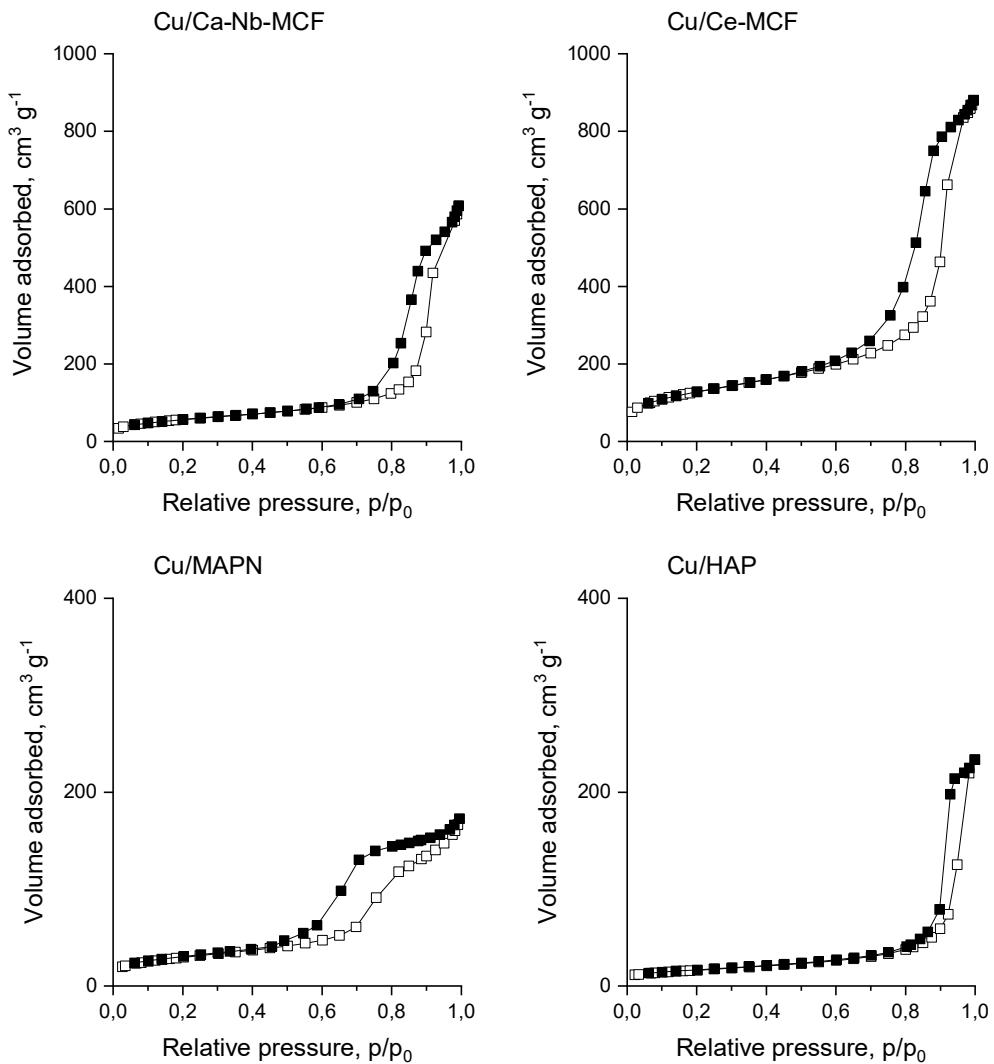
Cell parameter calculations .....	1
N <sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms .....	2
XRD diffractograms .....	3
XP spectra in the Cu 2p region .....	3
XP spectra in the the Ca 2p, Nb 3d and Ce 3d regions .....	4
FTIR spectra .....	5
XP spectra in the O1s region.....	6
CO <sub>2</sub> -TPD profiles .....	7
Catalytic performance .....	8
References .....	9

## **Cell parameter calculations**

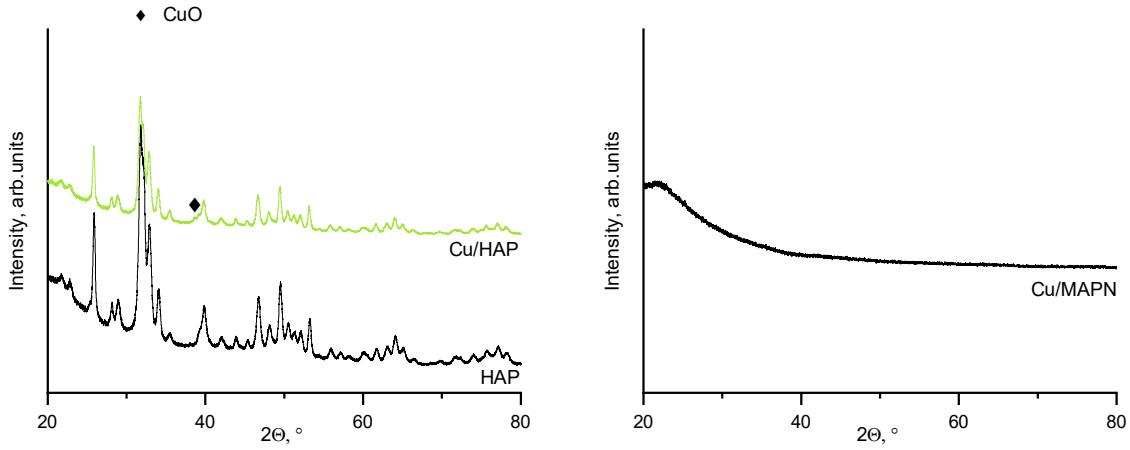
The cell parameter ( $a$ ) of cubic CeO<sub>2</sub> was calculated based on the XRD signal of the (111) plane. According to Bragg's law ( $\lambda = 2ds\sin\theta$ ) where  $\lambda = 0.154$  nm and  $\theta$  corresponds to the  $2\theta$  signal of (111) plane of CeO<sub>2</sub>.

For cubic system the spacing  $d$  is given by equation:

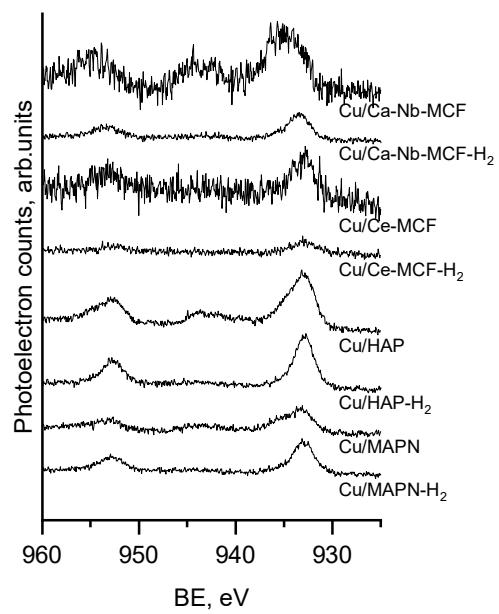
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, \text{ for the (111) plane } h = k = l = 1$$



