

УДК 544.473-039.63

МУЛЬТИФАЗНОЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ 1,3,5-ТРИХЛОРБЕНЗОЛА НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ: ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ НОСИТЕЛЯ И МОДИФИКАЦИИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТОЙ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ВОЛЬФРАМА

© 2019 г. Е. В. Голубина¹, Е. С. Локтева^{1, *}, У. Д. Гурбанова², А. Н. Харланов¹, Т. Б. Егорова¹, И. А. Липатова³, М. С. Власкин³, Е. И. Школьников³

¹ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы 1 стр. 3, Москва, 119991 Россия

²Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку, Химический факультет, Бинагадинский р., пос. Ходжасан, ул. Университетская, 1, Баку, AZ 1144 Азербайджан

³ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

*E-mail: e.lokteva@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.12.2018 г.

После доработки 11.01.2019 г.

Принята к публикации 15.01.2019 г.

Приготовлены каталитические системы 2 мас. % Pd/Al₂O₃ с использованием в качестве носителей бемита (НП) и двух типов Al₂O₃, полученного прокаливанием бемита при 600°C (П) и производенного фирмой “Engelhard” (Е). Для синтеза образцов 2 мас. % Pd/ГПС-Al₂O₃ эти носители модифицировали пропиткой гетерополисиодинением (ГПС) (20 мас. % H₈[Si(W₂O₇)₆] · 6H₂O). Изучено влияние структуры Al₂O₃ и его модификации ГПС на физико-химические свойства, активность, селективность и стабильность катализаторов в реакции мультифазного гидродехлорирования (ГДХ) 1,3,5-трихлорбензола (ТХБ). Все катализаторы проявили активность в вышеуказанной реакции с образованием преимущественно бензола, но подвергались дезактивации в реакционной среде. Модификация ГПС приводила к повышению стабильности и была особенно эффективна для катализатора на носителе Al₂O₃(Е). Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлены морфологические различия носителей. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) все катализаторы содержали Pd в виде частиц размером менее 20 нм, причем размер частиц и ширина распределения по размерам увеличивались в ряду Pd/Al₂O₃(НП) < Pd/Al₂O₃(П) < Pd/Al₂O₃(Е). Модифицирование ГПС способствовало снижению размера частиц Pd. Методом термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ-H₂) показано, что в состав всех катализаторов входил гидрид палладия наряду с более прочно связанными с поверхностью формами металла, которые восстанавливаются при повышенных температурах, причем их количество снижается после модификации ГПС и возрастает после каталитических испытаний. По данным инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИК-ДО) нанесение ГПС приводит к изменению типа льюисовских кислотных центров на поверхности Al₂O₃ и электронного состояния палладия. Согласно результатам ИК-спектроскопического исследования адсорбированного СО доминирующей формой на поверхности немодифицированных катализаторов является Pd⁰ в виде относительно крупных частиц. В составе модифицированных ГПС катализаторов присутствуют одиночные катионы Pd⁺ и Pd²⁺, а доля Pd⁰ существенно меньше. Особенности льюисовской кислотности поверхности катализаторов определяют возможность адсорбции и активации ТХБ на носителе и поступления водорода от Pd⁰ по механизму спилловера. Повышение стабильности катализаторов в результате модификации носителя ГПС можно объяснить появлением новых активных центров при взаимодействии палладия с ГПС или продуктами его термического разложения.

Ключевые слова: палладий, гетерополикислота, оксид алюминия, катализатор, гидродехлорирование, 1,3,5-трихлорбензол

DOI: 10.1134/S0453881119030067

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенно-каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) представляет собой эффективный

способ переработки хлорированных органических отходов, лишенный опасности выброса диоксиновых соединений. При утилизации значительных количеств отходов ГДХ позволяет выде-

лить и повторно использовать нехлорированную часть молекулы, например, бензол из хлорбензолов [1, 2]. Доказана эффективность ГДХ при детоксификации полихлорированных ароматических соединений [1, 3], включая полихлорированные дибензо-*para*-диоксаны/фураны (диоксины) [4, 5], очистке воды от хлорфенолов [6, 7], лекарственных препаратов [8–11], хлорэтанола и хлорэтиленов [12–14]. Наиболее эффективными и стабильными оказались палладийсодержащие катализаторы [1, 15, 16], хотя часто применяют также благородные металлы – никель [17], железо [18], кобальт [19] и др., отдельно или в составе биметаллических систем с благородными компонентами [14, 20, 21]. Адсорбция и активация хлорированных органических соединений может происходить как на частицах металла, так и на поверхности носителя, причем второй путь становится основным в том случае, когда поверхность носителя содержит льюисовские кислотные центры [16]. В этом варианте водород, который активируется на частицах активного металла посредством гомо- или гетеролитической диссоциации, поступает к адсорбированной на носителе молекуле по механизму спилловера [16]. Выделяющиеся при ГДХ частицы хлора и хлорид-ионы способны вызывать дезактивацию катализаторов [16], в первую очередь, за счет хлорирования активного металла. Один из подходов, позволяющий ограничить такую дезактивацию, связан с введением модифицирующих добавок, например, второго металла, который снижает степень хлорирования активного компонента [21]. Другой перспективный подход состоит в модификации свойств носителя. Активность, селективность и стабильность каталитических систем можно менять за счет регулирования природы, текстуры, кристаллической структуры носителей [15, 22].

В настоящей работе с целью изменения кислотных свойств поверхности и предотвращения сильного взаимодействия палладия с носителем – оксидом алюминия – проводили его модификацию введением гетерополисиоидов (ГПС) кремния и вольфрама. Ранее мы показали [23], что модификация носителя добавлением гетерополисиоидов молибдена и вольфрама позволяет улучшить каталитическое действие никелевых и палладий-никелевых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, в реакции гидрохлорирования хлорбензола за счет изменения дисперсности металла и степени его взаимодействия с носителем. Однако причины изменений, происходящих при модифицировании гетерополисиоидными нанесенными металлсодержащими катализаторов, изучены недостаточно.

В представленной работе исследовано влияние структуры оксида алюминия и его модификации гетерополисиоидом $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

на физико-химические свойства, а также активность, селективность и стабильность катализаторов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции ГДХ 1,3,5-трихлорбензола в мультифазных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление и модифицирование носителей

В работе использовали три типа носителя на основе оксида алюминия: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ обозначен $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ производства “Engelhard” (США; удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) – 185 м²/г; 2) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{HP})$ – бемит, синтезированный гидролизом изопропилата алюминия под действием изопропилового спирта с последующей сушкой; 3) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный прокаливанием образца $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{HP})$ при 600°C.

Модифицирование носителей гетерополиоксидом $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., “Диа-М”, Россия) проводили методом пропитки. Навеску носителя сушили (1 ч, 110°C), затем смачивали дистиллированной водой; к суспензии носителя при постоянном перемешивании добавляли по каплям рассчитанное количество раствора гетерополиоксидной кислоты (с целью нанесения 20 мас. % ГПС на Al_2O_3), перемешивали еще 10 мин и упаривали на водяной бане. Сушили на воздухе 12 ч, затем 1 ч при 110°C и прокаливали в статической атмосфере на воздухе 1 ч при 200°C и еще 3 ч при 400°C. Таким образом были получены три модифицированных носителя, обозначенные как ГПС- $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$, ГПС- $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{HP})$, ГПС- $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$.

