

На правах рукописи



КУЛАГИНА Мария Алексеевна

**Палладиевые катализаторы на непористых неорганических
носителях: закономерности формирования при
гидролитическом осаждении Pd(II), термическая стабильность
и каталитические свойства в жидкофазном гидрировании
замещенных олефинов**

02.00.15 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель:	Симонов Павел Анатольевич кандидат химических наук
Официальные оппоненты:	Матвеева Валентина Геннадьевна, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» профессор кафедры биотехнологии и химии Тарабанько Валерий Евгеньевич, доктор химических наук, профессор, Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН главный научный сотрудник
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Защита состоится «6» ноября 2019 г. в 14:00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"28" июня 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нанесенные палладиевые катализаторы, в которых металл диспергирован до наноразмерного состояния и закреплен на поверхности носителя, применяются в тонком органическом синтезе, фармацевтической промышленности и для переработки биосырья. Как правило, это процессы превращения высокомолекулярных жидких соединений или растворов низкомолекулярных субстратов, для которых свойственны низкие скорости массопереноса из-за высокой вязкости среды (по сравнению с газовой фазой), поэтому степень использования металла внутри пористого зерна носителя снижается. Применение низкоповерхностных непористых носителей является одним из технологических решений для повышения эффективности использования нанесенного металла. Однако создание палладиевых катализаторов на основе таких носителей традиционным методом пропитки сопряжено с проблемой неконтролируемого агрегирования частиц из-за низкой влагоемкости носителя и малого количества центров адсорбции соединения-предшественника на поверхности. В связи с этим актуальна разработка эффективных методов приготовления катализаторов на носителях с ограниченной пористостью и систематическое исследование факторов процесса приготовления, влияющих на конечное состояние металла в катализаторе.

Еще одним технологически важным аспектом функционирования нанесенных катализаторов является устойчивость наночастиц металла к спеканию, которая определяется, среди прочих факторов, свойствами поверхности носителя, а также распределением металла в его пористом пространстве. Информация о влиянии природы носителя на подвижность частиц металла на «гладкой» геометрической поверхности непористого носителя, в отсутствие вклада его текстуры в стабилизацию нанесенного металла, важна для правильного подбора носителя в контексте увеличения срока службы катализатора.

Проблема научно-обоснованного синтеза или подбора состава катализаторов, особенно для процессов жидкофазных превращений сложных субстратов, имеющих в своей структуре полярные функциональные группы, не может быть успешно решена без исследования аспектов взаимодействия «металл-носитель» и «катализатор-реакционная среда». Известно, что на поверхности твердых дисперсных частиц в жидких полярных средах образуется

двойной электрический слой (ДЭС). К подобным системам относятся и суспензии порошков катализаторов, например, в водных растворах органических реагентов-электролитов. Наличие ДЭС как структурированного слоя раствора с повышенными вязкостью и концентрацией электролитов может создавать диффузионные ограничения для массопереноса реагентов к активному компоненту, а значит определять наблюдаемые каталитические свойства нанесенного металла. Тем не менее, вопрос о влиянии подобных электростатических и сольватационных явлений, обусловленных поверхностными свойствами носителя и составом реакционного раствора, на кинетические особенности каталитических реакций до сих пор остается недостаточно раскрытым по сравнению с аналогичными реакциями в газовой фазе или неполярных растворителях, где разницу в активности обычно принято объяснять изменением электронного состояния частиц металла за счет их взаимодействия с носителем.

Целью работы является разработка метода нанесения наночастиц палладия на низкоповерхностные неорганические носители, определение связи между составом полученного катализатора и его термической стабильностью в восстановительной среде, а также установление особенностей каталитического поведения нанесенного палладия в жидкофазном гидрировании малеиновой кислоты (МК) и циклогексена (ЦГ) в растворителях с различной полярностью.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- создание простой и универсальной методики приготовления высокодисперсных палладиевых катализаторов, нанесенных на непористые оксидные, углеродные и солевые носители, и раскрытие основных физико-химических закономерностей формирования частиц активного компонента;
- изучение стабильности полученных катализаторов к спеканию в восстановительной атмосфере при температурах, не превышающих 300°C, и выявление её зависимости от физико-химических свойств подложки;
- изучение электронного и дисперсного состояния нанесенных наночастиц палладия, а также их хемосорбционных свойств в отношении СО;
- исследование каталитических свойств палладиевых катализаторов в гидрировании МК и ЦГ (как модельного субстрата) в водных и спиртовых растворах, раскрытие эффектов, связанных с составом раствора, влияни-

ем состояния частиц металла, химической природы носителя и его текстурных свойств на удельную активность палладия.

Научная новизна. Большинство результатов работы достигнуто впервые. Получены сведения об особенностях формирования коллоидных частиц гидроксида Pd(II) в растворе и в присутствии неорганических материалов различной химической природы при гидролизе H_2PdCl_4 в щелочной среде. Разработана гибкая методика химического нанесения высокодисперсных (1,6–6 нм) наночастиц палладия на широкий спектр непористых ($1\text{--}20\text{ м}^2/\text{г}$) неорганических носителей (оксиды, соли, углеродные материалы) с содержанием металла до 2,5 вес.%. Для этих носителей построен ряд по стабильности закрепленных на них наночастиц палладия к спеканию в водородной атмосфере при 300°C и, в частности, показано, что способность катионов оксида восстанавливаться водородом в указанных условиях приводит не только к изменению кристаллической структуры и химического состава носителя (WO_3 , V_2O_5 , In_2O_3), но и к сильному увеличению подвижности и агрегации частиц металла. Получены данные о зависимости удельной каталитической активности (**УКА**) таких катализаторов в гидрировании МК от типа растворителя (вода, спирт), величины pH и природы катиона щелочного металла, химической природы и текстуры носителя, которые объяснены влиянием упорядоченных сольватных и ионных (ДЭС) слоёв на поверхности катализаторов на кинетику этого процесса. Для широко известной реакции гидрирования ЦГ в спиртовых растворах была впервые надёжно установлена зависимость удельной активности нанесенного палладия от природы носителя.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложен экономичный и легко масштабируемый метод получения высокодисперсных палладиевых катализаторов на низкоповерхностных носителях, низкая пористость которых позволяет избежать тормозящего действия диффузии и повысить эффективность использования металла в превращении жидких или растворенных субстратов. Информация о влиянии химической природы носителя на термическую стабильность нанесенных катализаторов имеет как практическую, так и теоретическую ценность, поскольку, во-первых, может учитываться при подборе состава и условий эксплуатации катализатора, а во-вторых, восполняет методологический пробел между экспериментами по спеканию на модельных планарных и реально используемых пористых носи-

телях. Результаты кинетических экспериментов впервые продемонстрировали влияние сольватационных и ионизационных явлений на поверхности катализатора на его активность. Эти данные могут стимулировать развитие новых теоретических представлений о влиянии взаимодействия «носитель-реакционная среда» на каталитические свойства гетерогенных систем в жидкой фазе.