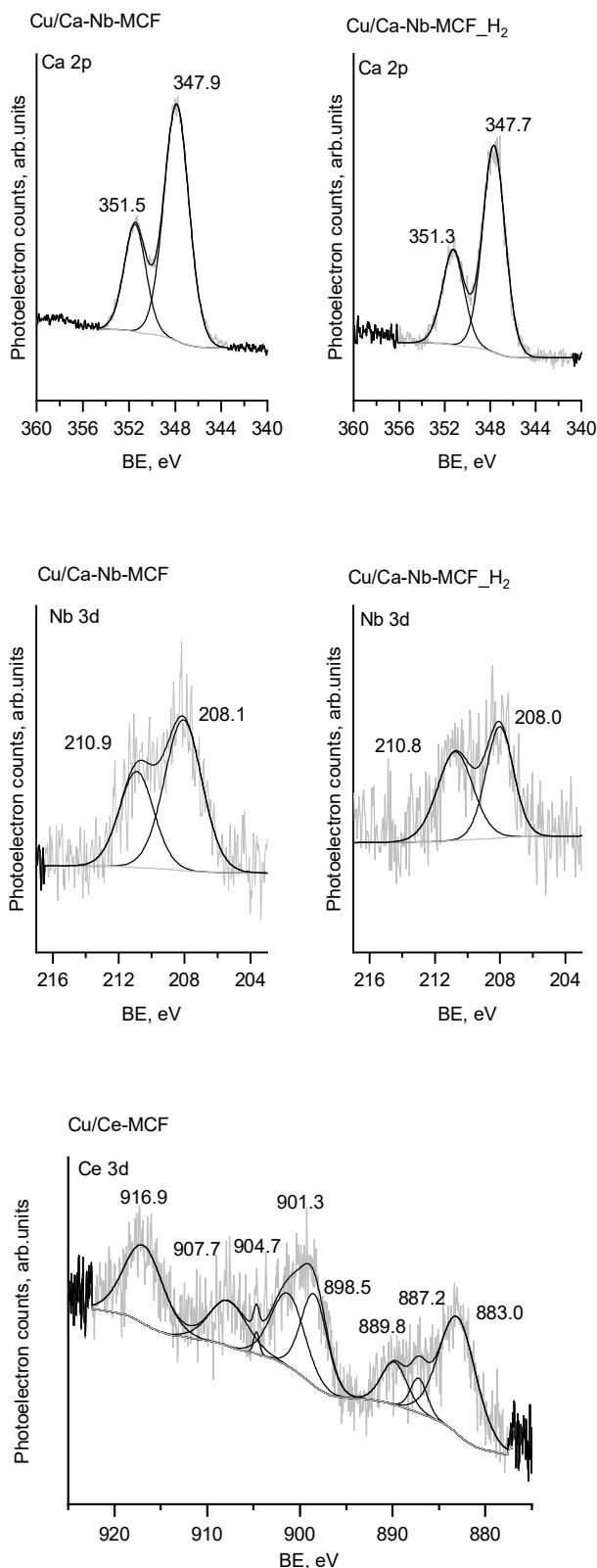
**Figure S1.**  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms of the Cu-catalysts.



**Figure S2.** XRD diffractograms of Cu/HAP, HAP<sup>[1]</sup> and Cu/MAPN.

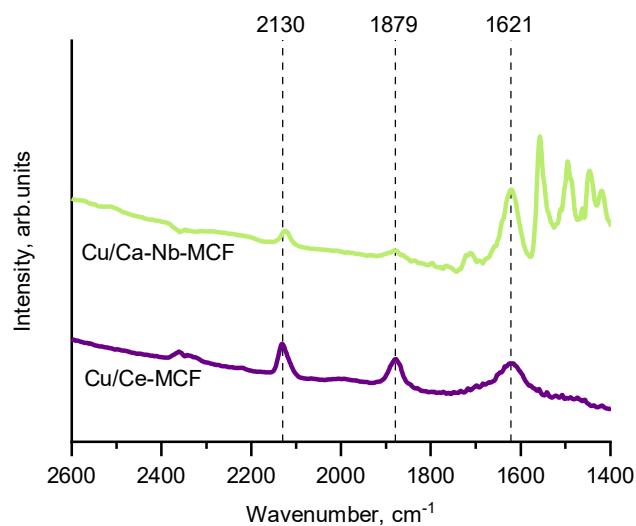


**Figure S3.** XP spectra of the catalyst before and after reduction ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$   $\text{H}_2$  flow at  $350^\circ\text{C}$  for 2h) in the Cu 2p region.

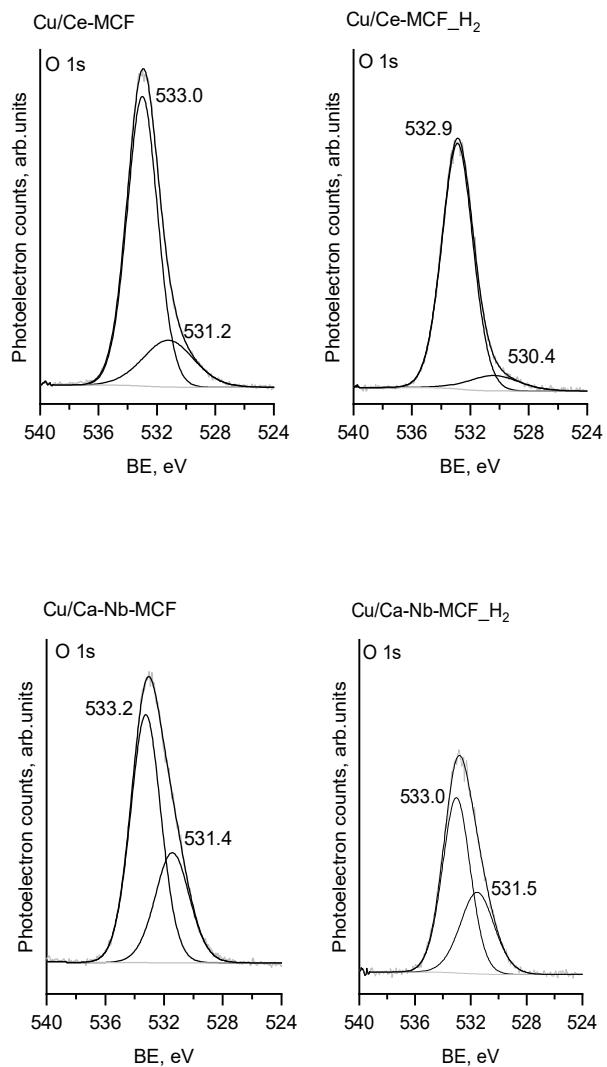


**Figure S4.** XP spectra of Cu/Ca-Nb-MCF and Cu/Ce-MCF before and after reduction (50

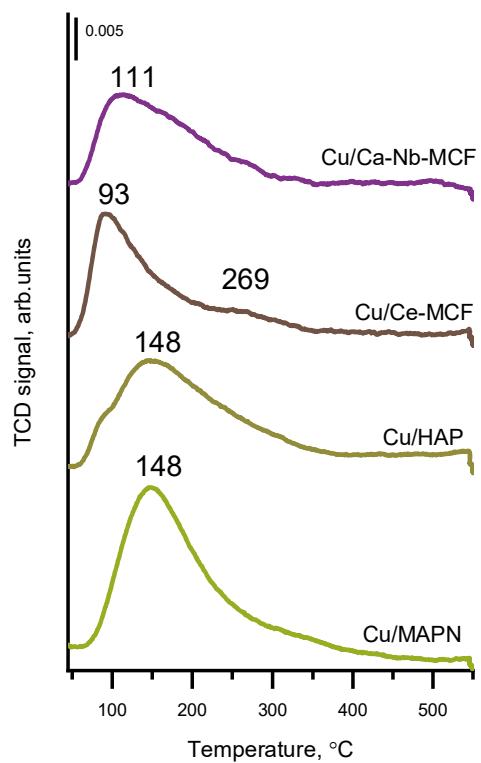
$\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$   $\text{H}_2$  flow at 350 °C for 2h) in the Ca 2p, Nb 3d and Ce 3d regions.



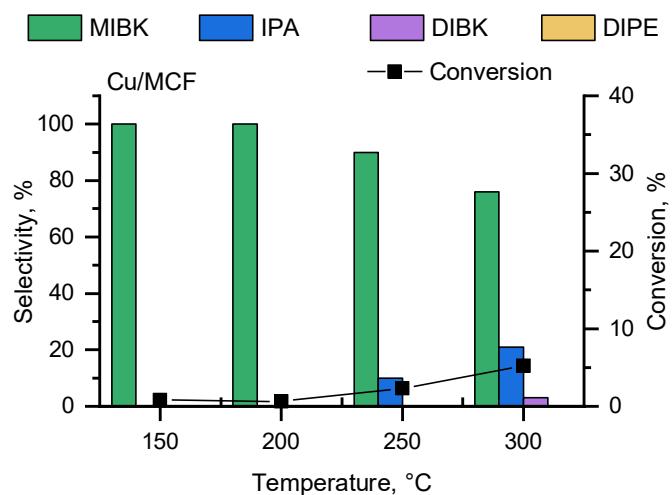
**Figure S5.** FTIR spectra of Cu/Ca-Nb-MCF and Cu/Ce-MCF after NO adsorption.