Приготовление катализаторов

Палладий (2 мас. %) наносили на Al_2O_3 методом пропитки. Навеску сухого носителя смачивали дистиллированной водой и перемешивали 10 мин на магнитной мешалке. Рассчитанное количество раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (содержание палладия – 10 мас. %, азотной кислоты – 10 мас. %, чистота по другим металлам – 99.999% (“Aldrich”, США)) немного разбавляли дистиллированной водой и прикапывали к суспензии носителя при перемешивании в течение 10 мин. Перемешивание полученной суспензии продолжали еще 10 мин, а затем упаривали на водяной бане, сушили на воздухе 12 ч при комнатной температуре и 1 ч при 110°C и прокаливали в статической атмосфере на воздухе (быстрый нагрев до 200°C, выдерживание 1 ч, далее нагрев до 400°C, прокаливание 3 ч). $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ восстанавливали в кварцевом реакторе в токе водорода (скорость потока H_2 – 10 мл/мин) при 500°C в течение 3 ч. После

охлаждения катализатора до 50°C реактор 30 мин продували азотом, содержащим следы кислорода, с целью поверхностного окисления частиц палладия и предотвращения их дальнейшего окисления при хранении на воздухе.

*Исследование катализаторов
физико-химическими методами*

Изотермы адсорбции–десорбции азота регистрировали при 77 К с использованием автоматизированного сорбтометра Autosorb-1 (“Quantachrome”, США). Удельную площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$), объем ($V_{\text{пор}}$) и средний диаметр пор ($d_{\text{пор}}$) образцов рассчитывали методами БЭТ и ВН по изотермам адсорбции–десорбции азота при 77 К с помощью программного обеспечения прибора.

Электронные микрофотографии поверхности образцов получали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390 (“JEOL Ltd”, Япония), оснащенный приставкой для локального энергодисперсионного анализа (ЭДА); снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) – на приборе JEM 2100F-UHR (“JEOL Ltd”, Япония) с приставкой для локального энергодисперсионного анализа (ЭДА) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ- H_2) проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (ООО “Унисит”, Россия), пропуская через кварцевый реактор, содержащий 50 мг невосстановленного предшественника катализатора, смесь 5% H_2/Ar (30 мл/мин) при нагревании от 30 до 800°C со скоростью 10°C/мин. Перед анализом образец выдерживали при 300°C в течение 30 мин в потоке аргона и охлаждали до 30°C. Изменение состава газовой смеси во время анализа фиксировали с помощью детектора по теплопроводности. С целью количественного анализа данных о поглощении/выделении водорода сигнал детектора предварительно калибровали в ходе ТПВ- H_2 стандартного образца NiO.

Инфракрасные спектры диффузного отражения (ИКДО) регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (“Bruker”, Германия). Порошок исследуемого образца помещали в кварцевую ампулу с окошком из CaF_2 и прокаливали при температуре 550°C (1 ч на воздухе и 2.5 ч под вакуумом не хуже 5×10^{-5} Торр). Газообразный СО очищали перепусканием через ловушку с жидким азотом и длительным выдерживанием над прокаленным цеолитом. Дифференциальные спектры адсорбированного СО получали вычита-

нием фонового спектра из экспериментального спектра образца, содержащего адсорбированный СО, с последующей коррекцией базовой линии в программе OPUS 6.0 (“Bruker”).

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на порошковом дифрактометре STOE STADI-P (“STOE & Cie GmbH”, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в диапазоне углов 2θ от 10° до 85°.

*Мультифазное гидродехлорирование
1,3,5-трихлорбензола*

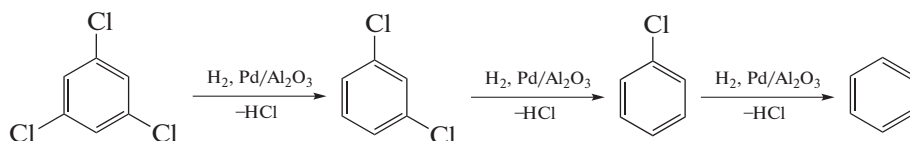
Мультифазное ГДХ 1,3,5-трихлорбензола (ТХБ) проводили при 50°C и атмосферном давлении в трехгорлой колбе, оснащенной термостатированной “рубашкой”, магнитной мешалкой, обратным холодильником и системой подачи водорода. В реактор, нагретый до температуры опыта (50°C), помещали 100 мг катализатора и восстанавливали оксидную пленку на поверхности частиц палладия в токе водорода (5 мл/мин) в течение 1 ч. Далее загружали 3 мл изооктана, 2 мл 0.13 М раствора Аликват-336 в изооктане, перемешивали 5 мин, приливали 6 мл 20% водного раствора КОН и раствор 63.6 мг (3.5×10^{-4} моль) ТХБ в 5 мл изооктана. Момент загрузки раствора ТХБ в реактор считали временем начала реакции. Реакцию осуществляли при постоянном перемешивании и постоянной подаче водорода со скоростью 5 мл/мин (2.24×10^{-4} моль/мин).

Для анализа реакционной смеси перемешивание останавливали и после расслоения отбирали пробу из органической фазы. Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Agilent 6890N (“Agilent”, США, капиллярная колонка DB-WAX, 30 м, диаметр 0.25 мм, пламенно-ионизационный детектор).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Каталитическая активность и влияние
реакционной среды на катализатор*

Полученные в работе катализаторы испытывали в гидродехлорировании 1,3,5-трихлорбензола (ТХБ) в мультифазной системе [24] в реакторе периодического действия при температуре 50°C. Принято считать, что реакции ГДХ полихлорированных органических соединений и, в частности, ТХБ, протекают последовательно в соответствии со схемой:



На рис. 1а и 1б приведены кинетические кривые, описывающие зависимости концентраций исходного ТХБ и продуктов реакции ГДХ от времени ее проведения в присутствии немодифицированных (рис. 1а) и модифицированных (рис. 1б) катализаторов на носителях $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{НП})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Е})$. Видно, что во всех случаях основным продуктом является бензол. Он наряду с 1,3-дихлорбензолом (ДХБ) обнаруживается уже в первых пробах, взятых через 5 мин после начала реакции. При использовании немодифицированных катализаторов хлорбензол (ХБ) найден в незначительных количествах, а на катализаторах, модифицированных ГПС, его было несколько больше (~1% на $\text{Pd}/\text{ГПС}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$, ~2% на $\text{Pd}/\text{ГПС}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Е})$). Концентрации обоих интермедиатов не проходят через максимумы, а остаются приблизительно постоянными на протяжении всего времени проведения реакции. Содержание ДХБ в реакционной смеси на образце $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ составляет примерно 12%, на катализаторе $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Е})$ – чуть менее 10%. Оно немного выше в начальный период реакции в присутствии модифицированных систем (~15%), а далее заметно снижается – до 10% на образце $\text{Pd}/\text{ГПС}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ и до 5% на $\text{Pd}/\text{ГПС}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Е})$

Среди трех исследованных немодифицированных катализаторов выделяется $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{НП})$: в случае его применения содержание ДХБ и ХБ примерно такое же, как для $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Е})$, а содержание бензола более низкое, что коррелирует с невысокой конверсией ХБ. Модифицированный $\text{Pd}/\text{ГПС}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{НП})$, хотя и увеличивает конверсию по сравнению с $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{НП})$, все равно менее активен по сравнению с немодифицированными $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Е})$.