Методология и методы исследования. В ходе изучения процессов формирования и роста коллоида гидроксида Pd(II) применяли методы динамического и электрофоретического рассеяния света (Д/ЭРС), малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР), спектрофотометрии в УФ-видимой области, рН-метрии и аргентометрического титрования. Структурные и текстурные характеристики носителей были определены методами рентгенофазового анализа (РФА) и низкотемпературной адсорбции азота. Нанесенные палладиевые катализаторы готовили методом гидролитического осаждения (с вариацией параметров процесса) и методом пропитки. Образцы катализаторов были исследованы методами хемосорбции СО, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), РФА, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Каталитические свойства определяли в стационарном реакторе, измеряя скорость поглощения водорода в системе, а состав продуктов определяли методом ^1H ЯМР.

Положения, выносимые на защиту:

1. Адсорбционно-гидролитический метод приготовления высокодисперсных палладиевых катализаторов на низкоповерхностных ($S_{\text{ВЕТ}} < 20 \text{ м}^2/\text{г}$) неорганических носителях с содержанием нанесенного металла 0,1–2,5 вес. %.
2. Особенности формирования и роста частиц гидроксида палладия при гидролизе H_2PdCl_4 в щелочной среде, причины влияния поверхностных свойств носителя ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$, количество адсорбционных центров) и последовательности стадий приготовления катализатора на характеристики нанесенного металла – средний размер частиц Pd и их распределение по поверхности.
3. Влияние природы носителя на характер изменения хемосорбционных свойств палладия в отношении СО после обработки катализаторов в H_2 при 140°C и 300°C .

4. Результаты исследования физико-химического состояния оксидных носителей и интенсивности спекания нанесенных частиц палладия после восстановления катализаторов в H_2 при $300^\circ C$.
5. Результаты исследования жидкофазного гидрирования МК в янтарную кислоту на нанесенных палладиевых катализаторах. Вывод о влиянии структуры раствора вблизи поверхности катализатора на скорость реакции и зависимость УКА палладия от природы носителя, полярности растворителя и размера частиц металла и их поверхностной концентрации.
6. Влияние природы носителя на УКА наночастиц палладия в реакции гидрирования ЦГ в спиртовых растворах.

Степень достоверности и апробация результатов. Исследование катализаторов проводили с применением стандартных подходов и методик, в том числе современных физико-химических методов исследования. Тщательность проведения каталитических экспериментов и обязательная проверка воспроизводимости их результатов подтверждает их достоверность.

Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах и представлены в виде докладов на российских и международных конференциях: 50-ой и 52-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, 2012 и 2014 год); II Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (г. Томск, 2012 год); VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (г. Санкт-Петербург, 2013 год); XXVII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» Реактив-2013 (г. Иркутск, 2013 год); 11-ом Международном симпозиуме «Научные основы приготовления гетерогенных катализаторов» (Louvain-la-Neuve, Бельгия, 2014 год); XII Европейском конгрессе по катализу «Катализ: сбалансированное использование ископаемых и возобновляемых ресурсов» (г. Казань, 2015 год); 6-ом Международном конгрессе по коллоидной химии (г. Берлин, Германия, 2016 год).

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач и разработке плана научно-исследовательской работы. Все химические эксперименты, включающие изучение свойств коллоидного раствора гидроксида Pd(II), приготовление катализаторов, их исследование методом хемосорбции

СО, испытание в реакциях гидрирования с последующей обработкой полученных результатов проводились соискателем самостоятельно. Автор также принимал участие в обсуждении и интерпретации результатов исследования катализаторов физико-химическими методами, подготовке статей для публикации, представлял результаты работы на научных конференциях.

Публикации. По результатам работы опубликовано 2 статьи в рецензируемых научных журналах, один патент РФ и 9 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Работа изложена на 187 страницах, состоит из 4 глав, содержит 82 рисунка, 18 таблиц, 236 библиографических ссылок и 10 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, в соответствии с которой сформулированы цели и задачи работы.

В первой главе (литературном обзоре) суммируются представления о методах приготовления нанесенных палладиевых катализаторов, известных особенностях гидролиза H_2PdCl_4 под действием щелочей, факторах, влияющих на стабильность нанесенных частиц металла к спеканию. Приводится совокупность результатов исследований электронных взаимодействий компонентов катализатора, которая обычно привлекается для интерпретации зависимости каталитических свойств металла от состава и характеристик носителя. Дается обзор сольватационных и адсорбционных явлений в жидкофазных каталитических реакциях.

Во второй главе приведены характеристики использованных в работе материалов и реактивов, описаны физико-химические методы исследования коллоида гидроксида Pd(II) , носителей и полученных катализаторов (см. раздел «Общая характеристика работы. Методология и методы»). Для приготовления катализаторов в качестве предшественника палладия использовался только раствор H_2PdCl_4 , в качестве щелочного агента – раствор Na_2CO_3 . Гидролитическое осаждение Pd(II) на порошковые носители (фр. < 90 мкм) осуществляли тремя способами, изменяя последовательность смешения реагентов и их контакта с носителем: постепенно добавляя раствор H_2PdCl_4 к щелочной суспензии порошка носителя с pH 9-9,5 (метод **A**); смешивая порошок носителя, как правило, углеродного, с раствором H_2PdCl_4 с последующим добавлением раствора Na_2CO_3 ; (метод **B**); осаждая заранее полученный коллоид

гидроксида Pd(II) с pH 9-9,5 на порошок носителя спустя 3-20 минут после смешения растворов H_2PdCl_4 и Na_2CO_3 (метод С). По достижении полной адсорбции предшественника металла, порошок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе при 65°C и восстанавливали в токе H_2 при 140°C в течение 40 минут для получения конечного металлического катализатора.

Реакции гидрирования МК в янтарную кислоту и ЦГ в циклогексан проводили в стеклянном реакторе в статических условиях. Стандартные условия реакций: температура 50°C (МК/ H_2O), 40°C (МК/ EtOH) или 2°C (ЦГ/ EtOH), $P(\text{H}_2) = 1$ атм, $C_0(\text{МК}, \text{ЦГ}) = 0,32$ М, объем раствора 6 см³.

В третьей главе приведены результаты исследования закономерностей формирования палладиевых катализаторов и их термической стабильности.

