

НОВЫЙ РЕДОКС-МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ CrO_x НА ПОВЕРХНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ $\text{Pd}(0)$ – КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

© 2020 г. О. А. Кириченко^{a,b,*}, Л. М. Козлова^a, Г. И. Капустин^a, Е. А. Редина^a

^aРоссийская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия

^bРоссийский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119454 Москва, Россия

*e-mail: okiriche@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 08.05.2019 г.

После доработки 08.05.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Редокс-методом восстановления адсорбированным водородом впервые синтезирован катализатор, содержащий частицы оксида хрома на поверхности наночастиц палладия. В нем впервые обнаружены низкотемпературное восстановление оксида хрома и образование гидрида палладия. Показано значительное отличие его каталитических свойств в селективном гидрировании фенилацетилен по сравнению с исходным палладиевым катализатором.

Ключевые слова: Cr/Pd/SiO₂, синтез наночастиц, ТПВ-H₂, гидрирование, фенилацетилен

DOI: 10.31857/S004445372001015X

Промотирование палладиевых катализаторов гидрирования вторым металлом широко используется для варьирования их каталитических свойств [1]. Образующиеся интерметаллиды различной структуры формируют изолированные активные центры и модифицируют электронное состояние Pd, что приводит к высокой каталитической активности, селективности и стабильности [2–4]. Наименее изучено промотирование палладиевых катализаторов хромом. Известно, что в процессе гидрирования двойной связи в 1,3-бутадиене нанесенные на силикагель Cr–Pd-катализаторы более селективны в образовании бутенов, чем палладиевые, хотя и менее активны [5]. Их частичное восстановление приводит к повышению каталитической активности, однако необходима длительная активация *in situ* в токе водорода при высокой температуре 600°C. Каталитические свойства биметаллических палладиевых катализаторов в реакциях гидрирования сильно зависят от метода их приготовления [1]. В работе [5] Cr–Pd-катализаторы были синтезированы пропиткой раствором дефицитной смешанной Cr–Pd-соли, а также осаждением высокотоксичных паров Cr(CO)₆ на монометаллический палладиевый катализатор, что не обеспечило однородность состава нанесенных частиц и полноту восстановления оксидов хрома. Процесс восстановления оксидов хрома можно ускорить при их контакте с наночастицами металлического пал-

ладия, который, например, способствует восстановлению оксидов железа уже при температурах от –6 до 87°C [6]. Редокс-методы нанесения второго металла обеспечивают большую поверхность контакта в биметаллических частицах [7], что приводит к сильным синергетическим эффектам в биметаллических катализаторах [8–11]. Было показано, что редокс-метод может быть использован и для нанесения оксидов на поверхность наночастиц благородных металлов путем восстановления растворимых оксо-анионов до нерастворимых гидроксидов [12].

Цель настоящей работы – выявление возможности осаждения частиц оксида хрома на поверхность наночастиц палладия редокс-методом восстановления адсорбированным водородом, а также изучение каталитических свойств синтезированных биметаллических катализаторов в гидрировании кратных связей на примере фенилацетилен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор 3%Pd/SiO₂ синтезировали путем пропитки промышленного силикагеля марки КСКГ ($S_{\text{уд}} = 98 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{пп}} = 26 \text{ нм}$) по влагоемкости раствором $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с последующей сушкой и восстановлением в водороде при 400°C. Синтез катализаторов Cr/3%Pd/SiO₂ проводили редокс-методом восстановления адсорбированным водо-