Наблюдаемый вид кинетических кривых может быть обусловлен двумя основными причинами: 1) реализацией в системе принципа квазистационарности, когда промежуточные продукты быстро подвергаются дальнейшей трансформации и, следовательно, не накапливаются в реакционной смеси; 2) сильной адсорбцией промежуточных соединений, когда они практически не десорбируются с поверхности катализатора до тех пор, пока не произойдет образование бензола. Учитывая, что Al_2O_3 является хорошим адсорбен-

том, более вероятно, что реализуется второй вариант. Таким образом, можно полагать, что происходит сильная адсорбция ТХБ на поверхности обоих типов катализаторов, как немодифицированных, так и включающих ГПС; превращение ТХБ до бензола протекает, в основном, без десорбции интермедиатов. В пользу этого свидетельствует тот факт, что содержание промежуточных соединений в реакционной смеси практически одинаково для катализаторов на различных видах Al_2O_3 .

На рис. 1в приведены кривые зависимости конверсии ТХБ в реакционной смеси от времени для всех образцов. Каждая кинетическая кривая имеет два характерных участка. В начальный период (первые 10 мин опыта) скорость реакции на всех катализаторах высокая, далее под действием реакционной среды она заметно снижается, по видимому, в результате дезактивации части активных центров катализатора. Длительность первого периода примерно одинакова для всех немодифицированных катализаторов (рис. 1в), что косвенно может указывать на сходную природу их дезактивации. Экспериментальные точки второго участка кинетической кривой хорошо описываются линейной зависимостью ($R^2 > 0.9$, где R – коэффициент корреляции), т.е. порядок реакции на этом отрезке близок к нулевому, что весьма вероятно в случае, когда все активные центры поверхности заполнены реагентом. Вследствие полного насыщения поверхности скорость реакции не зависит от концентрации реагента. Тогда вполне логичной представляется наблюдаемая постоянная концентрация интермедиатов в реакционной смеси: активные центры практически не освобождаются вплоть до образования конечного продукта – бензола.

Чтобы сравнить активность на начальном и втором участке на кинетических кривых, мы рассчитали каталитическую активность (ТОФ) (turn-over frequency) на обоих участках по формуле:

$$\text{TOF} = \frac{\Delta C_{\text{ТХБ}}}{\Delta t n},$$

где $\Delta C_{\text{ТХБ}}$ – изменение концентрации ТХБ в реакционной смеси за время Δt , n – содержание Pd в навеске катализатора в реакторе (2.8×10^{-5} моль). Полученные результаты приведены в табл. 1.

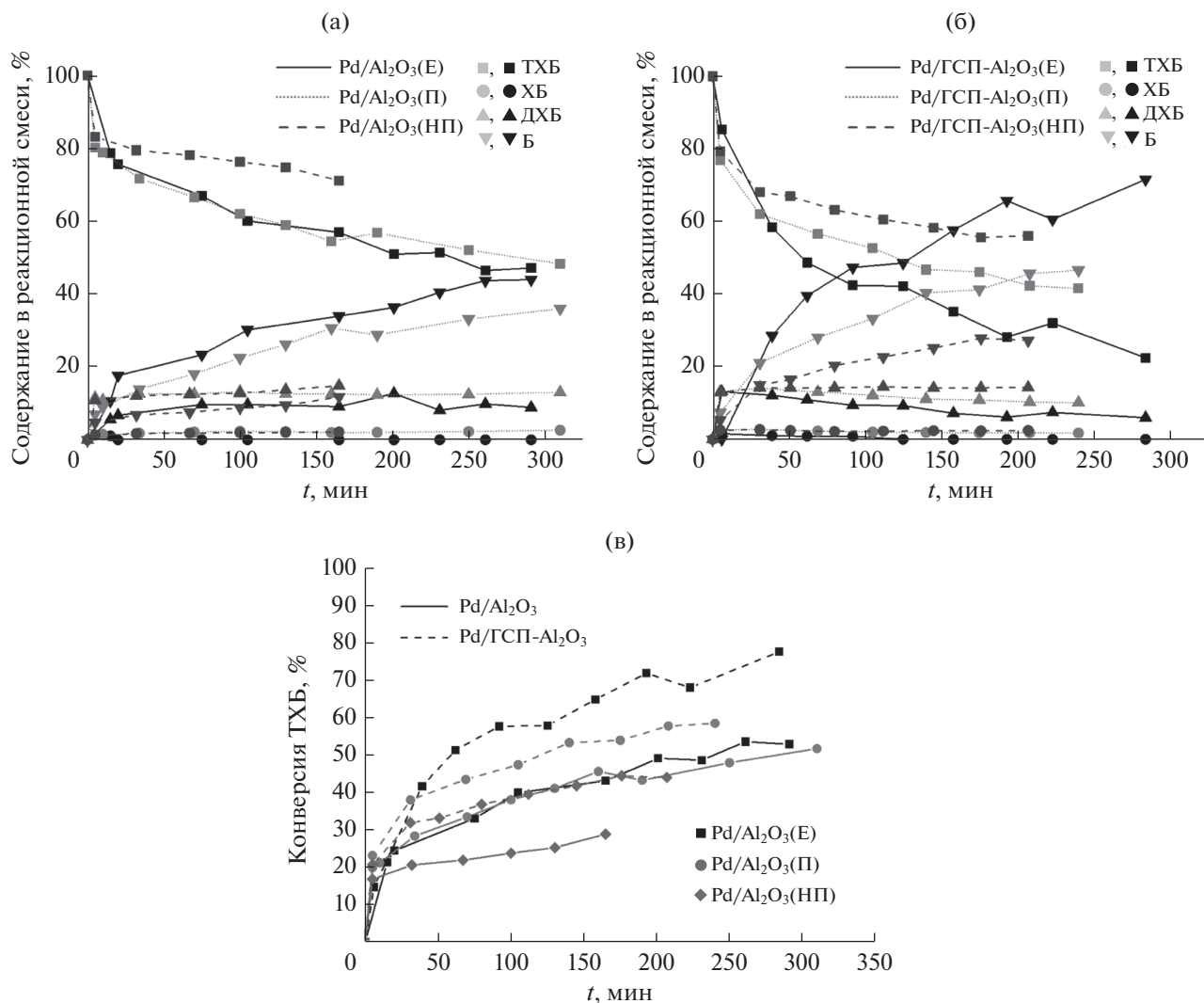


Рис. 1. Кинетические кривые реакции гидродехлорирования 1,3,5-ТХБ в присутствии немодифицированных (а) и модифицированных ГПС (б) образцов катализаторов и зависимость конверсии 1,3,5-трихлорбензола от времени реакции (в).

Видно, что начальная активность Pd/Al₂O₃(E) несколько меньше по сравнению с Pd/Al₂O₃(Π) и Pd/Al₂O₃(НП), что связано с задержкой при взятии первой пробы для анализа. На втором участке кинетических кривых активность катализаторов резко падает и становится сравнимой для всех трех систем, хотя дезактивирующее действие реакционной среды наиболее сильно сказывается на катализаторе Pd/Al₂O₃(НП) — его активность уменьшается с 25.6 до 0.3 ч⁻¹. Последнее значение примерно в два раза ниже, чем для двух других немодифицированных образцов на соответствующих участках кинетических кривых.