В первом разделе третьей главы рассматриваются особенности осаждения гидроксида Pd(II) в растворе и в суспензии носителя. Методами МУРР и ДРС показано, что при постепенном добавлении раствора H_2PdCl_4 к раствору Na_2CO_3 с pH 9-9,5 в результате гидролиза образуются мелкие полиядерные гидроксокомплексы (ПГК) Pd(II). В течение часа они увеличиваются в размерах от 10 до ≈ 50 нм за счет агрегации и переходят в состояние коллоидного золя гидроксида Pd(II). Коллоидные частицы несут отрицательный заряд – величина ζ -потенциала составляет около –28 мВ. Седиментационная устойчивость золя падает с ростом температуры, pH и концентрации электролитного фона, а при дегидратации осадка образуется фаза оксида PdO, состоящая из хаотично упакованных кристаллитов с размерами порядка 2,2–3,6 нм.

Медленное добавление H_2PdCl_4 к суспензии носителя в растворе Na_2CO_3 приводит к адсорбции продуктов гидролиза, причем скорость их адсорбции зависит от силы электростатического отталкивания отрицательно заряженных коллоидных частиц гидроксида Pd(II) и поверхности носителя. Поверхность большинства использованных в работе носителей в щелочной среде заряжена отрицательно, поскольку знак и величина заряда определяются разностью pH его изоэлектрической точки ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$) и pH раствора.

Для оксидов и углеродных порошковых носителей с $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} > 5$ (пиролитический углерод Сибунит, термическая сажа Т-900, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , CeO_2 , Ga_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Y_2O_3 , Ta_2O_5 , анатаз TiO_2) скорость адсорбции велика, поэтому предшественниками металла являются мелкие частицы ПГК Pd(II) и низкомолекулярные продукты гидролиза – это приводит к узкому распределению мелких (1,4–2,6 нм) частиц Pd по размерам в получаемых катализаторах.

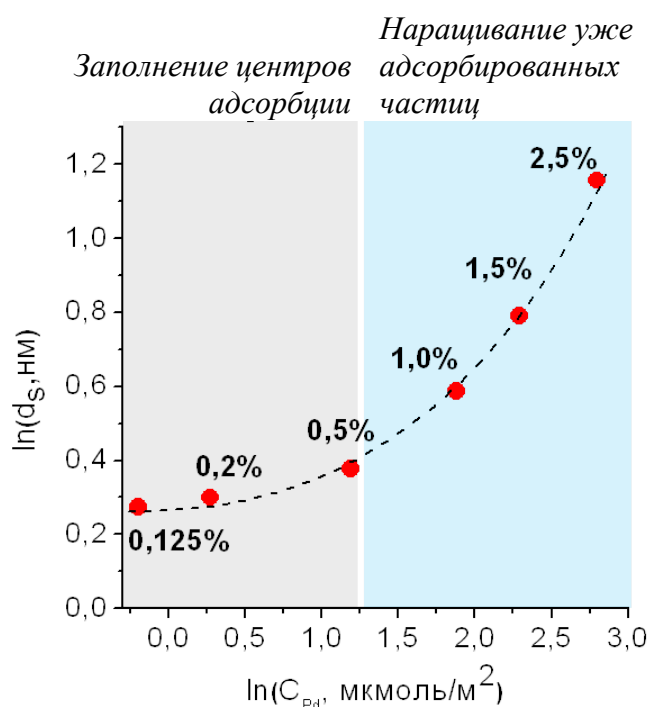


Рис. 1 – Зависимость размера частиц Pd (d_s) от его поверхностного содержания (C_{Pd}) на ZrO_2 ($14 \text{ м}^2/\text{г}$). Указаны вес.% Pd в катализаторах.

Напротив, для оксидов с $pH_{ИЭТ} < 5$ (SiO_2 , WO_3 , Nb_2O_5 , рутил) и силикатов ($CaSiO_3$, алюмосиликат) скорость адсорбции предшественников металла низка, поэтому катализаторы формируются по механизму гетерокоагуляции – путём взаимодействия частиц носителя с укрупненными в ходе старения и агрегации частицами золя гидроксида Pd(II). В результате частицы металла в катализаторах имеют широкое распределение по размерам (2–10 нм) и поликристаллическое строение. Скорость нанесения его предшественников можно увеличить за счет повышения температуры раствора, добавления избытка осадителя или использования Cs_2CO_3 вместо Na_2CO_3 .

Последовательность смешения реагентов при нанесении металла также определяет его дисперсное состояние на носителе. По сравнению с осаждением из щелочной среды (метод А), добавление оксидного носителя с $pH_{ИЭТ} > 5$ даже к свежеприготовленному коллоиду гидроксида Pd(II) согласно методу С приводит к более широкому распределению частиц Pd по размерам. При этом из-за адсорбции уже агрегированных первичных частиц золя гидроксида Pd(II), как в случае осаждения на носители с $pH_{ИЭТ} < 5$, размер частиц металла в готовых катализаторах увеличивается почти в два раза (Таблица 1).

Установлено, что для таких носителей график зависимости размера частиц Pd от поверхностной концентрации металла имеет две области (Рисунок 1). Область медленного роста d_s при низких значениях C_{Pd} отвечает заполнению адсорбционных центров частицами гидроксида Pd(II), а область быстрого роста d_s при дальнейшем увеличении C_{Pd} указывает на то, что избыточное количество гидроксида Pd(II), оставшегося в растворе, идет на наращивание уже адсорбированных частиц.

Таблица 1 – Зависимость среднеповерхностного размера частиц Pd (нм) в катализаторах 0,5%Pd/носитель от времени старения коллоидного раствора гидроксида Pd(II) перед контактом с носителем

Добавление носителя к коллоиду $[Pd(OH)_2]_n$	<i>in situ</i> (метод А)		через 5 мин (метод С)		через 20 мин (метод С)	
	СО хем.	ПЭМ	СО хем.	ПЭМ	СО хем.	ПЭМ
$\alpha-Al_2O_3$ (11 м ² /г)	2,1	2,3	4,9	2,6	4,9	–
ZrO ₂ (19 м ² /г)	1,6	1,6	3,2	3,4	5,1	4,8
анатаз TiO ₂ (3 м ² /г)	1,9	2,2	4,3	2,0	–	–
CeO ₂ (5 м ² /г)	1,6	1,3	4,3	6,0	–	–

Показано, что для углеродных носителей порядок адсорбции и гидролиза существенно влияет на характеристики нанесенного металла. При добавлении раствора H_2PdCl_4 к суспензии *пористого угля* без щелочного агента (метод **В**) помимо адсорбции хлорида палладия происходит его восстановление носителем до металлического состояния Pd^0 , в результате чего формируется крупная фракция частиц металла (30–50 нм). Последующий щелочной гидролиз адсорбированного хлорида палладия формирует мелкую фракцию частиц Pd размером до 3 нм – таким образом, возникает бимодальность распределения частиц металла по размерам. При обратной последовательности, то есть добавлении H_2PdCl_4 к щелочной суспензии угля (метод **А**), одновременный гидролиз и адсорбция гидроксида Pd(II) позволяет избежать восстановительной сорбции палладия и приводит к получению высокодисперсных мономодальных катализаторов. На *низкоповерхностных углях* вклад восстановительной сорбции не так высок, как у высокоповерхностных углей, поэтому метод **В** также позволяет достаточно равномерно наносить мелкие частицы палладия. При приготовлении катализаторов по методу **С** формируются частицы металла неправильной формы размером 10–30 нм – следствие агрегации их коллоидных предшественников ещё в растворе.