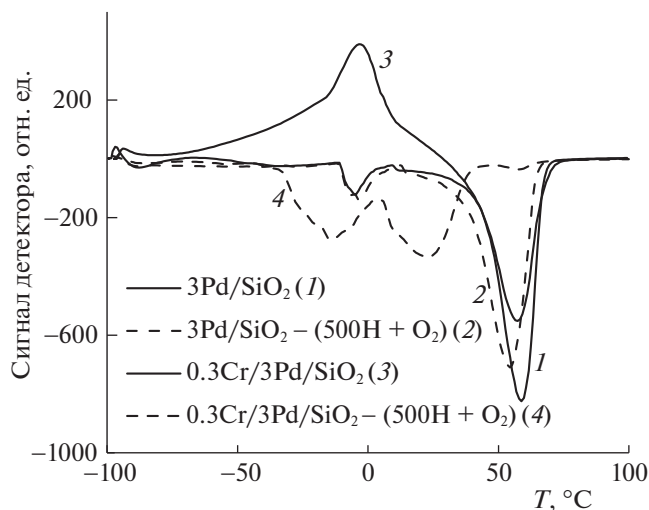
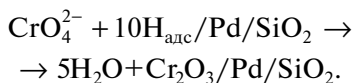
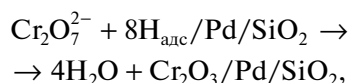
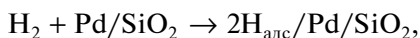


Рис. 1. Кривые ТПВ-Н₂ синтезированных образцов.

родом. Для этого восстановленный катализатор 3%Pd/SiO₂ охлаждали до комнатной температуры в токе водорода и заливали раствором хромовой кислоты требуемой концентрации. При этом соотношение “объем раствора:влажность навески Pd катализатора” брали равным 1.5:1. Суспензию периодически встряхивали и выдерживали при комнатной температуре определенное время. Образец катализатора отделяли центрифугированием. Полноту осаждения хромат-ионов определяли визуально по окрашиванию раствора после разделения суспензии. При наличии окрашивания образец многократно промывали бидистиллированной водой до отсутствия окрашивания. Образцы сушили на роторном испарителе при 40 мбар и 60°C.

Схема осаждения оксида хрома может быть представлена следующим образом:



Исследование катализаторов методом термопрограммированного восстановления проводили на установке, описанной ранее в [6], по аналогичной двухступенчатой методике, но промежуточное восстановление перед реокислением проводили при 500°C. Изучение каталитической активности в реакции жидкофазного гидрирования фенилацетилена осуществляли при 20 или 45°C и атмосферном давлении водорода по методике, представленной ранее [13, 14]. В ходе реакции отбирали пробы реакционной смеси, которые затем

анализировали методом ГЖХ с внутренним стандартом (эйкозан), введенным в исходную реакционную смесь. В качестве продуктов реакции были обнаружены только стирол и этилбензол, при этом баланс по углероду составлял более 99%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгенофазовый анализ монометаллического палладиевого образца 3%Pd/SiO₂, восстановленного в токе водорода, выявил присутствие в нем кристаллической фазы металлического палладия с размером первичных частиц 22 нм. Результаты исследования образца ТПВ-Н₂ также свидетельствуют о наличии фазы металлического палладия: на кривой ТПВ (рис. 1) при температурах 0–77°C наблюдается выделение водорода с отрицательным пиком при 59°C, характерное для разложения β-гидрида палладия [15], который образуется при взаимодействии металлического палладия с водородом в условиях охлаждения в токе водорода. После восстановления в водороде при 500°C и реокисления кислородсодержащим газом при комнатной температуре пик слегка сдвигается в область более низких температур (максимум при 55°C), а количество выделившегося водорода остается на том же уровне 90 ± 3 мкмоль/Γ_{кат}.

Редокс-нанесение максимально возможного количества хрома (0.3 мас. %) сильно изменяет кривую ТПВ в области температур от –100 до 100°C (рис. 1) как для исходного, так и для реокисленного после восстановления при 500°C образца. В этой области на кривой ТПВ исходного катализатора появляется широкий пик поглощения водорода от –80 до 27°C, на фоне которого можно выделить более острый максимум поглощения водорода при –4°C (68 мкмоль/Γ_{кат}). Минимум выделения водорода при 58°C практически соответствует пику разложения гидрида палладия в исходном палладиевом образце по положению, но его интенсивность почти вдвое меньше (52 мкмоль/Γ_{кат}). Совершенно другая кривая наблюдается для образца, реокисленного при комнатной температуре после восстановления при 500°C. Практически полностью исчезают поглощение водорода в области –80 до 27°C и пик выделения водорода при 58°C, но появляются более низкотемпературные перекрывающиеся пики выделения водорода при –11 и 24°C. Суммарное выделение водорода при этом возрастает до 76 мкмоль/Γ_{кат}. Такого изменения кривых ТПВ для биметаллических палладиевых катализаторов ранее не наблюдалось. Поглощение водорода в этой области отмечено ранее для образцов Pd–Fe–O/SiO₂, полученных прокаливанием прекурсоров металлов после их совместного нанесения на силикагель, и было отнесено к восстановле-