Модификация ГПС вызывает три эффекта (рис. 1в): возрастание начальной активности катализаторов на всех носителях, существенное увеличение (до 100 мин) продолжительности на-

чального периода и незначительное повышение активности на втором участке кинетических кривых, особенно заметное для Pd/ГПС-Al₂O₃(НП).

Pd/ГПС-Al₂O₃(E) устойчивее в реакционной среде по сравнению с Pd/Al₂O₃(E), что видно по несколько более высокой активности на втором участке кинетических кривых. Активность модифицированного и немодифицированного катализаторов на носителе Al₂O₃(Π) на втором участке кинетических кривых одинаковая, а различие в конверсии за сравнимые промежутки времени реакции обусловлено высокой активностью Pd/ГПС-Al₂O₃(Π) в начальный период реакции.

Таким образом, по эффективности в ГДХ 1,3,5-трихлорбензола катализаторы можно расположить в следующий ряд: Pd/ГПС-Al₂O₃(E) > Pd/ГПС-Al₂O₃(Π) > Pd/ГПС-Al₂O₃(НП) ≈

Таблица 1. Обозначения и свойства катализаторов. Величины каталитической активности приведены для 1-го (начального) и 2-го участков кинетической кривой

Образец	Тип Al ₂ O ₃	Содержание ГПС, мас. %	S _{уд} , м ² /г	d _{пор} , нм	t ₅₀ ^а , мин	t ₃₀ ^б , мин	ТОF, ч ⁻¹	
							1-й участок	2-й участок
Pd/Al ₂ O ₃ (Е)	Engelhard	—*	173 ± 17	4.1	180	0	11 ^в	0.6
Pd/Al ₂ O ₃ (П)	Прокален при 600°C	—*	263 ± 26	5.5	250	4	30	0.7
Pd/Al ₂ O ₃ (НП)	Не прокален	—*	220 ± 22	—**	—***	65	25.6	0.3
Pd/ГПС-Al ₂ O ₃ (Е)	Engelhard	20	177 ± 18	4.1	62	5	18.2	0.9
Pd/ГПС-Al ₂ O ₃ (П)	Прокален при 600°C	20	241 ± 24	6.7	105	8	34.6	0.7
Pd/ГПС-Al ₂ O ₃ (НП)	Не прокален	20	215 ± 21	—**	176	1	31	0.6

Примечание. Содержание Pd во всех катализаторах составляет 2 мас. %.

^а Время полупревращения ТХБ.

^б Время, за которое превращение ТХБ составило 30%.

^в Значение может быть занижено в связи с тем, что первый анализ проведен через 15 мин после начала реакции, а не через 5 мин, как в случае Pd/Al₂O₃(П).

* В образцах отсутствует указанный компонент.

** Диаметр пор для образцов не определяли.

*** На указанном образце 50%-ная конверсия ТХБ не достигалась.

≈ Pd/Al₂O₃(Е) ≈ Pd/Al₂O₃(П) > Pd/Al₂O₃(НП). Все изученные катализаторы теряют активность под действием реакционной среды, хотя для модифицированных образцов дезактивация происходит заметно медленнее, а наиболее устойчив к ней катализатор на носителе ГПС-Al₂O₃(Е).

В связи с относительно низкой эффективностью образца Pd/Al₂O₃(НП) и учитывая, что при высокотемпературных обработках в ходе нанесения ГПС бемит должен превращаться в оксид алюминия, что делает такой носитель аналогом Al₂O₃(П), физико-химические свойства катализаторов, приготовленных с использованием Al₂O₃(НП), изучали менее подробно по сравнению с другими образцами.

Исследование текстуры и морфологии поверхности образцов

Текстуру и морфологию поверхности образцов исследовали методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и СЭМ-ЭДА. Значения площади удельной поверхности представлены в табл. 1. Видно, что S_{БЭТ} и d_{пор} катализатора Pd/Al₂O₃(П) заметно выше, чем в случае Pd/Al₂O₃(Е), а величины для Pd/Al₂O₃(НП) имеют промежуточное значение. Нанесение ГПС не приводит к существенному изменению S_{БЭТ}. Анализ кривых распределения пор по размерам показал, что введение ГПС снижает количество малых пор: так, доля пор размером менее 4 нм заметно

падает в катализаторе Pd/ГПС-Al₂O₃(Е), а в образце Pd/ГПС-Al₂O₃(П) они исчезают. Средний размер пор после модификации не изменяется в случае Al₂O₃(Е), а для Al₂O₃(П) немного повышается от 5.5 до 6.7 нм. Таким образом, при модифицировании обоих типов оксида алюминия (Е и П) устья малых пор закрываются частицами модификатора.

Сравнение микрофотографий, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2), показывает, что все немодифицированные образцы включают окристаллизованные частицы неправильной формы со сглаженными ребрами и с широким распределением по размерам. Средний размер частиц Pd/Al₂O₃(Е) составляет 25 мкм. Для Pd/Al₂O₃(Е) и Pd/Al₂O₃(П) характерно присутствие очень малых частиц на поверхности более крупных, причем такой мелкой фазы больше в Pd/Al₂O₃(Е), а в образце Pd/Al₂O₃(НП) она практически отсутствует. Этот катализатор, в отличие от двух других, образован более крупными (в среднем 80 мкм) и лучше окристаллизованными частицами, а распределение Pd по поверхности, по данным ЭДА, в нем менее однородное, чем в других образцах.

Модифицирование ГПС приводит к значительным изменениям морфологии частиц: они приобретают более округлую форму и рыхлую поверхность. По-видимому, это объясняется присутствием на поверхности Al₂O₃ модифицирую-