Второй раздел третьей главы посвящен изучению термической стабильности 0,5%Pd катализаторов в восстановительной атмосфере.

Методом импульсного титрования монооксидом углерода в токе H_2 при 20°C была измерена дисперсность палладия в катализаторах, предварительно восстановленных водородом при 140°C, когда спекание частиц еще не наблюдается. Также обнаружено, что молекулы СО адсорбируются на поверхности палладия в двух формах – прочно- и слабосвязанной (последняя элюируется при 100°C в токе H_2 менее, чем за 1 час). Соотношение этих форм зависит от химической природы носителя (Рисунок 2), но не от размера

частиц металла (1,6–5,0 нм). Прокаливание катализаторов в H_2 при $300^\circ C$ может приводить к уменьшению (с 30–40% до 7–17% для $BaSO_4$, CeO_2) или увеличению (с $\approx 40\%$ до 90% для ZrO_2 , Ga_2O_3 , Ta_2O_5 , $Ca_3(PO_4)_2$) доли слабосвязанного CO, по сравнению с катализаторами, восстановленными при $140^\circ C$. После длительного хранения на воздухе восстановленного при $300^\circ C$ образца и последующего низкотемпературного восстановления эти различия пропадают, а измеряемая дисперсность палладия соответствует реальному количеству поверхностного металла. Подобное изменение хемосорбционных свойств является характерным признаком сильного взаимодействия металл-носитель (SMSI), однако в данной работе температура его возникновения намного ниже, чем в классических литературных примерах (400 – $700^\circ C$).

Доля слабосвязанного CO, %		
< 40	40 – 50	50 – 60
Лабильность носителей к восстановлению ↑ WO_3 Cr_2O_3 Nb_2O_5 TiO_2	$CeO_2 \downarrow$ $ZrO_2 \uparrow$ $Ta_2O_5 \uparrow$	$In_2O_3 \uparrow$ V_2O_5 $Ga_2O_3 \uparrow$ Fe_2O_3
Не восстанавливаются ↓ Al_2O_3 SiO_2 CaF_2 $BaCO_3$ $BaSO_4 \downarrow$	$Ca_3(PO_4)_2 \uparrow$ Уголь	Y_2O_3
↑↓ - увеличение или уменьшение доли слабосвязанного CO после обработки катализатора $300^\circ C/H_2$		

Рис. 2 – Зависимость доли хемосорбированного CO, удаляемого при элюировании в токе H_2 за 1 час при $100^\circ C$, от природы носителя 0,5 вес.%Pd катализатора, восстановленного при $140^\circ C$.

Спекаемость нанесенного палладия оценивали как убыль дисперсности нанесенного металла после прокаливания образца в H_2 при $300^\circ C$ ($D_{Pd}(300^\circ C)$) относительно дисперсности после восстановления в более мягких условиях ($D_{Pd}(140^\circ C)$) и рассчитывали по формуле (1):

$$S_{loss} = 1 - \frac{D_{Pd}(300^\circ C)}{D_{Pd}(140^\circ C)} \quad (1)$$

Обнаружено, что подвижность палладиевых частиц в отсутствие влияния пористой структуры носителя зависит от устойчивости носителя к восстановлению. Для *стабильных* традиционных носителей ($\alpha-Al_2O_3$, SiO_2 , Сибуниты, TiO_2 , $BaCO_3$) убыль поверхности палладия (S_{loss}) не превышает 30%. Методами ЭСДО, РФЭС, РФА и волюмометрии показано, что катионы некото-

рых оксидных носителей подвержены восстановлению вследствие спilloве-
ра атомов водорода с поверхности палладия в газовой (100-300°C) или вод-
ной (50°C, pH 1) средах. На носителях, где *частично восстанавливается*
лишь поверхностный слой оксида (CeO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3), спекаемость металла
достигает 45-60%. В случае носителей, более лабильных к восстановлению
(WO_3 , In_2O_3 , V_2O_5), обработка в H_2 даже при низких температурах приводит к
значительным изменениям их фазового состава.

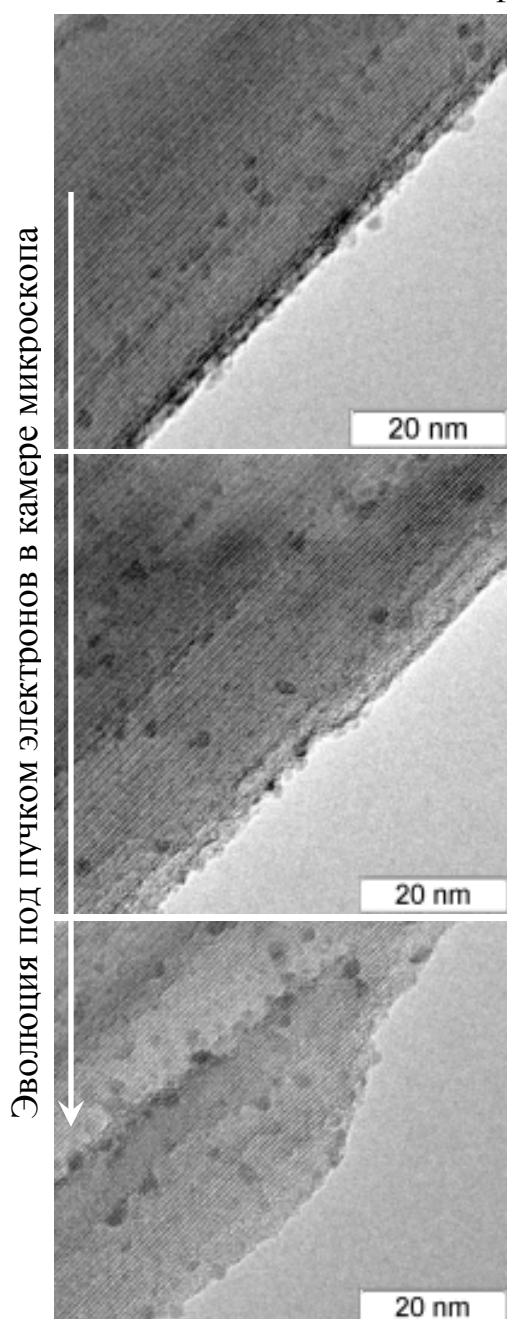


Рис. 3 – Изменение кристаллической структуры участка катализатора $\text{PdO}/\text{V}_2\text{O}_5$ под действием пучка электронов в камере ПЭМ в течение нескольких минут.