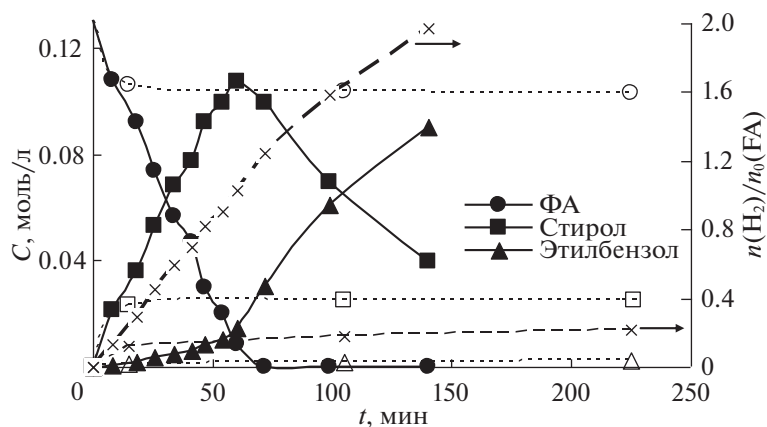


Рис. 2. Зависимости концентрации субстрата (ФА) и продуктов реакции (стирол, этилбензол) от времени реакции на исходном (пунктирные линии) и восстановленном при 500°C образцах катализатора 0.3Cr/3Pd/SiO₂. Условия реакции: $T = 45^\circ\text{C}$, ФА : Pd = 180, $m_{\text{кт}} = 50$ мг.

нию биметаллических наночастиц Fe₂O₃–Pd [6, 13], а также для нанокатализаторов FeO_x/Pd/SiO₂, полученных редокс-нанесением оксида железа на наночастицы палладия [16, 17]. Полученные в настоящей работе профили ТПВ кривой свидетельствуют о сильном взаимодействии нанесенного оксида хрома с палладием и подтверждают нанесение частиц оксида хрома на поверхность наночастиц палладия, а также указывают на доступность поверхности наночастиц палладия для адсорбции водорода с образованием гидрида палладия в невосстановленных образцах.

Типичные зависимости концентрации субстрата (ФА) и продуктов реакции (стирола и этилбензола), от времени реакции для образцов катализаторов, ТПВ которых представлены на рис. 1, приведены на рис. 2. На рис. 2 также приведено молярное отношение поглощенного водорода к начальному количеству вещества ФА. На основании полученных данных были рассчитаны конверсия ФА, селективность образования и вы-

ход стирола, а также начальная скорость расходования ФА (табл. 1, рис. 3).

Нанесение 0.3 мас. % хрома приводит к сильному снижению начальной скорости гидрирования и конверсии ФА по сравнению с исходным палладиевым катализатором, а также к торможению процесса гидрирования. При этом конверсия ФА составила всего 16% через 300 мин (рис. 2). Образец, восстановленный водородом при 500°C, показал более высокую активность, чем исходный, и на нем была достигнута полная конверсия ФА при 45°C. Полная конверсия ФА на катализаторе с на порядок меньшим содержанием хрома (0.03 мас. %) достигается и при комнатной температуре за более короткое время (рис. 3).

Из полученных результатов видно, что синтезированный редокс-методом биметаллический Cr/Pd/SiO₂-катализатор каталитически активен в гидрировании фенилацетилена до стирола и далее до этилбензола при сохранении высокой селективности процесса по стиролу.