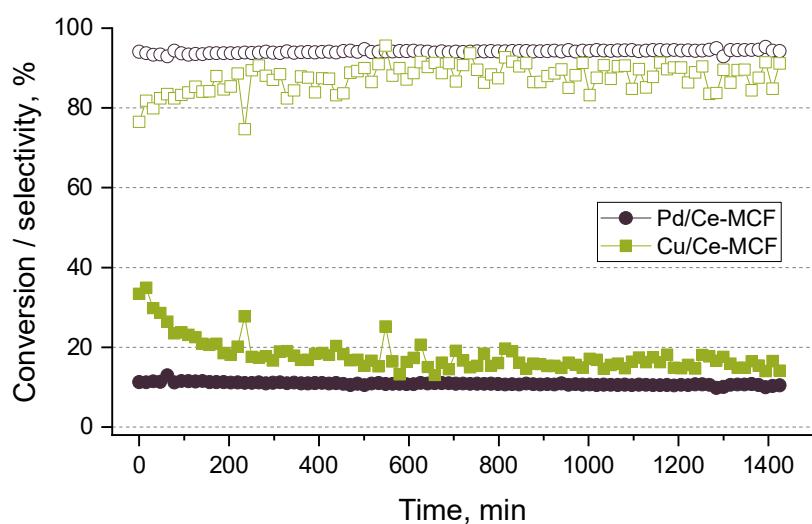
**Figure S6.** XP spectra of Cu/Ca-Nb-MCF and Cu/Ce-MCF in the O 1s region before and after reduction in H<sub>2</sub> flow.



**Figure S7.** CO<sub>2</sub>-TPD profiles of the Cu-catalysts.



**Figure S8.** Catalytic performance of Cu/MCF in the reductive condensation of acetone (MIBK: methyl isobutyl ketone, IPA: isopropyl alcohol, DIBK: diisobutyl ketone, DIPE: diisopropyl ether). Reaction conditions: Acetone ( $0.05 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), hydrogen ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), 1 bar.



**Figure S9.** Catalytic performance of Cu/Ce-MCF and Pd/Ce-MCF<sup>[1]</sup> in the reductive condensation of acetone during 24 h time-on-stream (acetone conversion: filled symbols, MIBK selectivity: open symbols). Reaction conditions: Acetone ( $0.05 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), hydrogen ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), 1 bar, 250 °C.

## References

- [1] K. Grzelak, R. P. Thumbayil, S. Kegnæs, M. Trejda, A. Riisager. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, 322, 111169.

1 Communication

2 

# Impact of cerium oxide on the state and hydrogenation activity 3 of ruthenium species incorporated on mesocellular foam silica

4 Kalina Grzelak<sup>1,\*</sup>, Maciej Trejda<sup>1</sup> and Jacek Gurgul<sup>2</sup>5 <sup>1</sup> Adam Mickiewicz University, Poznań, Faculty of Chemistry, Department of Heterogeneous Catalysis,  
6 Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland; [maciej@amu.edu.pl](mailto:maciej@amu.edu.pl) (M.T.)7 <sup>2</sup> Polish Academy of Sciences, Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Laboratory of Sur-  
8 faces and Nanostructures, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Poland; [jacek.gurgul@ikifp.edu.pl](mailto:jacek.gurgul@ikifp.edu.pl) (J.G.)9 \* Correspondence: [kalina.grzelak@amu.edu.pl](mailto:kalina.grzelak@amu.edu.pl) (K.G.)10 **Abstract:** Herein, the impact of cerium species loaded on mesoporous silica of MCF type on the  
11 state and catalytic activity of ruthenium species was studied. Up to 20 wt.% of cerium was incor-  
12 porated on silica surface, whereas the same 1 wt.% of Ru loading was applied. The samples pre-  
13 parpared were examined by low temperature N<sub>2</sub> adsorption/desorption, XRD, XRF, ICP-OES, XPS and  
14 H<sub>2</sub> chemisorption. The catalytic activity of the materials obtained was investigated in transfor-  
15 mation of levulinic acid to γ-valerolactone. It was documented that the presence of Ce favored an  
16 increase in the dispersion of ruthenium species, which had a positive impact on the hydrogenation  
17 activity for up to 10 wt.% of Ce. Nevertheless, the highest cerium loading had a negative influence  
18 on the textural parameters of the support.19 **Keywords:** ruthenium species; bimetallic catalysts; hydrogenation; levulinic acid  
2021 

## 1. Introduction

22 Metal particle size has a dominant impact on the activity of heterogeneous catalysts.  
23 Gold had been considered inactive for long period of time until Haruta [1] reported a  
24 high conversion in the low-temperature oxidation of hydrogen and CO over gold nano-  
25 particles (<10 nm). Since that time the effect of metal particle size on catalytic perfor-  
26 mance has been widely investigated [2]. Preparation method, metal precursor, synthesis  
27 conditions and support type are the most common factors used to control metal particle  
28 size [3–5]. Dispersion of metal particles may be greatly dependent on the support nature.  
29 Newman et al. [6] have studied the effect of Ru particle size on various supports  
30 (mesoporous silica, active carbon and metal oxides) and obtained particle sizes in range  
31 from 1.5 to 256 nm. In another work [7], some changes in the acid-base properties of the  
32 support for Ru particles led to diverse results in selectivity and conversion of  
33 2,5-hexanedione hydrogenation.34 Two factors are essential for generating small supported particles: surface area and  
35 electronic properties of the support. Loading Ru on porous, large surface area supports,  
36 like activated carbon, template mesoporous carbon or SBA-15 together with the use of  
37 thermal method led to generation of fine metal particles on catalysts surfaces, which gave  
38 very high conversion in hydrogenation of aromatic compounds [8]. While large surface  
39 area is achievable for inert oxides like silica, it is not the case for metal oxides which,  
40 however, exhibit strong metal-support interactions. Many attempts have been made with  
41 Ru particles loaded on different metal oxides i.e. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9–10], CeO<sub>2</sub> [11], TiO<sub>2</sub> [12–13] or  
42 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14] resulting in observation of strong metal-support interaction, manifested as  
43 enhanced activity in catalytic reactions. CeO<sub>2</sub> is specifically interesting due to its oxygen  
44 storage capacity, which has been greatly acknowledged in the field of catalysis, i.e. re-  
45 forming, water-gas shift reaction, oxidation, hydrogenation reactions and photocatalysis25 Citation: Lastname, F.; Lastname, F.; Lastname, F. Title. *Materials* **2022**, *15*, x. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>

26 Academic Editor: Firstname Lastname

27 Received: date

28 Accepted: date

29 Published: date

30 Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

31 Copyright: © 2022 by the author. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).  
32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45

[15]. Gao et al. [11] have documented the interaction between RuO<sub>2</sub> and ceria which served as support. Ru/CeO<sub>2</sub> system was applied in the hydrogenation of ethyl levulinate to γ-valerolactone. Oxygen vacancies and increased surface area of ceria were proven to effectively disperse Ru species. Herein, we are concerned with ruthenium particles loaded on the mesoporous silica support (MCF) doped with ceria. Both effects inducing interaction with Ru, namely the porous structure of the support and doping with another metal, were considered in composing an efficient catalyst for hydrogenation reaction.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Materials

All chemicals and materials used were purchased from commercially available sources and used without further purification. Tetraethyl orthosilicate – TEOS (>99%), Pluronic P123, 1,3,5-trimethylbenzene (>98%), ammonium fluoride (>99.99%), cerium(III) nitrate hexahydrate (>99.999%) and levulinic acid (>99%) were purchased from Sigma-Aldrich. HCl (35 %) was procured from STAN LAB. Ruthenium trichloride hydrate (35–40 % of Ru) was purchased from Acros Organics.

### 2.2 Synthesis of the catalysts

MCF mesoporous silica was prepared according to the procedure described in detail elsewhere [16]. Pluronic P123 (8 g) was dissolved in the hydrochloric acid solution (17.52 g of concentrated HCl with 282.5 g of H<sub>2</sub>O) and mixed for 1 h with 1,3,5-trimethylbenzene (12 g) and NH<sub>4</sub>F (0.0934 g). Then, TEOS (17.054 g) was added and the synthesis mixture was stirred at 40 °C for 20 h to be further moved to an oven at 100 °C for another 24 h. Filtered out white solid was calcined at 500 °C (8 h).