При восстановлении водородом палладиевого катализатора на V_2O_5 при температурах до 150°C наблюдается постепенная потеря носителем исходной кристаллической структуры, аналогичный эффект зарегистрирован и от воздействия электронов (чистого восстановителя) в камере микроскопа (Рисунок 3). Дальнейшее повышение температуры восстановления вплоть до 300°C приводит, по данным РФА, к образованию фаз оксидов, оксо-гидроксидов ванадия (I-III) и их гидратов. При хранении восстановленного образца на воздухе в течение нескольких дней отмечается постепенное уменьшение хемосорбционной емкости палладия по отношению к СО и каталитической активности в гидрировании МК. При его длительном хранении нанесенные частицы металла исчезают (согласно ПЭМ), по-видимому, в результате их реокисления до PdO и образования твердого раствора с метастабильным восстановленным оксидом ванадия.

После восстановления катализатора $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5$ при 300°C его сорбционная емкость по СО превосходит расчетную (по ПЭМ) по меньшей мере в два раза. Напротив, для палладия, нанесенного на In_2O_3 ,

после восстановления уже при 140°C способность к адсорбции СО подавлена, вероятно, вследствие образования поверхностных интерметаллидов Pd-In [1] и вызванного этим изменения соотношения адсорбированных форм СО.

В четвертой главе приводятся результаты каталитических испытаний полученных палладиевых катализаторов в гидрировании МК и ЦГ.

В первом разделе четвертой главы обсуждаются закономерности изменения активности нанесенного палладия от состава раствора, поверхностных свойств носителя и размера частиц нанесенного металла. В начале раздела показано, что скорость гидрирования двойной С=С связи в МК имеет нулевой порядок по МК и линейно возрастает с увеличением загрузки непористого катализатора, а также устанавливаются экспериментальные условия, когда растворение H₂ в реакционной смеси не лимитирует скорость химического процесса.

Наблюдаемая скорость реакции сложным образом зависит от *pH раствора*, который определяет концентрации депротонированных форм МК и заряд поверхности носителя. Предполагается, что у поверхности носителя образуется вязкий, малоподвижный и насыщенный электролитами структурированный слой раствора (ДЭС), тормозящий массоперенос реагентов, в частности водорода, растворимость которого в воде резко уменьшается с ростом концентрации электролитов. Структура ДЭС зависит от следующих двух факторов, определяющих заряд поверхности носителя:

- 1) разности $pH_{ИЭТ}$ носителя и pH окружающего его раствора;
- 2) специфической адсорбции компонентов раствора: моно- и дималеат-анионов, катионов щелочных металлов.

В случае палладиевого катализатора на $\alpha-Al_2O_3$ ($pH_{ИЭТ}$ 8,5) скорость реакции достигает максимума при pH 4 (Рисунок 4а), когда ζ -потенциал поверхности становится близок к нулю за счет адсорбции малеат-аниона на носителе и компенсации его поверхностного заряда. В этих условиях приповерхностный слой катализатора свободен от ДЭС и вызванных им диффузионных ограничений, поэтому скорость реакции максимальна. График зависимости скорости гидрирования от pH в случае катализатора на кислотном носителе SiO₂ не имеет аналогичного максимума, поскольку с ростом pH отрицатель-

[1] Stakheev A. Y. et al. Single-atom Pd sites on the surface of Pd-In nanoparticles supported on $\gamma-Al_2O_3$: a CO-DRIFTS study // Mendelev Commun. – 2017. – Vol. 27. – N. 5. – P. 515-517.

ный поверхностный заряд носителя только увеличивается по абсолютному значению. При $pH > 5$ наблюдаемая скорость резко уменьшается и далее практически не меняется с ростом pH . Это можно объяснить тем, что при адсорбции на палладии ориентация молекулы МК может меняться от образования ди- σ -комплекса $C=C$ связи с поверхностью металла (при низких pH), выгодного для механизма гидрирования, до мостиковой структуры, основанной на двух карбоксилатных связях с поверхностью (при pH выше 5). В последнем случае $C=C$ связь удалена от поверхности, что препятствует ее гидрированию. Поэтому даже когда ζ -потенциал $\alpha-Al_2O_3$ обращается в ноль при pH 8-8,5 скорость реакции минимальна несмотря на отсутствие ДЭС.

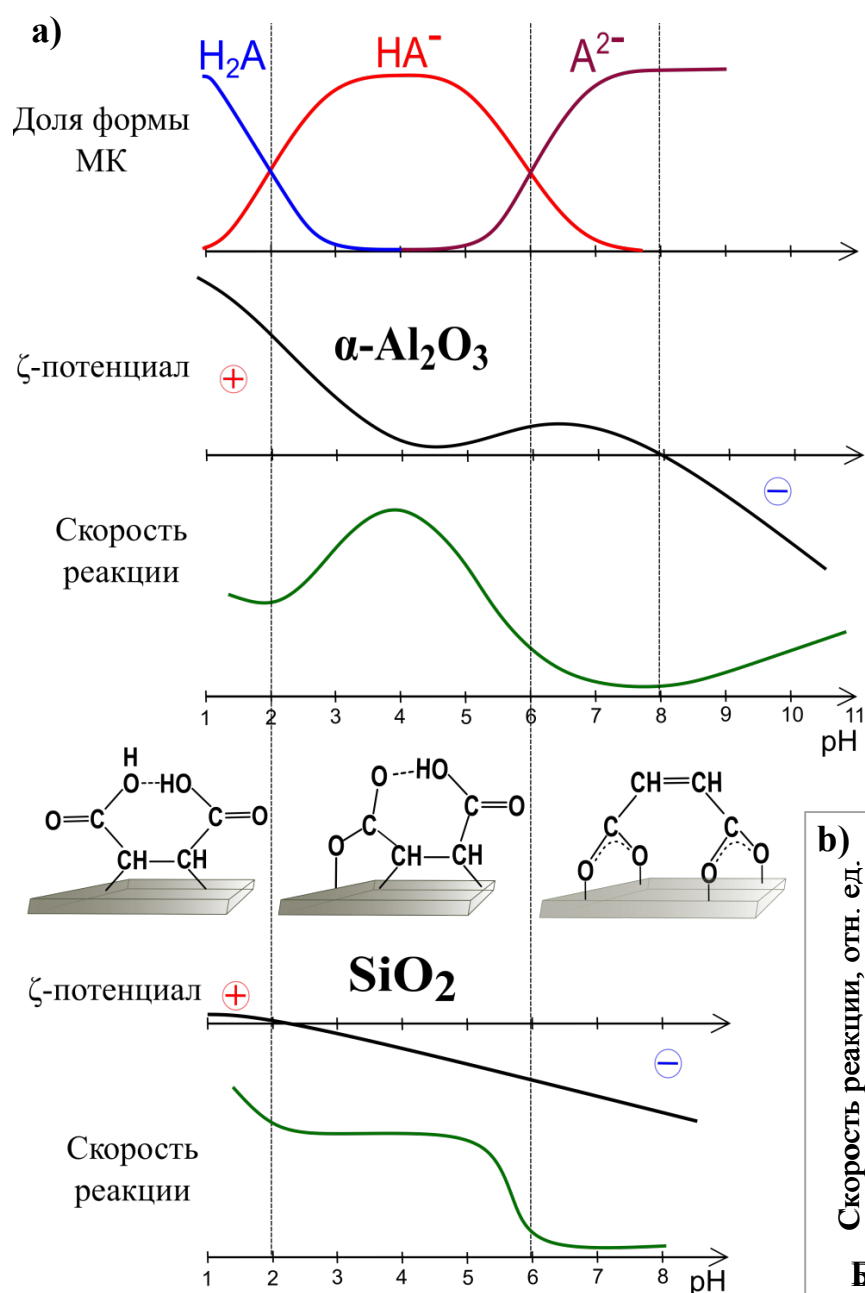
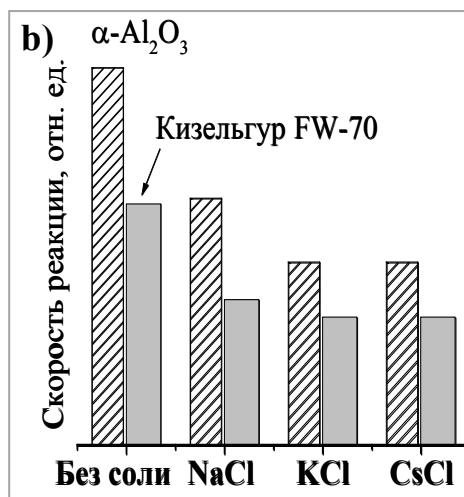