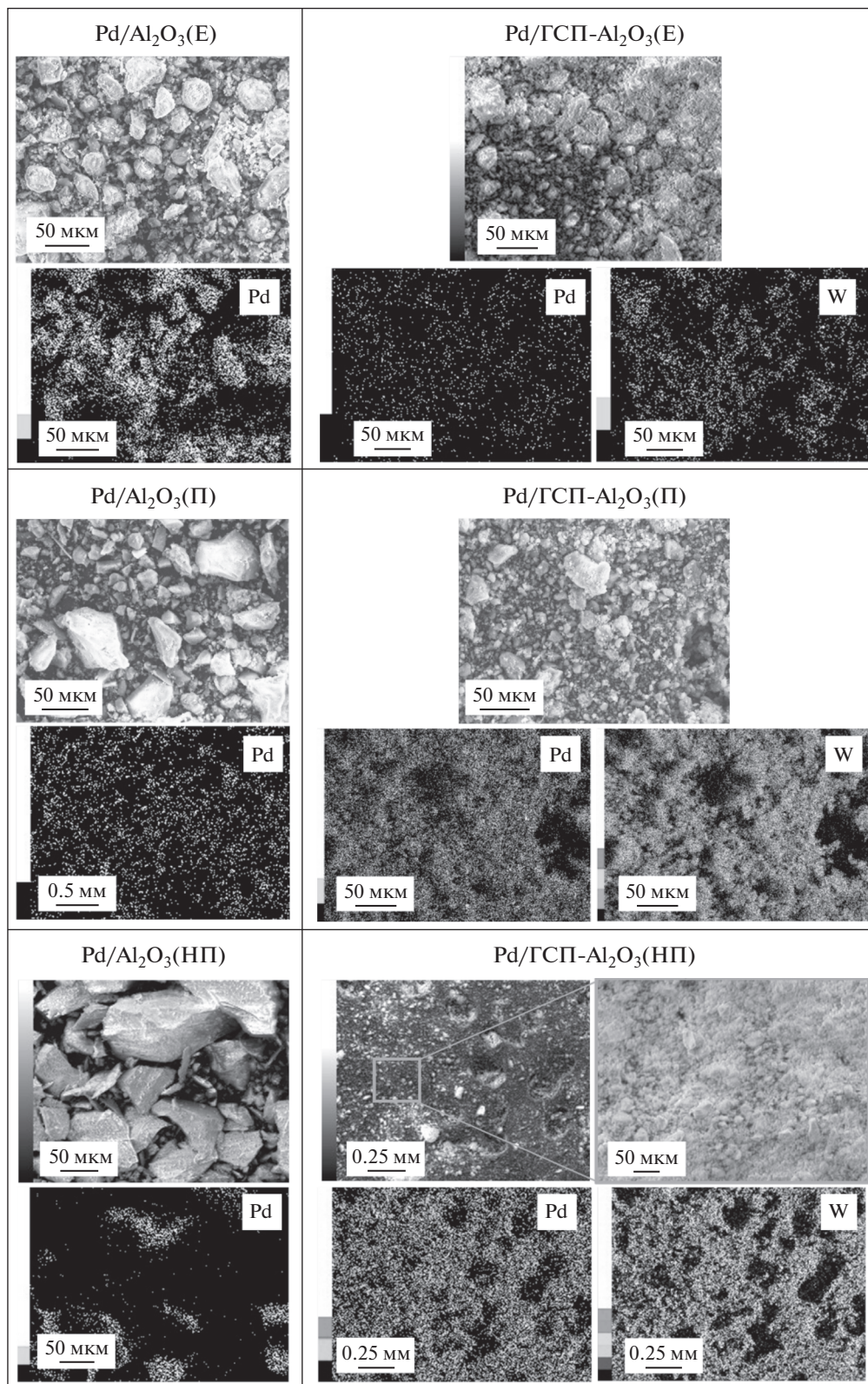


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ образцов и карты распределения элементов.

шего ГПС или продуктов его разложения в ходе термической обработки.

Анализ карт распределения элементов, полученных методом СЭМ-ЭДА (рис. 2), свидетельствует, что и палладий, и ГПС равномерно распределяются по поверхности Al_2O_3 : на картах отсутствуют места концентрации W или Si, или области, не содержащие этих элементов. Поскольку в ходе приготовления модифицированных образцов сначала наносили ГПС, а затем соль палладия, разумно полагать, что частицы палладия находятся преимущественно на поверхности ГПС. Следовательно, в модифицированных ГПС образцах взаимодействие палладия с Al_2O_3 должно быть существенно слабее, чем в немодифицированных аналогах.

Исследование методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии

На дифрактограммах всех образцов имеются сильно уширенные пики, что говорит о низком размере ОКР. По данным РФА в состав $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{НП})$ и $\text{Pd}/\text{ГПС}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{НП})$ входит кристаллический $\text{AlO}(\text{OH})$ (карта PDF № 21-1307), его содержание в $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{НП})$ составляет 36 об. %. В образцах, полученных на основе $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Е})$, присутствует кристаллический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (карта PDF № 10-425). Его доля в составе $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ равна 67 об. %. Остальная часть материала находится в рентгеноаморфном состоянии. Кристаллическая структура Al_2O_3 типов (П) и (Е) существенно не различается, примерно совпадает и размер ОКР, рассчитанный по формуле Шеррера–Селякова из данных РФА (около 5 нм). Модификация ГПС приводит к снижению кристалличности и размера ОКР (4.3–4.5 нм для $\text{Pd}/\text{ГПС}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ и $\text{Pd}/\text{ГПС}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Е})$, 3 нм для $\text{Pd}/\text{ГПС}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{НП})$). Ни в одном из образцов не найдено признаков присутствия кристаллических фаз, включающих палладий (Pd , PdO , PdH_x), по-видимому, вследствие малого размера таких частиц. По той же причине в катализаторах, содержащих ГПС, не обнаружены кристаллические фазы, в состав которых входит W или Si. В специально приготовленном образце ГПС, прокаленном при 450°C, найдены кристаллические фазы оксидов кремния, что свидетельствует о по меньшей мере частичном разложении ГПС, но кристаллические фазы на основе вольфрама (исходная гетерополикислота, WO_3 , HWO_4) не идентифицированы, вероятно, по причине их рентгеноаморфности.

На рис. 3 представлены данные ПЭМ для $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{НП})$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Е})$. Видно, что морфология частиц носителей П, НП и Е существенно различается. В образце $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ (рис. 3д) содержатся хорошо окристаллизованные

образования сферической и столбчатой формы, столбики имеют длину до 50 нм и толщину до 5 нм, что характерно для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного прокаливанием при 500–700°C бемита после осаждения из изопропоксида алюминия [25]. На снимке $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{НП})$ (рис. 3и) также заметны столбчатые структуры, хотя их меньше и они в среднем короче. В образце $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Е})$ (рис. 3а) форма частиц оксида алюминия округлая или близка к таковой. Более высокая кристалличность $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ по сравнению с $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{НП})$ (67 и 36% соответственно) подтверждена методом РФА.

На рис. 3 приведены также микрофотографии ПЭМ высокого разрешения, снимки, полученные в режиме темного поля, карты распределения палладия в образце и диаграммы распределения его частиц по размерам.

В режиме темного поля хорошо заметны светлые частицы палладия. Его присутствие также подтверждено методом локального ЭДА в ходе исследования ПЭМ. Во всех образцах частицы Pd имеют нанометровые размеры, причем ни в одном из них не найдено частиц размером >20 нм. Минимальный размер и самое узкое распределение частиц Pd по размеру характерны для $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{НП})$ (рис. 3м): >50% частиц имеет диаметр 4 нм. Образец $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ содержит более крупные частицы, преимущественно в интервале от 4 до 8 нм. В катализаторе $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Е})$ распределение частиц Pd по размерам еще шире; основная их доля имеет диаметр от 4 до 11 нм, но встречаются и крупнее. По данным ПЭМ ВР все образцы содержат кристаллические частицы Pd округлой формы с межплоскостными расстояниями 0.226 нм, характерными для Pd (111).