The support was impregnated (wetness impregnation) with aqueous solutions of cerium(III) nitrate hexahydrate using different concentrations in order to load 5, 10 20 wt.% of cerium. The solids were calcined at 500 °C for 5h. The samples are denoted with xCe/MCF acronyms, where x stands for weight % loading of cerium.

Next, the as obtained samples (5Ce/MCF, 10Ce/MCF and 20Ce/MCF) as well as pristine MCF were impregnated with ruthenium. In the typical procedure a powder sample (~1 g) was dispersed in specific amount of RuCl<sub>3</sub> solution (4.6549 g mL<sup>-1</sup>, assumed Ru loading 1 wt.%) diluted in 50 mL of water. Next, the aqueous solution of NaBH<sub>4</sub> (4.1 mL, 0.25 M) was added dropwise and vigorously stirred for 30 minutes. The solid was filtered out, washed with water, placed in a ceramic tube and dried in vacuum at 80 °C for 4 h.

### 2.3. Characterization techniques

The materials prepared were characterized using different analytical techniques: XRD, XRF, ICP-OES, N<sub>2</sub> adsorption/desorption, XPS, H<sub>2</sub>-chemisorption.

#### 2.3.1. X-ray diffraction (XRD)

XRD measurements were performed using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer (Bruker, Karlsruhe, Germany) with Cu Kα radiation ( $\lambda = 0.154$  nm) in the 2θ range of 25°–80° and at a step of 0.05°·s<sup>-1</sup>.

#### 2.3.2. N<sub>2</sub> adsorption/desorption

Low temperature N<sub>2</sub> adsorption/desorption measurements were performed using the Micromeritics ASAP 2020 instrument (Norcross, GA, USA). The sample (ca. 100 mg) was outgassed at 300 °C under vacuum (<1.3 Pa) for 8 h. The surface area was calculated using BET method. The pore volume and diameter were calculated according to Broekhoff-de Boer method with BJH Fass correction.

### 92            2.3.3. ICP-OES

93            Cerium content (wt.%) was determined by ICP-OES, Spectro Blue TI (SPECTRO  
94            Analytical Instruments GmbH, Kleve, Germany).

### 95            2.3.4. XRF

96            Ru content was estimated with the use of X-ray fluorescence spectrometry (ED-XRF)  
97            Canberra Packard spectrometer, model 1510; excitation source: Am-241). MoO<sub>3</sub> (molyb-  
98            denum oxide) served as internal standard used to normalize the analysis results. Before  
99            the measurement, a sample was dried at 150 °C. The XRF spectra were registered in the  
100          high energy range for the K<sub>α</sub>-line of ruthenium and for the standard. The results were  
101          processed using the QXAS software package.

### 102            2.3.5. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

103            The X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) measurements for as-synthesized  
104          samples (without any additional pre-treatment) were carried out with a hemispherical  
105          analyser (SES R4000, Gammadata Scienta, Uppsala, Sweden). The unmonochromatized  
106          AlK<sub>α</sub> (1486.6 eV) X-ray source with the anode operating at 12 kV and 15 mA current  
107          emission was applied to generate core excitation. The energy resolution of the system,  
108          measured as a full width at half maximum (FWHM) for Ag 3d<sub>5/2</sub> excitation line, was 0.9  
109          eV (pass energy 100 eV). The spectrometer was calibrated according to ISO 15472:2001.  
110          The base pressure in the analysis chamber was about  $1 \times 10^{-10}$  mbar and about  $3 \times 10^{-9}$   
111          mbar during the experiment. The analysed area of the sample was about 4 mm<sup>2</sup> (5 mm ×  
112          0.8 mm). All spectra were collected at the pass energy of 100 eV (with 25 meV step). In-  
113          tensities were estimated by calculating the integral of each peak (CasaXPS 2.3.23), after  
114          subtraction of the Shirley-type background, and fitting the experimental curve with a  
115          combination of Gaussian and Lorentzian lines of variable proportions (70:30). The results  
116          are charge-corrected (C-C bond, 285.0 eV) because samples were weakly conductive.

### 117            2.3.6 H<sub>2</sub>-chemisorption

118            H<sub>2</sub>-chemisorption was conducted on ASAP 2020C (Micromeritics). Before the  
119          measurement a sample (ca. 0.2 g) was reduced at 350 °C (ramp rate 10 °C min<sup>-1</sup>) for 120 min.  
120          Then, the samples were evacuated for 1 h at the reduction temperature and cooled  
121          down to 100 °C. Hydrogen chemisorption isotherms were measured in the pressure  
122          range of 15–610 mmHg. Ru content used for calculations was extracted from XRF analy-  
123          sis.

### 124            2.4. Transformation of levulinic acid

125            The catalytic reaction was conducted in a 25 mL pressure batch Parr reactor. In a  
126          typical run 20 mL of 0.5M aqueous levulinic acid solution was mixed with 30 mg of a  
127          catalyst with no pretreatment. The actual mass of the sample was recalculated with the  
128          respect to the water content. The reactor was flushed with helium and hydrogen three  
129          times. The reaction was carried out under 40 bar of hydrogen at 40 °C for 1 h and stirred  
130          vigorously (600 rpm). The only product ( $\gamma$ -valerolactone) was identified by GC-MS  
131          (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) equipped with a 30 m DB-1 column.  
132          The conversion and yield were quantified with the use of a GC (Thermo Scientific, Wal-  
133          tham, Massachusetts, USA) equipped with 30 m DB-1 column and a FID detector.

## 134 135            3. Results and discussion

### 136            3.1. Textural parameters of the catalysts

137            The textural properties of the materials obtained were determined with the use of  
138          low temperature nitrogen physisorption. The results obtained are presented in **Table 1**

and **Figure S1**. The pristine silica material (MCF), which was used as a support for ceria and ruthenium species, exhibited mesoporous structure as indicated by the characteristic adsorption/desorption isotherm presented in **Figure S1**. The isotherm observed is of type IVa according to IUPAC classification and it is characterized by the presence of a hysteresis loop associated with capillary condensation and evaporation from material's pores with narrow size distribution. MCF materials consist of cells, formed due to the application of 1,3,5-trimethylbenzene in the synthesis, that are interconnected by windows. **Table 1** presents the parameters calculated from the adsorption/desorption isotherms. It can be noticed that the support shows a large specific surface area ( $726 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), which can be beneficial for active phase immobilization. The estimated cell size is 23.9 nm, whereas the window size is 13.6 nm. The pristine MCF sample is also characterized by the relatively large pore volume ( $2.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ).

**Table 1.** Textural parameters of the catalysts extracted from low temperature nitrogen physisorption measurements.

Catalyst	BET, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Pore size <sup>a</sup> , nm	Pore size <sup>b</sup> , nm	Pore volume, $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
MCF	726	23.9	13.6	2.22
Ru/MCF	565	23.8	13.7	1.64
5Ce/MCF	647	24.0	13.8	1.86
Ru/5Ce/MCF	445	22.3	13.5	1.25
10Ce/MCF	579	24.1	13.6	1.54
Ru/10Ce/MCF	441	21.7	11.8	1.37
20Ce/MCF	523	21.7	11.8	1.09
Ru/20Ce/MCF	542	22.0	7.9	1.16

<sup>a</sup> Estimated from adsorption branches.

<sup>b</sup> Estimated from desorption branches.

The MCF support was first modified by impregnation with cerium species. This procedure did not have a negative impact on the materials structure, as indicated by the  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms presented in **Figure S1**. The shape of the isotherms as well as of the hysteresis loops have not changed much, however the volume of nitrogen adsorbed clearly decreased. The data presented in **Table 1** indicate that the modification with ceria leads to a systematic decrease in the surface area with increasing ceria loading. Nevertheless, the surface areas are still relatively large and range between 647 and  $523 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . The same is true for the pore volume, which is reduced by ca. half in 20Ce/MCF sample. The subsequent impregnation of the cerium containing materials with ruthenium species, led to a further decrease in textural parameters. As far as the changes in pore size are concerned, it should be noted that the impregnation of MCF with ruthenium species had a much greater impact on the size of windows that interconnect the cells. It suggests that impregnated species were localized very close to the windows, leading to a decrease in their size. The difference observed for samples containing different ceria loadings should be related to the size of ruthenium species and this issue will be discussed in the next paragraphs.