Рис. 4 – Качественное отображение зависимости а) концентраций депротонированных форм МК, ζ -потенциала поверхности носителя ($\alpha-Al_2O_3$ или SiO_2), скорости гидрирования МК и предполагаемой наиболее устойчивой ориентации адсорбированной молекулы МК на поверхности металла от pH раствора; б) скорости реакции от добавок хлоридов щелочных металлов к исходному раствору МК.



Следует отметить, что не было обнаружено явной корреляции между $pH_{изт}$ носителя и УКА нанесенного палладия при гидрировании исходного раствора МК ($pH \approx 1$), вероятно, вследствие влияния адсорбции молекул и ионов МК на кислотно-основные равновесия поверхностных групп носителя.

Специфическая адсорбция катионов, входящих в состав гидроксидов, используемых для регулирования pH раствора, также вызывает изменение заряда поверхности носителя и, следовательно, структуры ДЭС. Максимальная скорость гидрирования МК увеличивается в ряду $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$, то есть с увеличением радиуса гидратированного катиона и уменьшением их способности к специфической адсорбции на поверхности катализатора. Даже введение хлоридов щелочных металлов в исходный раствор МК приводит к аналогичному тренду изменения скорости гидрирования (Рисунок 4b).

Известно, что в менее полярном растворителе – этаноле – степень ионизации компонентов системы (МК, поверхностных групп носителя) уменьшается, поэтому электростатические эффекты вносят меньший вклад в протекание реакции. Кроме того, растворимость водорода в этаноле выше, чем в воде. Сравнение активности катализаторов в гидрировании МК в водной среде и этаноле (Рисунок 5) показало, что при смене растворителя ряды зависимости УКА палладия от природы носителя существенно изменяются: наиболее активные в

водной среде катализаторы не обязательно остаются наиболее активными в этаноле и наоборот. Это поведение, очевидно, связано с изменением сольватации и кислотно-основных равновесий на поверхности катализатора.

В обоих растворителях УКА катализаторов на пористых материалах ($\gamma-Al_2O_3$ и SiO_2), растертых до фракции < 5 мкм, оказывается значительно меньшей, чем на аналогичных по химической природе непористых носите-

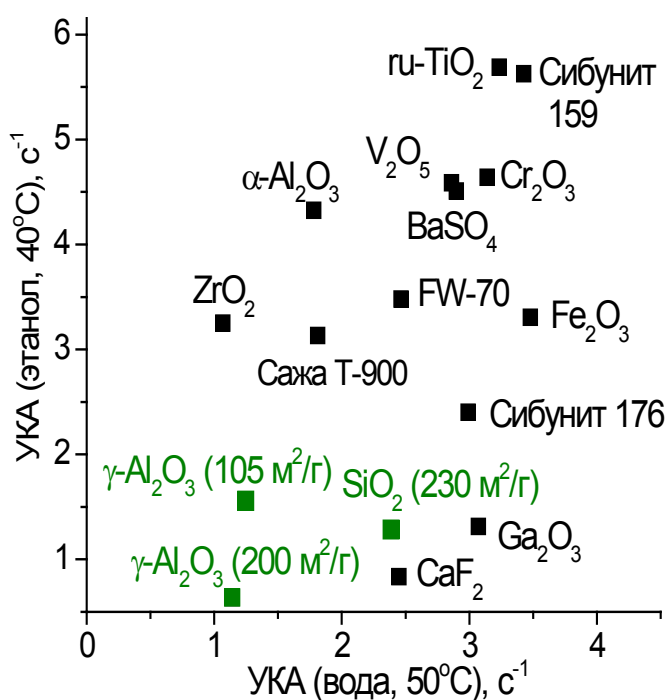


Рис. 5 – Значения УКА 0,5%Pd катализаторов на низкоповерхностных и пористых носителях в гидрировании МК в этаноле (ось ординат) и в воде (ось абсцисс).

лях. Более того, в водной среде скорость реакции возрастает нелинейно с увеличением загрузки пористого катализатора, достигая некоторого постоянного значения. Эта особенность функционирования пористых катализаторов в воде, по-видимому, обусловлена замедленным массопереносом в узких порах носителя, заполненных вязким структурированным раствором.

Следует указать, что объяснение наблюдаемых различий УКА нанесенного палладия в гидрировании МК в рамках представлений об изменении электронного состояния нанесенного металла из-за взаимодействия с носителем, и, вследствие этого, его каталитических свойств, не нашло подтверждения. Так, данные РФЭС для образцов, восстановленных *in situ* в H_2 , свидетельствуют о практически неизменных значениях энергии связи 3d-электронов металлического палладия на разных носителях (Ta_2O_5 , ZrO_2 , кизельгур FW-70, $\alpha-Al_2O_3$, Сибунит 159), тогда как его активность изменяется от ≈ 0 до $5,6\text{ с}^{-1}$ в ряду этих носителей.