Модификация ГПС приводит к существенно изменению структуры, наблюдаемой методом ПЭМ (рис. 4 и рис. 5): на микроснимках образцов $\text{Pd}/\text{ГПС}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Е})$ и $\text{Pd}/\text{ГПС}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ имеются однородные по размеру (примерно 0.5 нм) небольшие темные области, равномерно расположенные на поверхности Al_2O_3 . Учитывая их обилие, можно предположить, что они относятся к вольфрамсодержащим частицам, поскольку содержание ГПС (20%) значительно выше, чем палладия (2%). Сравнение микрофотографий, полученных в режиме темного поля, и результатов локального элементного анализа в различных областях (см. рис. 4 и рис. 5) показывает, что светлые точки соответствуют частицам палладия, тогда как вольфрам распределен по поверхности Al_2O_3 равномерно, его соединения не образуют крупных частиц. Из рис. 5 хорошо видно, что в области расположения наиболее светлых точек присутствуют одновременно Pd и W, тогда как в менее светлой области наблюдается только вольфрам. Вероятно, палладий при нанесении на мо-

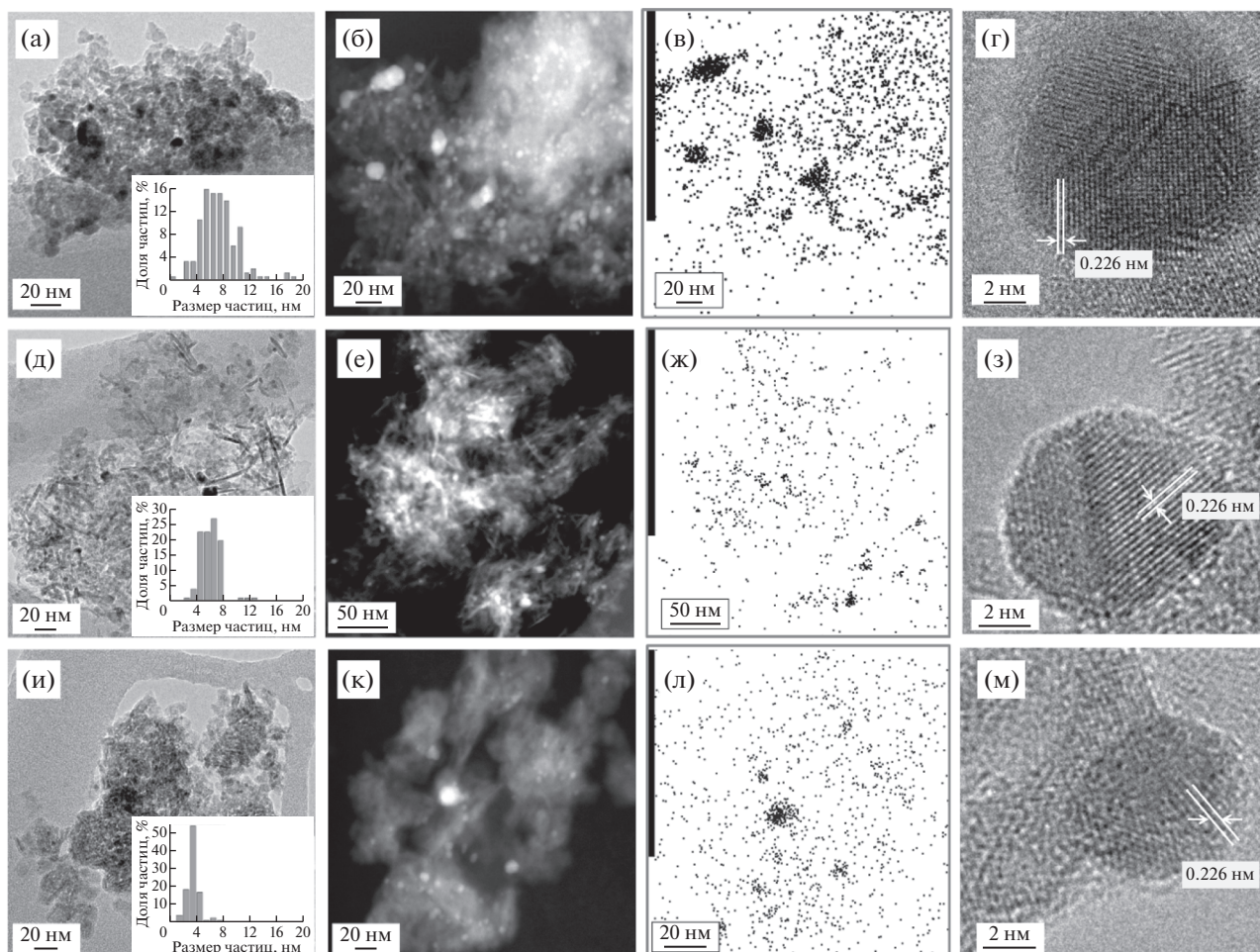


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ образцов в режиме светлого (а, д, и) и темного (б, е, к) поля, распределение частиц по размерам (а, д, и), карты распределения Pd (в, ж, л) и микрофотографии высокого разрешения (г, з, м): Pd/Al₂O₃(Е) (а–г); Pd/Al₂O₃(П) (д–з); Pd/Al₂O₃(НП) (и–м).

дифицированный Al₂O₃ локализуется на участках, покрытых ГПС. Судя по нескольким темнопольным изображениям, размеры частиц палладия составляют от 2 до 8 нм.

Отметим, что малый диаметр частиц ГПС или продуктов его разложения, определенный методом ПЭМ, не позволил провести анализ дисперсности методом РФА.

Исследование катализаторов методом ТПВ-H₂

На рис. 6 приведены профили ТПВ-H₂ прекурсоров приготовленных в работе катализаторов (до восстановления). Для всех образцов наблюдается отрицательный пик с максимумом примерно при 76°C, соответствующий выделению водорода при разложении гидроксида β-PdH_x. Следовательно, уже в ходе предварительной продувки водородом коммуникаций установки ТПВ-H₂ при 30°C происходит восстановление некоторой части палла-

дия из оксида и насыщение частиц Pd⁰ водородом с получением β-PdH_x, который разлагается с выделением водорода в ходе нагревания после запуска анализа. Атомарно-диспергированный палладий [26] и его мелкие частицы не способны образовывать гидрид: согласно Будару [27], растворимость водорода в палладии стремится к нулю при приближении дисперсности частиц к 100%. Появление β-PdH_x при низкотемпературной обработке предшественников катализаторов водородом свидетельствует не только о способности по меньшей мере части палладия в прекурсор катализатора легко восстанавливаться из оксида уже при температуре 30°C, но и фомировании в ходе восстановления достаточно крупных (в нанометровом диапазоне) частиц металла.

Положение максимума пика выделения водорода совпадает для всех образцов, кроме Pd/Al₂O₃(НП), для которого он немного сдвинут в низкотемпературную область, и Pd/ГПС-Al₂O₃(П),