### 3.2. Efficiency of metal incorporation

The modification technique applied for preparation of ceria and ruthenium containing MCF materials, i.e. impregnation, in most cases allows obtaining the assumed loading of metals. To verify this statement, the concentration of Ce species in the bulk

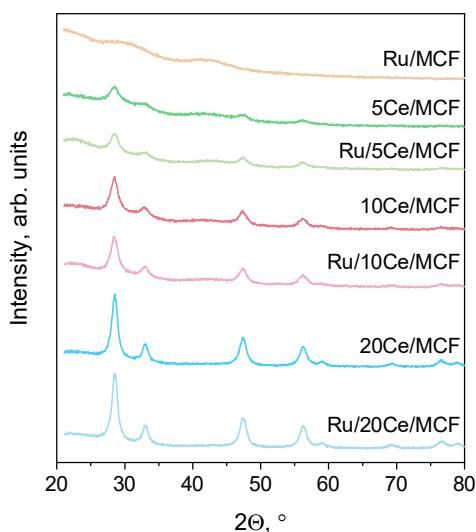
178 was estimated by ICP method, and that of Ru species by XRF analysis. The results ob-  
179 tained are presented in **Table 2**. The assumed value of ruthenium species was reached for  
180 xCe/MCF materials. A little lower loading was measured for Ru/MCF. Satisfactory re-  
181 sults were also obtained for ceria loading. Some small differences noted between as-  
182 sumed and obtained loadings could be related to the measurement error. Further, the  
183 concentration of both metals was also estimated on the basis of XPS data. Due to the  
184 method specification, the concentration of species was measured on the very thin layer of  
185 material surface only. For Ru/xCe/MCF materials the concentration of ruthenium species  
186 was twice higher than in the bulk. In contrast, for Ru/MCF sample the amount of Ru es-  
187 timated by XPS was just a little bit higher than that obtained by XRF method. This phe-  
188 nomenon could be explained by the formation of much larger nanoparticles containing a  
189 part of Ru species inside so that they are not detected. This assumption was confirmed by  
190 the chemisorption analysis and will be described below. A similar observation as for  
191 Ru/MCF was made in relation to Ce for the ceria containing materials. The concentration  
192 of Ce species calculated from the XPS analysis was much lower than assumed. This could  
193 be also related both to the coverage of ceria by ruthenium species and to the large size of  
194 ceria crystals, which is supported by the size calculations on the basis of the XRD pat-  
195 terns, using the Scherrer equation, which will be presented in the next paragraph. How-  
196 ever, the difference in ceria concentration in the bulk and on the material surface is very  
197 significant. Therefore, a lower amount of ceria measured by XPS than by ICP should be  
198 assigned to the location of ceria species inside the pores of MCF support.

199 **Table 2.** Content of metals in the catalysts.

Catalyst	Ru content, %			Ce content, %		
	assumed	XPS	XRF	assumed	ICP	XPS
Ru/MCF	1.0	1.1	0.8	-	-	-
Ru/5Ce/MCF	1.0	2.3	1.1	5.0	3.5	2.2
Ru/10Ce/MCF	1.0	2.3	1.1	10.0	9.5	2.6
Ru/20Ce/MCF	1.0	2.3	1.1	20.0	20.8	3.5

### 201 3.3. Oxidation state of metals

202 XRD technique was applied in order to identify the crystallographic forms of im-  
203 pregnated metals. The XRD patterns are presented in **Figure 1**. The reflexes characteristic  
204 of CeO<sub>2</sub> were observed for all Ce-modified samples, however, the width of peaks differed  
205 depending on the amount of ceria incorporated in the support. The sizes of the crystals  
206 formed were calculated from the Scherrer equation. The largest crystals were found in  
207 the sample Ru/20Ce/MCF, whereas the smallest ones (5.3 nm) in 5Ce/MCF material. It  
208 should be noticed, that the measured sizes of ceria particles make them possible to lo-  
209 calize inside the pores of the MCF support. Moreover, no ruthenium species were de-  
210 tected either for Ru/Ce-modified samples or for monometallic Ru/MCF catalyst. This  
211 result can suggest a strong amorphization of ruthenium and/or well dispersion of ruthe-  
212 nium species.



**Figure 1.** XRD patterns of the catalysts.

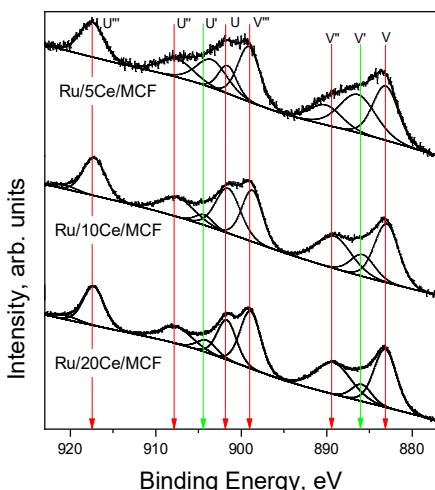
XPS study provided a deeper insight into the forms of metals species on the catalysts surface and the results are shown in **Table 3** and **Figure S2**. The Ru 3p<sub>3/2</sub> region for all catalysts revealed two main components and one satellite. The contributions at BE of 461.7–461.9 eV and 463.8–464.4 eV can be assigned to the presence of Ru<sup>0</sup> and oxidized ruthenium species, respectively [17–19]. The satellite component is derived from RuO<sub>2</sub> final state screening, in line with the compelling argument presented by Kim et al. [20].

Wang et al. [21] have assigned the bands at 463.4–463.6 eV to Ru<sup>3+</sup>, while those in the range 464.8–465.0 eV to oxide species RuO<sub>x</sub>. On the basis of the data from selected literature, Morgan [18] reported the average BE for RuO<sub>2</sub> at 463.2 eV and RuCl<sub>3</sub> at 463.9 eV. It was further compared with the experimental results allowing the assignment of RuO<sub>2</sub>, RuCl<sub>3</sub> and Ru(OH)<sub>3</sub> to the binding energy of Ru 3p<sub>3/2</sub> at 462.6, 464.1 and 464.1 eV, respectively. The signal at 462.7 eV was also assigned to RuO<sub>2</sub> by Ernst and Sloof [22]. The above presented discrepancies made it difficult to clearly identify the ruthenium species in the range from 463.8 to 464.5 eV. Therefore, Ru was also analyzed in the 3d region. The Ru 3d signal strongly overlaps with C 1s, thus a numerical separation was necessary. For all the samples two main components were distinguished: one assigned to the Ru<sup>0</sup> (279.7 eV – 280.2 eV) and the other to RuO<sub>2</sub> (280.8–281.0 eV). The relative intensities for Ru 3d components were different from those for the 3p region. This effect was probably related to the less intense 3p peaks, as well as the difference in the sampling depth (~4 nm for Ru 3p compared to ~4.5 nm for Ru 3d). It is worth noting, that there is an additional contribution (Ru<sup>0\*</sup> in Table 3) at BE of 278 eV in Ru 3d spectra of Ru/MCF and Ru/5Ce/MCF samples. We believe that this peak is somehow related to the phenomenon observed earlier by many groups [23 and references therein], namely the shift of Ru 3d core level spectrum of supported ruthenium towards lower binding energies with respect to bulk metal.