Было установлено, что если *размер частиц металла* регулируется за счет изменения его содержания на поверхности, то УКА палладия в водной среде падает с ростом размера его частиц, но остается неизменной при гидрировании МК в этаноле (Рисунок 6). Оказалось, что заселенность поверхности носителя частицами металла, по-видимому, влияет на наблюдаемую активность катализаторов в водной среде, поскольку с уменьшением расстояния между соседними частицами значения УКА уменьшаются. Подобное поведение системы в водной среде можно объяснить наличием конкуренции между соседними близкорасположенными частицами Pd за дефицитный реагент – растворенный H_2 (Рисунок 7) – учитывая, что при отсутствии этого диффузионного ограничения (в этаноле) значения УКА низкоповерхностных катализаторов оказываются постоянны и зависят только от природы носителя.

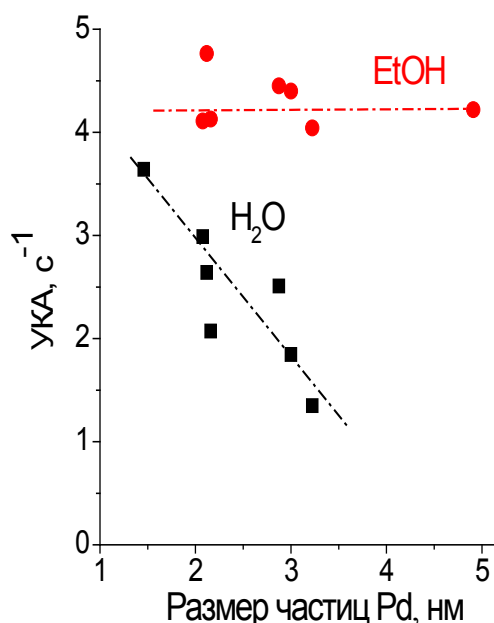


Рис. 6 – Зависимость УКА в гидрировании МК в воде и этаноле от размера частиц Pd, нанесенного на $\alpha-Al_2O_3$. Размер частиц варьировался за счет изменения весового содержания металла в пределах 0,1–2,5 вес.% Pd.

Таким образом, проведенные исследования показали, что взаимодействие «носитель – реакция среда», приводящее к модифицированию физических свойств раствора вблизи поверхности катализатора, может значительно затрагивать протекание каталитических реакций превращения органических электролитов в полярных средах.

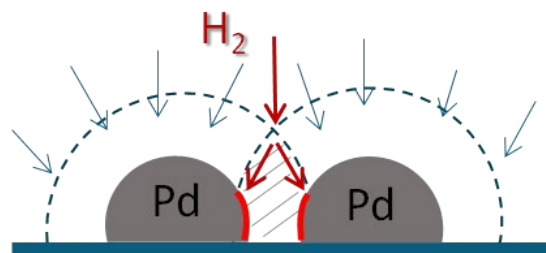


Рис. 7 – Схема распределения диффузионного потока растворенного H_2 между близкорасположенными частицами палладия.

Во втором разделе четвертой главы приводятся результаты испытания 0,5 вес.%Pd катализаторов с различной природой носителя в гидрировании ЦГ в алифатическом спирте (этанол, метанол), то есть в системе, где отсутствует действие факторов, обусловленных присутствием электролитов в растворе. Во-первых, полученные нами данные подтвердили упомянутые в литературе выводы о структурной нечувствительности реакции, что было продемонстрировано на примере палладиевых катализаторов на низкоповерхностных носителях ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2), т.е. в отсутствие потенциальных диффузионных ограничений. Во-вторых, на большой выборке катализаторов было впервые установлено

влияние природы носителя на УКА палладия (Рисунок 8), хотя, как указывалось выше, по данным РФЭС электронное состояние металла мало зависит от типа носителя. Ни одна из рассмотренных выше причин влияния носителя на каталитическую активность металла не объясняет наблюдаемый эффект. К сожалению, в настоящее время ещё не развиты подходы к *in situ* исследованиям электронного состояния активного компонента, реологических свойств и структуры раствора в приповерхностном слое функционирующего катализатора, которые могли бы дать ответ на этот вопрос.

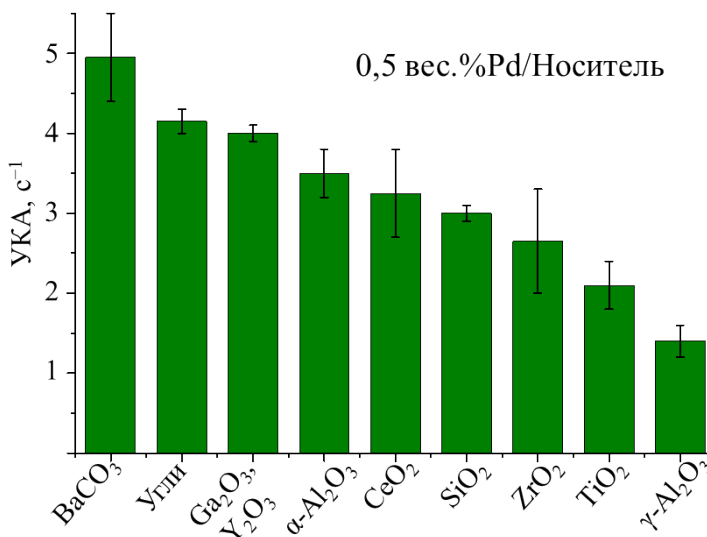


Рис. 8 – Зависимость УКА палладия от природы носителя в реакции гидрирования ЦГ в этаноле.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод нанесения палладия на порошковые низкоповерхностные носители (оксиды, углеродные материалы и нерастворимые соли с $S_{\text{ВЕТ}}=0,7-20 \text{ м}^2/\text{г}$), основанный на сорбционно-гидролитическом осаждении гидроксида Pd(II) при гидролизе H_2PdCl_4 в щелочной суспензии носителя с pH 9–9,5 и позволяющий получать высокодисперсные катализаторы с равномерным распределением частиц палладия (1,6–6 нм) по зерну носителя и содержанием металла 0,1–2,5 вес. %.
2. Установлено, что в случае оксидных носителей дисперсность и распределение частиц Pd по размерам в приготовленных катализаторах зависят от величины $p\text{H}_{\text{ИЭТ}}$ поверхности носителя, а также соотношения количеств наносимого гидроксида Pd(II) и центров его сорбции. Эти факторы определяют протекание двух путей формирования предшественников активного компонента из отрицательно заряженных частиц коллоида гидроксида Pd(II): 1) их быстрой адсорбции и наращивания на поверхности носителя и 2) старения в растворе с последующей коагуляцией и осаждением на носитель. В случае углеродных носителей на дисперсные свойства металла влияет последовательность стадий адсорбции и гидролиза H_2PdCl_4 .
3. При изучении адсорбционных свойств нанесенного палладия в отношении CO при 20°C для катализаторов, восстановленных в атмосфере H_2 при 140°C, обнаружено, что доля слабосвязанной формы CO (т.е. десорбирующей в токе H_2 при 100°C) зависит от химической природы носителя, но не от содержания и размера наночастиц палладия, электронное состояние которых (по данным РФЭС) остается практически неизменным при смене носителя. После обработки в H_2 при 300°C у катализаторов, нанесенных на BaSO_4 , CeO_2 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , Ta_2O_5 , возникают эффекты «низкотемпературного» сильного взаимодействия металл-носитель, проявляющиеся в изменении доли слабосвязанной формы CO.
4. Обнаружено, что спекаемость нанесенного палладия (H_2 , 300°C) зависит от устойчивости носителя к восстановлению: для стабильных традиционных носителей убыль дисперсности палладия вследствие укрупнения его частиц не превышает 30%, а для частично восстанавливаемых оксидных носителей (CeO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3) она достигает 60%. Восстановление катионов носителей WO_3 , V_2O_5 , In_2O_3 до низших степеней окисления за счет спилловера водорода происходит даже при низких температурах, что влечет за собой из-