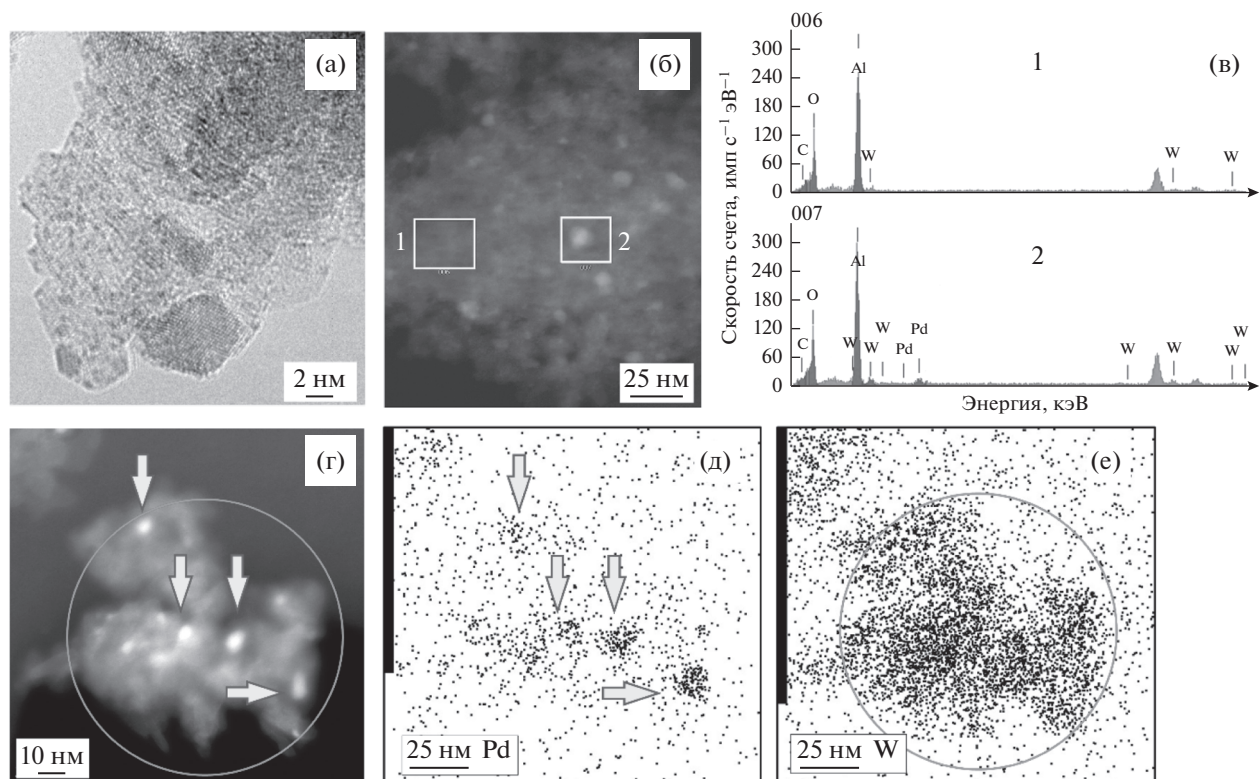


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ ВР образца Pd/ГПС- $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ в режиме светлого поля (а), в режиме темного поля (б, г), результаты ЭДА-анализа (в) и карты распределения Pd и W (д, е).

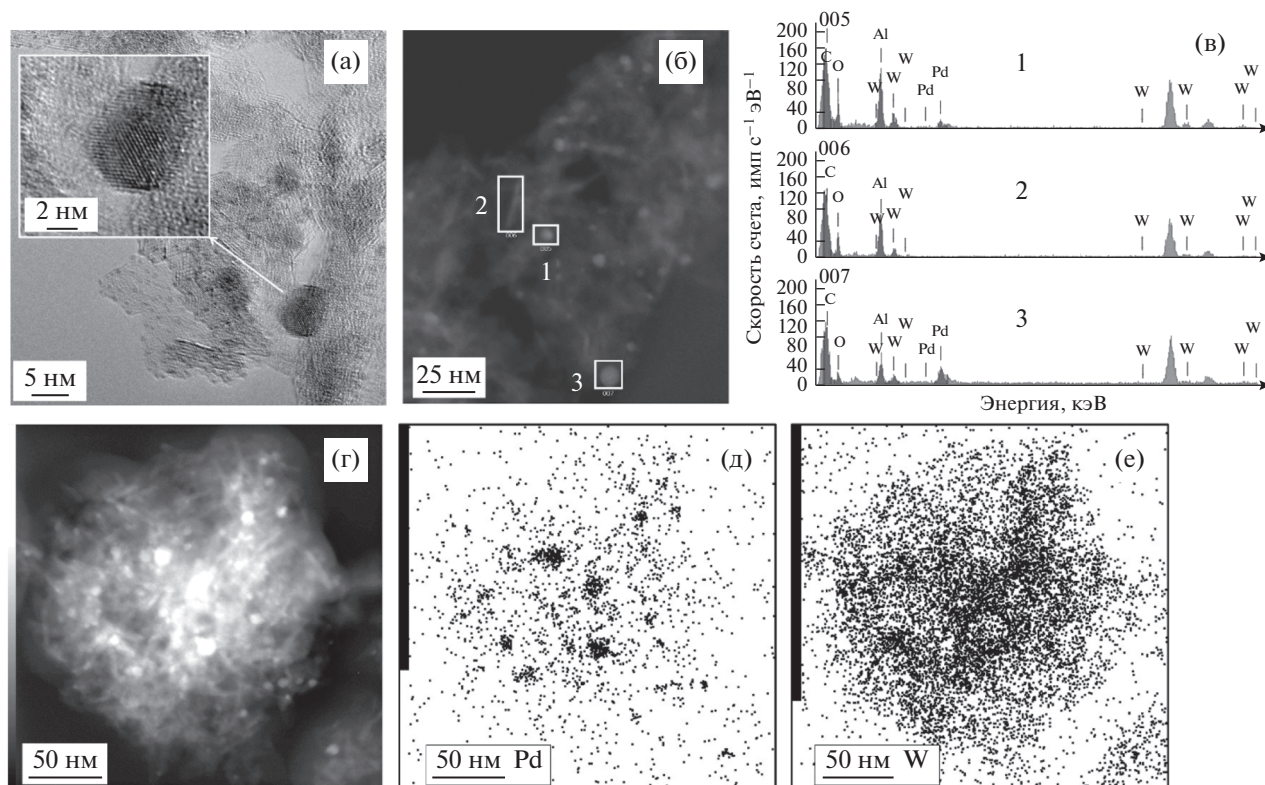


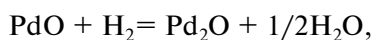
Рис. 5. Микрофотографии ПЭМ ВР образца Pd/ГПС- $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ в режиме светлого поля (а), в режиме темного поля (б, г), результаты ЭДА-анализа (в) и карты распределения Pd и W (д, е).

в профиле ТПВ-Н₂ которого максимум, наоборот, смещен к повышенным температурам. Дрейф в сторону высоких температур может объясняться увеличенным размером частиц PdO [28]. Наблюдаемое различие соответствует данным ПЭМ, свидетельствующим о меньшем размере частиц Pd в Pd/Al₂O₃(НП) по сравнению с Pd/Al₂O₃(П).

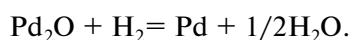
Профили ТПВ-Н₂ всех немодифицированных образцов содержат также широкие пики поглощения водорода с размытыми максимумами при 180, 310, 410 и 530°C, что говорит о присутствии частиц PdO разного размера [28, 29], сильно и слабо связанных с поверхностью [28]. Так, в [29] пики поглощения водорода при $T = 363$ и 355°C относят к восстановлению частиц PdO относительно небольших размеров и гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия. Хотя Al₂O₃, не содержащий палладия, способен восстанавливаться только при $T > 700^\circ\text{C}$, в присутствии каталитически активного металла гидроксильные группы на его поверхности восстанавливаются уже при температурах ниже 400°C [30].

Крупные кристаллиты PdO первыми восстанавливаются до металла, который способен обеспечивать адсорбцию и диссоциацию молекул Н₂. Образовавшиеся атомы или ионы по механизму спилловера перетекают на поверхность Al₂O₃ и более мелких частиц палладия и способствуют их восстановлению при повышенных температурах. Сверхстехиометрическая адсорбция водорода за счет спилловера на носитель также может вызывать поглощение водорода при $T > 300^\circ\text{C}$ [28]. Кроме того, возможно, что присутствие высокотемпературных пиков обусловлено восстановлением атомарно диспергированного палладия.