**Table 3.** XPS results obtained from the Ru 3p<sub>3/2</sub> and Ru 3d regions.

BE, eV	Ru/MCF	Ru/5Ce/MCF	Ru/10Ce/MCF	Ru/20Ce/MCF
<b>Ru 3p<sub>3/2</sub>, Ru<sup>0</sup></b>	461.7 (35 %)	461.9 (50 %)	461.9 (44 %)	461.7 (43 %)
Ru <sup>4+</sup>	463.8 (65 %)	464.1 (50 %)	464.4 (56 %)	463.8 (57%)
<b>Ru 3d<sub>5/2</sub>, Ru<sup>0*</sup></b>	278.1 (24 %)	277.9 (8 %)		
Ru <sup>0</sup>	279.7 (31 %)	280.2 (59 %)	279.9 (46 %)	280.0 (48 %)
Ru <sup>4+</sup>	280.3 (45 %)	281.0 (33 %)	280.8 (55 %)	281.0 (52 %)

The XPS results related to the Ce 3d region are presented in **Figure 2**. The spectra are complex and were deconvoluted into eight components: two coming from the presence of Ce<sup>3+</sup> (marked by green) and six other from Ce<sup>4+</sup> (marked by red) [24–25]. The calculated Ce<sup>3+)/(Ce<sup>3+</sup> + Ce<sup>4+</sup>) ratio was much greater for Ru/5Ce/MCF (30.0 %) than for Ru/20Ce/MCF (8.9 %) and for Ru/10Ce/MCF (10.2 %). Ru/5Ce/MCF with the highest content of reduced cerium (Ce<sup>3+</sup>) exhibited also the highest content of metallic Ru (50.0 %, **Table 3**) from among all the catalysts. Ruthenium content has been extracted from XPS data and the obtained values were much higher than those from XRF analyses (**Table 2**), which indicated that Ru was present mainly on the surface of the catalysts.</sup>



**Figure 2.** XPS spectra in Ce 3d region.

### 3.4. H<sub>2</sub> chemisorption analysis

For deeper characterization of the ruthenium species on the surface of MCF, the H<sub>2</sub> chemisorption analyses were performed. Basing on these measurements, the ruthenium dispersion, particle size distribution as well as metal surface area were estimated. The results obtained are summarized in **Table 4**. The lowest dispersion of ruthenium species, ca. 2%, was found for Ru/MCF sample. For this sample also the largest metal particle sizes were detected, of ca. 70 nm. This is in line with the measurements of Ru amount using XRF and XPS methods, showing similar values, which is not the case for Ru and Ce containing samples. The incorporation of ceria on MCF surface allows a significant increase in the dispersion of Ru species, which for the lowest concentration of ceria reaches 6%. The further increase in ceria loading leads to increase in Ru dispersion, which reaches ca. 16% for Ru/20Ce/MCF sample. This finding is important because not only the total amount of active species determines the catalytic activities of materials, but also their accessibility to the reactant.

**Table 4.** Ruthenium dispersion in the presented samples.

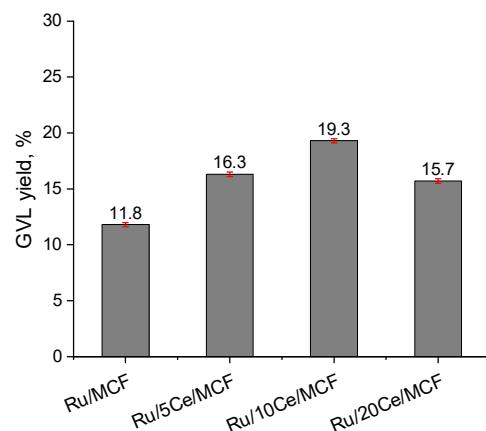
Catalyst	Ru dispersion, %	Ru particle size, nm	Ru metal surface area, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Ru/MCF	1.93 ± 0.33	68.9 ± 11.7	0.056
Ru/5Ce/MCF	6.01 ± 1.04	22.1 ± 3.7	0.233
Ru/10Ce/MCF	9.37 ± 1.62	14.2 ± 2.4	0.373
Ru/20Ce/MCF	16.4 ± 2.8	8.1 ± 1.4	0.636

For the same Ru loading on xCe/MCF samples, with increasing ceria loading the Ru specific surface area also increases and reaches the highest value of  $0.636 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  for Ru/20Ce/MCF. An interesting observation was that the Ru particle size in xCe/MCF samples decreases with increasing ceria loading and is in the range between 8.1–22.1 nm. This indicates that these species can be localized in higher extent inside the pores of the support.

### 3.5. Catalytic testing in hydrogenation of levulinic acid

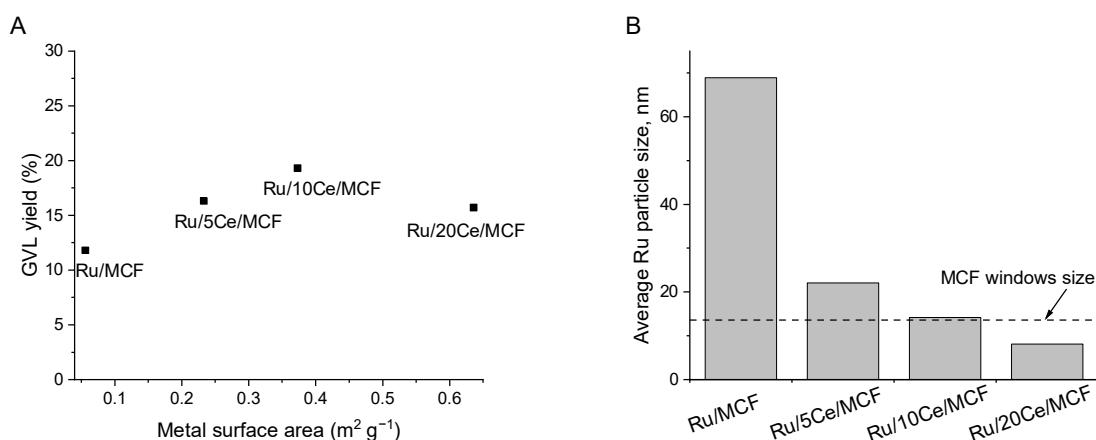
The impact of ceria and its loading on the catalytic activity of ruthenium species was evaluated in a test reaction, i.e. liquid phase hydrogenation of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone (GVL). To make the difference between materials tested more pronounced, the reaction was performed at a relatively low temperature of  $40^\circ\text{C}$ .

For all the catalysts GVL was observed as the only reaction product, thus, the results in **Figure 3** are presented as the GVL yield. The lowest activity was observed for Ru/MCF, which is in line with the lowest metal dispersion. It was documented that with increasing ceria loading, the dispersion of the ruthenium species increases. The increase in dispersion of Ru species is accompanied by the increase in the activity of Ru/xCe/MCF samples up to 10 %wt. of ceria. The rate of a catalytic reaction should be proportional



**Figure 3:** Catalytic activity of the catalysts in levulinic acid hydrogenation. GVL was the only identified product.

to the surface area of the active component, provided the reaction is not limited by mass transfer either within or outside the catalytic particles. The relation between the GVL yield and Ru metal surface area is presented in **Figure 4A**. Up to 10 wt.% of ceria a very well linear correlation can be observed and the highest activity is observed for Ru/10Ce/MCF sample.. Further increase in ceria loading causes significant decrease in the catalyst activity despite a relative high dispersion. The estimated Ru particle size for this sample is ca. 8 nm, which makes the location of Ru species in the materials pores more possible (**Fig. 4B**). Thus, the impact of diffusion effects should be considered. The incorporation of 20 %wt. of ceria causes a decrease in the pore volume as well as the size of interconnections between the cells, which obviously influence the migration of levulinic acid into the active species. Interestingly diffusion limitations explains also the drop of activity in spite of the highest Ru metal surface area observed for this sample.



**Figure 4:** **A:** The relation between GVL yield and metal surface area of Ru in the catalysts. **B:** Average Ru particle size vs MCF windows size.

#### 4. Conclusions

Mesostructured cellular foams with different loadings of ceria, up to 20 wt.%, were obtained and modified with the same amount of ruthenium species (1 wt.%). It has been found that the presence of ceria on the silica support favors increasing dispersion of Ru species and its smaller particle size, which is beneficial for hydrogenation properties of the catalysts obtained. The size of ruthenium species in the presence of a high ceria loading is small enough to permit their location inside the pores of MCF support. It was concluded that in result diffusion limitations cause such catalyst to be less active in levulinic acid hydrogenation.

**Supplementary Materials:** The following supporting information can be downloaded at [www.mdpi.com/xxx/s1](http://www.mdpi.com/xxx/s1), Figure S1. Isotherms of the catalysts.; Figure S2. XP spectra in Ru 3p<sub>3/2</sub> and Ru 3d region.