Таблица 1. Основные показатели каталитической активности

Катализатор	$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{р}}, ^\circ\text{C}$	r_0 (ФА)	t , мин	S^{15} , %	S^{90} , %	S^{99} , %
0.3Cr/3Pd/SiO ₂	60	20	0.0026	—	84	—	—
	500, H ₂	45	0.042	72	96	89	76
0.03Cr/3Pd/SiO ₂	60	20	0.48	12	97	91	82
	60	45	0.31	11	97	93	78
	400, H ₂	45	0.45	6	97	89	81
3Pd/SiO ₂	400, H ₂	20	0.16	30	92	90	72

Обозначения: $T_{\text{пр}}$ — температура термообработки катализатора; $T_{\text{р}}$ — температура реакции; r_0 (ФА) — начальная скорость расходования ФА (моль/(моль Pd с)); t — время достижения полной конверсии фенилацетилена; S^{15} , S^{90} и S^{99} — селективность по стиролу при конверсии ФА 15, 90 и 99%.

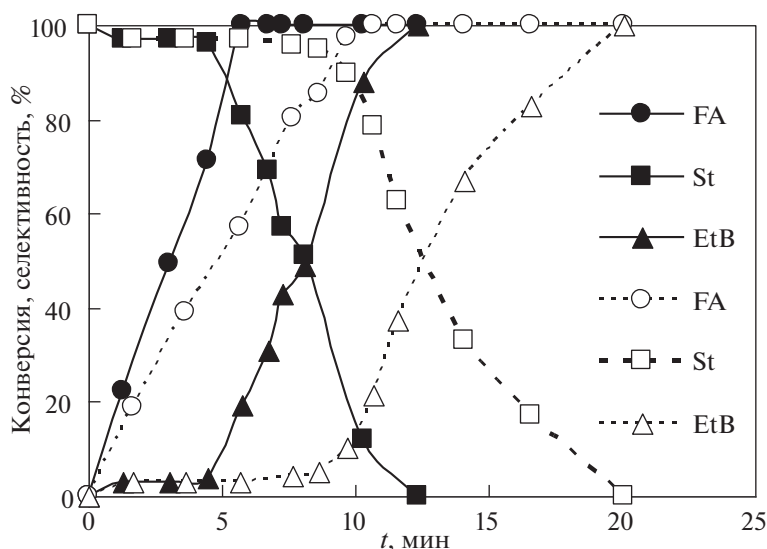


Рис. 3. Зависимости конверсии ФА и селективности по продуктам от времени реакции на исходном (пунктирные линии) и восстановленном при 400°C образцах катализатора 0.03Cr/3Pd/SiO₂. Условия реакции: T = 20°C, ФА: Pd = 290, m_{кТ} = 30 мг.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-20282).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coq B., Figueras F. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 173. P. 117.
2. Komatsu T., Inaba K., Uezono T. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 251. P. 315.
3. Dasgupta A. // Catal. Today 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.048>
4. Marakatti V.S., Peter S.C. // Progress in Solid State Chemistry 2018, <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2018.09.001>
5. Borgna A., Moraweck B., Massardier J. et al. // J. Catal. 1991. V. 128. P. 99.
6. Kirichenko O.A., Kapustin G.I., Nissenbaum V.D. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 118. P. 749.
7. Barbier J. Redox Methods for Preparation of Bimetallic Catalysts. In Preparation of Solid Catalysts / Ed. by G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. WILEY-VCH Verlag GmbH, 1999. P. 526.
8. Kirichenko O.A., Redina E.A., Davshan N.A. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2013. V. 134–135. P. 123.
9. Redina E.A., Greish A.A., Mishin I.V. et al. // Catal. Today. 2015. V. 241. P. 246.
10. Redina E., Greish A., Novikov R. et al. // Appl. Catal. A: General. 2015. V. 491. P. 170.
11. Redina E.A., Kirichenko O.A., Greish A.A. et al. // Catal. Today 2015. V. 246. P. 216.
12. Kustov L.M., Tarasov A.L., Kirichenko O.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 26723.
13. Shesterkina A.A., Kirichenko O.A., Kozlova L.M. et al. // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 228.
14. Shesterkina A.A., Kozlova L.M., Kirichenko O.A. et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2016. V. 65. P. 432.
15. Pinna F., Signoretto M., Strukul G. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 60. № 1. P. 9.
16. Kirichenko O.A., Strekalova A.A., Kapustin G.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. P. 2396.
17. Kirichenko O.A., Strekalova A.A., Kapustin G.I. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. DOI: 10.1007/s10973-019-08786-5.