менение хемосорбционных свойств частиц Pd или их «растворение» в образующихся при хранении новых кристаллических фазах.

5. Обнаруженные кинетические закономерности гидрирования малеиновой кислоты (МК) в янтарную кислоту ($T = 40-50^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 1$ атм) на нанесенных палладиевых катализаторах позволили предположить, что в водной среде скорость реакции контролируется диффузией H_2 в приповерхностном структурированном слое раствора, свойства которого сложным образом зависят от pH раствора и $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ носителя, способности к адсорбции на носитель катионов щелочных металлов и различных депротонированных форм МК, гидрируемых с различной скоростью. При этом максимум скорости процесса достигается, когда заряд поверхности катализатора близок к нулю, то есть в отсутствие двойного электрического слоя. Наблюдаемый в водной среде эффект влияния размера частиц палладия на их каталитическую активность может объясняться конкуренцией близкорасположенных частиц металла за реагенты. При гидрировании МК в этаноле, вследствие большей растворимости H_2 и предполагаемого изменения структуры поверхностных сольватных слоёв по сравнению с водной средой, размерный эффект отсутствует, а ряды зависимости удельной каталитической активности (УКА) палладия от природы носителя не сохраняются.

6. УКА наночастиц палладия в структурно-нечувствительной реакции гидрирования циклогексена в этаноле при $T = 2^{\circ}\text{C}$ и $P(\text{H}_2) = 1$ атм зависит от химической природы носителя и варьируется от 1,2–2,2 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) до 5,5 с^{-1} (BaCO_3), однако какой-либо корреляции с электронным состоянием палладия (по данным РФЭС) или его хемосорбционными свойствами в отношении CO не выявлено.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Kulagina M.A., Gerasimov E.Yu., Kardash T.Yu., Simonov P.A., Romanenko A.V. A universal method to form Pd nanoparticles on low-surface-area inorganic powders and their support-dependent catalytic activity in hydrogenation of maleic acid // Catal. Today. – 2015. – Vol. 264. – P. 72-80.
2. Kulagina M.A., Simonov P.A., Gerasimov E.Yu., Kvon R.I., Romanenko A.V. To the nature of the support effect in palladium-catalyzed aqueous-phase hydrogenation of maleic acid // Colloids Surf. A. – 2017. – Vol. 526. – P. 29-39.

3. Кулагина М.А., Симонов П.А., Романенко А.В., Бухтияров В.И. Палладиевый катализатор, способ его приготовления и способ получения янтарной кислоты. Патент РФ №2603777, опубликован 08.11.2016, заявка №2015148458 от 11.11.2015.
4. Кулагина М.А. Изучение закономерностей гидрирования малеиновой кислоты в янтарную кислоту на нанесенных палладиевых катализаторах // Сборник тезисов 50-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», 2012. – С. 19.
5. Кулагина М.А., Симонов П.А., Романенко А.В. Разработка нанесенных палладиевых катализаторов для гидрирования малеиновой кислоты в янтарную кислоту // Сборник тезисов II Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности», 2012. – С. 130.
6. Кулагина М.А., Симонов П.А., Романенко А.В. Изучение закономерностей гидрирования малеиновой кислоты в янтарную кислоту на нанесенных палладиевых катализаторах // Сборник трудов VI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Научное творчество XXI века», 2012. – С. 226.
7. М.А. Кулагина, П.А. Симонов, А.В. Романенко, Особенности получения янтарной кислоты путем каталитического гидрирования малеиновой кислоты на нанесенных палладиевых системах различного состава // Сборник тезисов XXVII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», 2013. – С. 46
8. Кулагина М.А. Влияние носителя на формирование активного компонента в нанесенных палладиевых катализаторах и их активность в реакции гидрирования малеиновой кислоты // Сборник тезисов 52-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», 2014. – С. 15.
9. Кулагина М.А., Симонов П.А., Герасимов Е.Ю., Ларичев Ю.В., Романенко А.В. Закономерности гидролитического нанесения палладия на различные классы носителей в щелочной среде // Сборник тезисов II Российского конгресса по катализу «Роскатализ», 2014. – Том 2. – С. 64.
10. Kulagina M.A., Gerasimov E.Yu., Kardash T.Yu., Simonov P.A., Romanenko A.V. A universal method to form Pd nanoparticles on low-surface-area inorganic powders and their support-dependent catalytic activity in hydrogenation of

maleic acid // Book of abstract of 11th International symposium «Scientific basis for the preparation of heterogeneous catalysts» (PREPA11), 2014. – P. 113.

11. Kulagina M.A., Simonov P.A., Romanenko A.V., Kvon R.I., Gerasimov E.Yu., Influence of the support nature on palladium activity in liquid-phase hydrogenation of C=C bond in molecules with polar and non-polar substituents // Book of abstracts of XII European Congress on Catalysis, 2015. – P. 511-512.

12. Kulagina M.A., Simonov P.A., Gerasimov E.Yu., Kvon R.I., Romanenko A.V., Bukhtiyarov V.I. To the role of catalyst-solution interface properties in catalytic performance of supported Pd nanoparticles in liquid-phase hydrogenation of maleic acid to succinic acid // Book of abstracts of 6th International Colloids Conference, 2016. – P069.

КУЛАГИНА Мария Алексеевна

**ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА НЕПОРИСТЫХ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ГИД-РОЛИТИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ $PD(II)$,
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА В ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРИРОВАНИИ
ЗАМЕЩЕННЫХ ОЛЕФИНОВ.**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 26.06.2019. Заказ № 43.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>