**Author Contributions:** Conceptualization: K.G. and M.T., Methodology: K.G. and M.T., Investigation: K.G., XPS measurements and interpretation: J.G., Writing - original draft preparing: K.G. and M.T., Writing – review and editing: K.G., M.T. and J.G., Supervision: M.T. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was funded by National Science Centre (NCN) in Poland, grant number 2019/35/N/ST5/01101 and by grant no. POWR.03.02.00-00-I026/16 co-financed by the European Union through the European Social Fund under the Operational Program Knowledge Education Development.

H<sub>2</sub> chemisorption and XRF measurements were carried out with the equipment purchased thanks to the financial support of the European Regional Development Fund in the framework of the Polish Innovation Economy Operational Program (contract no. POIG.02.01.00-06024/09 - Centre of Functional Nanomaterials).

**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available on request from the corresponding author via e-mail: [kalina.grzelak@amu.edu.pl](mailto:kalina.grzelak@amu.edu.pl).

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

**340 References**

- 341 1. Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation  
342 of hydrogen and of carbon monoxide. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301–309.
- 343 2. Henry, C. R.; Chapon, C.; Giorgio, S.; Goyhenex, C. Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films.  
344 in *Size Effects in Heterogeneous Catalysis* (Springer Netherlands, 1997). (eds. Lambert, R. M. & Pacchioni, G.) 117–152.
- 345 3. Zhang, L.; Zhou, M.; Wang, A.; Zhang, T. Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to  
346 Single Atoms. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 683–733.
- 347 4. Piskun, A. S. et al. Hydrogenation of levulinic acid to  $\Gamma$ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst  
348 synthesis protocols on activity. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *549*, 197–206.
- 349 5. Luo, W. et al. Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Levulinic acid: Influence of the Support on Selectivity and Stability.  
350 *J. Catal.* **2013**, *301*, 175–186.
- 351 6. Newman, C. et al. Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts.  
352 *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *477*, 64–74.
- 353 7. Hua, M. et al. Support Effect of Ru Catalysts for Efficient Conversion of Biomass-Derived 2,5-Hexanedione to Different  
354 Products. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 7685–7693.
- 355 8. Su, F. et al. Thermally reduced ruthenium nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst for hydrogenation of  
356 monoaromatics. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14213–14223.
- 357 9. Yan, Y. et al. Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation: Oxygen-exchange on metal-support interfaces. *J. Catal.* **2018**, *367*,  
358 194–205.
- 359 10. Chen, S. et al. Raising the CO<sub>x</sub> Methanation Activity of a Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst by Activated Modification of Metal-Support  
360 Interactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 22763–22770.
- 361 11. Gao, X.; Zhu, S.; Dong, M.; Wang, J.; Fan, W. Ru/CeO<sub>2</sub> catalyst with optimized CeO<sub>2</sub> morphology and surface facet for  
362 efficient hydrogenation of ethyl levulinate to  $\Gamma$ -valerolactone. *J. Catal.* **2020**, *389*, 60–70.
- 363 12. Zhang, Y. et al. Ru/TiO<sub>2</sub>Catalysts with Size-Dependent Metal/Support Interaction for Tunable Reactivity in Fischer-Tropsch  
364 Synthesis. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12967–12975.
- 365 13. Li, D.; Ichikuni, N.; Shimazu, S.; Uematsu, T. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over sprayed Ru/TiO<sub>2</sub> fine particles and strong  
366 metal-support interaction. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *180*, 227–235.
- 367 14. Chang, F. W.; Roselin, L. S.; Ou, T. C. Hydrogen production by partial oxidation of methanol over bimetallic Au-Ru/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
368 catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *334*, 147–155.
- 369 15. Montini, T.; Melchionna, M.; Monai, M.; Fornasiero, P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials.  
370 *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5987–6041.
- 371 16. Trejda, M.; Stawicka, K.; Ziolek, M. The role of Nb in the formation of sulphonic species in SBA-15 and MCF functionalised  
372 with MPTMS. *Catal. Today* **2012**, *192*, 130–135.
- 373 17. Bavand, R.; Yelon, A.; Sacher, E. X-ray photoelectron spectroscopic and morphologic studies of Ru nanoparticles deposited  
374 onto highly oriented pyrolytic graphite. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *355*, 279–289.
- 375 18. Morgan, D. J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surf. Interface Anal.* **2015**, *47*, 1072–1079.
- 376 19. Shen, J. Y.; Adnot, A.; Kaliaguine, S. An ESCA study of the interaction of oxygen with the surface of ruthenium. *Appl. Surf.*  
377 *Sci.* **1991**, *51*, 47–60.
- 378 20. Kim, Y. J.; Gao, Y.; Chambers, S. A. Core-level X-ray photoelectron spectra and X-ray photoelectron diffraction of RuO<sub>2</sub>  
379 (110) grown by molecular beam epitaxy on TiO<sub>2</sub> (110). *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *120*, 250–260.
- 380 21. Wang, X.; Lan, G.; Liu, H.; Zhu, Y.; Li, Y. Effect of acidity and ruthenium species on catalytic performance of ruthenium  
381 catalysts for acetylene hydrochlorination. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 6143–6149.

- 382 22. Ernst, M. A.; Sloof, W. G. Unraveling the oxidation of Ru using XPS. *Surf. Interface Anal.* **2008**, *40*, 334–337.
- 383 23. Larichev, Y. V.; Moroz, B. L.; Bukhtiyarov, V. I. Electronic state of ruthenium deposited onto oxide supports: An XPS study  
384 taking into account the final state effects. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258*, 1541–1550.
- 385 24. Białas, A.; Rugała, K.; Czosnek, C.; Mordarski, G.; Gurgul, J. Copper-aluminum spinels doped with cerium as catalysts for  
386 NO removal. *Catalysts* **2020**, *10*, 1388.
- 387 25. Gurgul, J.; Rinke, M. T.; Schellenberg, I.; Eckert, H.; Pöttgen, R. The Antimonide Oxides REZnSbO and REMnSbO (RE = Ce,  
388 Pr) – An XPS Study. *Solid State Sci.* **2013**, *17*, 122–127.
- 389



## **Supplementary Information**

Impact of cerium oxide on the state and hydrogenation activity of ruthenium species incorporated on mesocellular foam silica

Kalina Grzelak<sup>1\*</sup>, Maciej Trejda<sup>1</sup>, Jacek Gurgul<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Adam Mickiewicz University, Poznań, Faculty of Chemistry, Department of Heterogeneous Catalysis,  
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

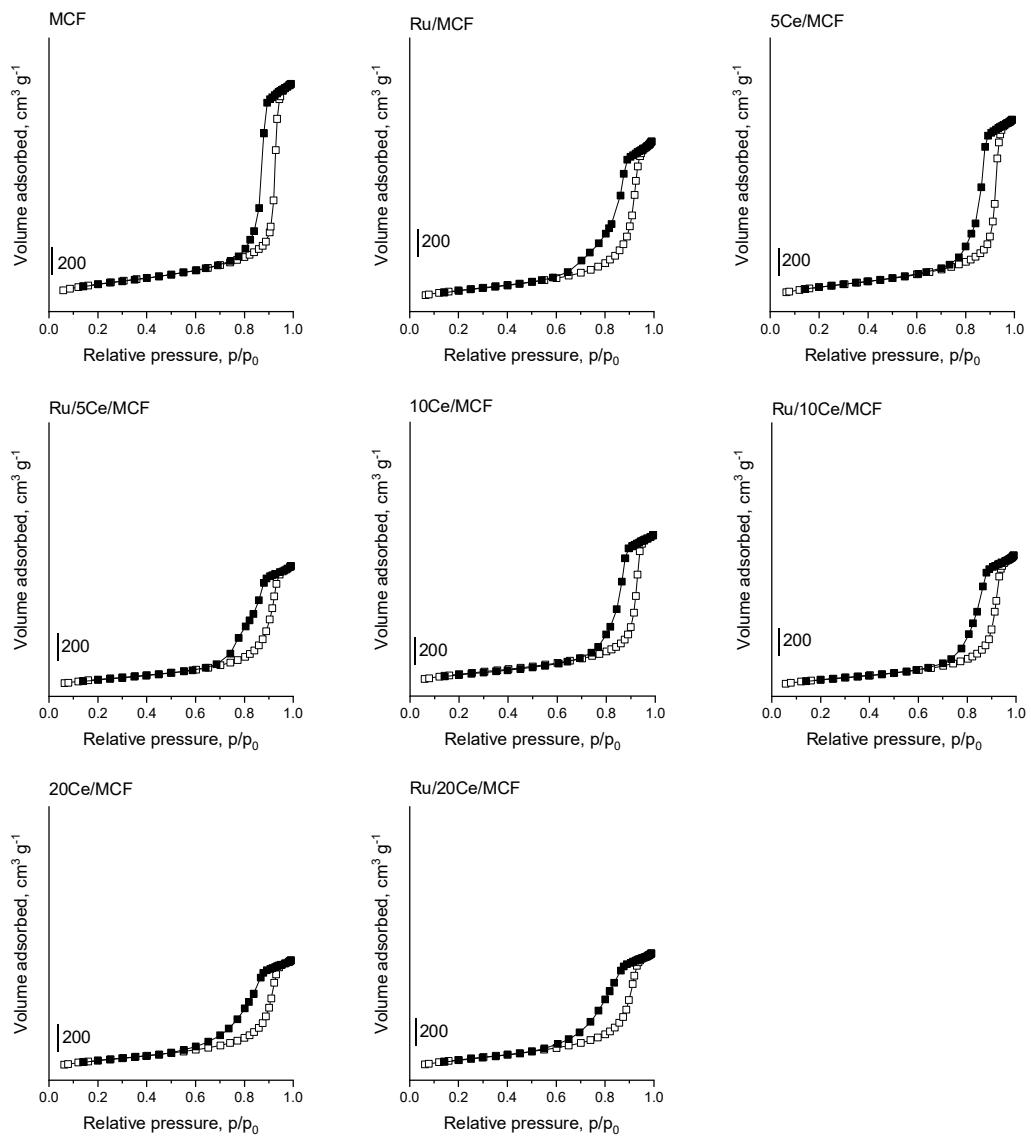
<sup>2</sup> Polish Academy of Sciences, Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Laboratory of Surfaces  
and Nanostructures, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Poland

\* corresponding author, e-mail: [kalina.grzelak@amu.edu.pl](mailto:kalina.grzelak@amu.edu.pl)

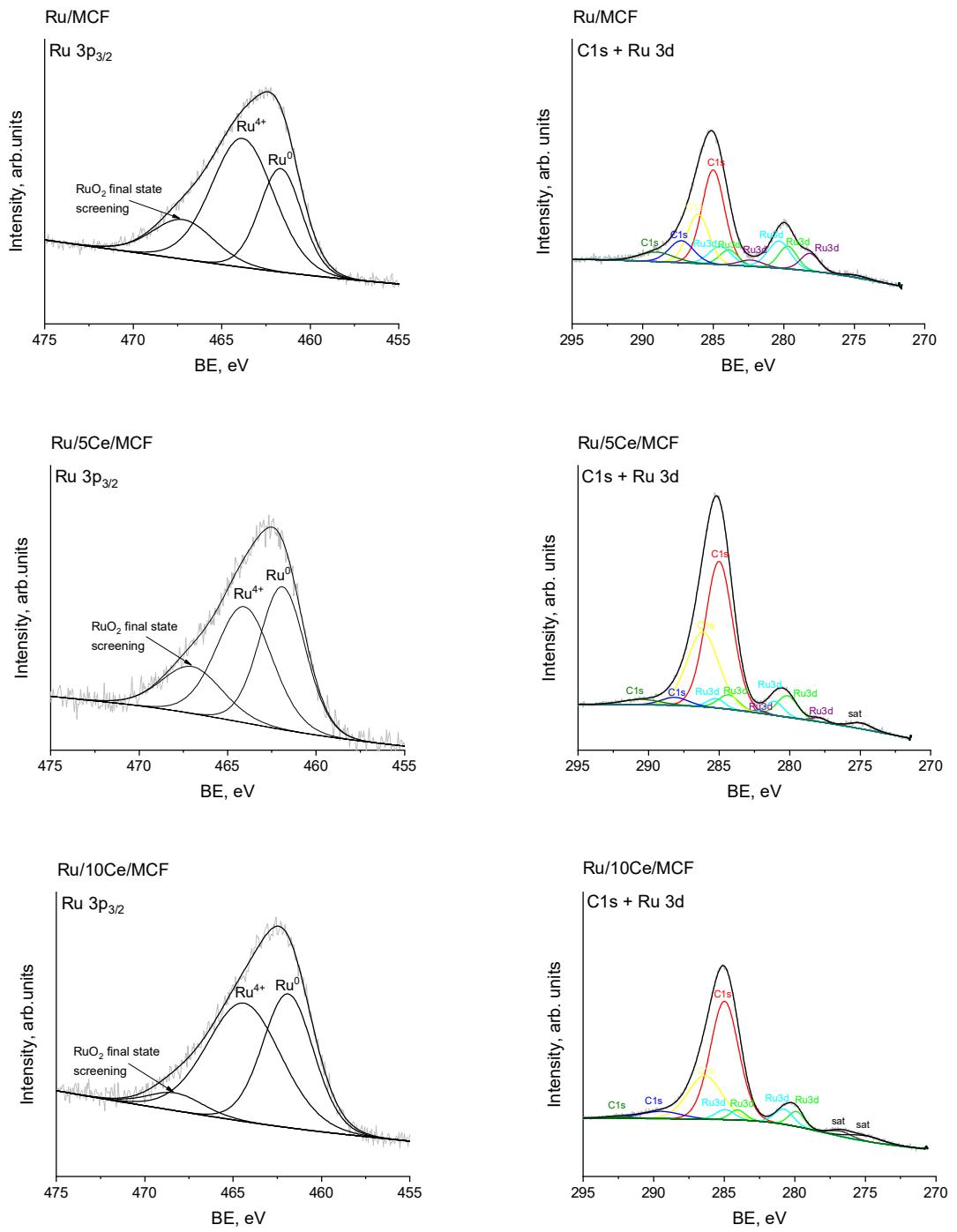
List of content:

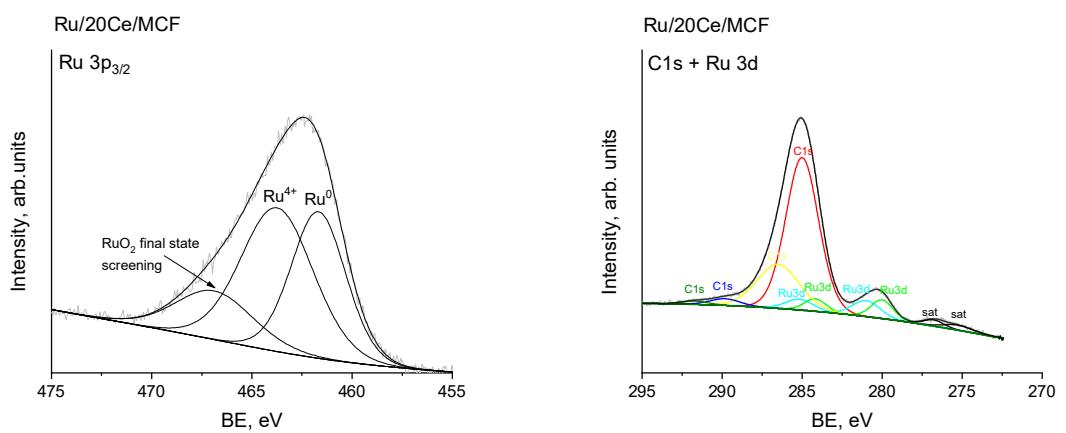
**Figure S1.** Isotherms of the catalysts.

**Figure S2.** XP spectra in Ru 3p<sub>3/2</sub> and Ru 3d region.



**Figure S1.** Isotherms of the catalysts.





**Figure S2.** XP spectra in Ru 3p<sub>3/2</sub> and Ru 3d region.