Пик при 180°C, по-видимому, связан с парциальным восстановлением PdO до Pd₂O [20]:



тогда как вторая стадия восстановления протекает при более высоких температурах и соответствует пику с максимумом при 530°C:



Интенсивность пика при 180°C максимальна для образца Pd/Al₂O₃(НП), ниже в профиле Pd/Al₂O₃(П) и минимальна для Pd/Al₂O₃(Е). Для последнего образца характерна наибольшая площадь пика при 530°C (данные о поглощении водорода приведены в табл. 2). Можно полагать, что в составе прекурсора Pd/Al₂O₃(Е) основная часть PdO сильно связана с носителем.

На основании результатов ТПВ-Н₂ для восстановления палладия выбрали температуру 500°C, так как при ней в изотермическом режиме возможно восстановление палладия практически из всех форм, присутствующих в прекурсорах.

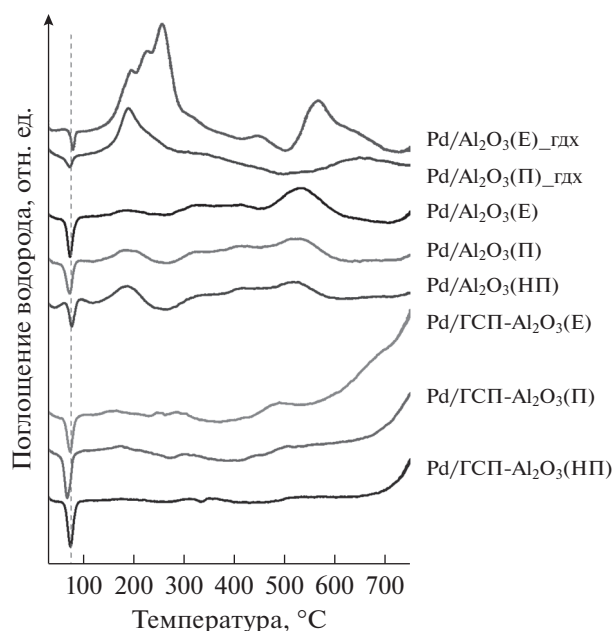


Рис. 6. Профили ТПВ-Н₂ невосстановленных предшественников катализаторов и катализаторов после испытаний в реакции ГДХ (обозначены _гдх).

После модификации ГПС катализаторов на носителях Al₂O₃(П) и Al₂O₃(НП) интенсивность пиков поглощения водорода в температурном интервале 180–530°C заметно снижается (табл. 2), а в профиле катализатора Pd/ГПС-Al₂O₃(Е) — практически не меняется, но все они сдвигаются в сторону меньших температур. Наблюдаемые изменения можно связать с ослаблением взаимодействия PdO с поверхностью Al₂O₃. В результате большая часть PdO восстанавливается при относительно малых температурах. Действительно, площадь низкотемпературного пика выделения водорода, соответствующего разложению гидрида палладия, в профилях образцов Pd/ГПС-Al₂O₃(НП) и Pd/ГПС-Al₂O₃(П) увеличивается (табл. 2), но для Pd/ГПС-Al₂O₃(Е) такого роста не наблюдается. Полученные данные дают основание считать, что пик при $T = 500$ –530°C характеризует восстановление PdO в виде хорошо структурированных относительно крупных частиц и/или частиц, сильно связанных с поверхностью Al₂O₃. Это предположение находит подтверждение в результатах ПЭМ, согласно которым распределение частиц палладия по размерам наиболее широкое для Pd/Al₂O₃(Е), а доля крупных частиц в нем максимальная по сравнению с образцами Pd/Al₂O₃(П) и Pd/Al₂O₃(НП).

Очень сильное падение интенсивности широких пиков в температурном интервале 300–450°C в результате модификации ГПС может объясняться не только снижением степени взаимодей-

Таблица 2. Поглощение водорода на разных участках профилей ТПВ-Н₂

Образец	Поглощение водорода в области температур, мкмоль/г			
	76°C ^a	190°C	290–450°C	530°C
Pd/Al ₂ O ₃ (E)	–18	6	27	63
Pd/Al ₂ O ₃ (П)	–16	26	152	–
Pd/Al ₂ O ₃ (НП)	–10	34	134	–
Pd/ГПС-Al ₂ O ₃ (E)	–17	5	11	15
Pd/ГПС-Al ₂ O ₃ (П)	–23	6	7	8
Pd/ГПС-Al ₂ O ₃ (НП)	–21	0	3	4
Pd/Al ₂ O ₃ (E) после ГДХ	–5	264 ^b	–	128
Pd/Al ₂ O ₃ (П) после ГДХ	–7	106	–	–

Примечание. Содержание Pd в 1 г каждого образца составляет 0.02 г (188 мкмоль).

^a Отрицательные значения соответствуют выделению водорода.

^b Поглощение водорода в интервале температур 145–326°C.

Прочерки означают, что в данных областях пики в профилях ТПВ отсутствуют.

ствия палладия с поверхностью Al₂O₃, но и уменьшением доли доступных для восстановления гидроксильных групп на поверхности Al₂O₃ в результате равномерного (по данным СЭМ и ПЭМ) распределения модификатора на поверхности.

Рост поглощения водорода при температурах выше 650°C вызван началом восстановления ГПС [31]. В случае Pd/ГПС-Al₂O₃(E) этот процесс начинается существенно раньше, при 550°C, по-видимому, из-за менее тесного контакта ГПС с носителем, что связано с особенностями морфологии частиц Al₂O₃(E).

Полученные методом ТПВ-Н₂ данные подтверждают снижение степени взаимодействия палладия с носителем при его модификации ГПС, а также изменение состава гидроксильного покрова на поверхности Al₂O₃, и, соответственно, кислотных свойств поверхности.

Исследование катализаторов методом ИК-спектроскопии диффузного отражения с Фурье-преобразованием адсорбированного СО

На рис. 7 представлены спектры ИК ДО адсорбированного СО для немодифицированных и модифицированных образцов Al₂O₃(E) и Al₂O₃(П). Поглощение в области 2250–2150 см⁻¹ обусловлено комплексами СО с катионами алюминия на поверхности носителя.

В спектре исходных образцов Al₂O₃ присутствует полоса поглощения (**п. п.**) с максимумом 2200 см⁻¹, которая относится к комплексам СО с координационно-ненасыщенными катионами Al³⁺ в тетраэдрической координации на участках поверхности с регулярной структурой – льюисовскими кислотным центрами (**ЛКЦ**) типа L₃ по классификации Мортерры [32–34]. Интенсивность этой п. п. возрастает с повышением давления СО от 5 до 55 Торр, что связано с заполнением свободных ЛКЦ-L₃. Также для обоих типов Al₂O₃ в спектре имеется плечо в области 2216–2219 см⁻¹, которое может соответствовать комплексам с ЛКЦ типа L₂, в которых катионы алюминия находятся вблизи дефектов поверхности [32, 33].

В спектре Al₂O₃(E) также есть п. п. около 2240 см⁻¹, характерная для карбонильных комплексов с ЛКЦ типа L₁ [32, 33]. При низком давлении СО образуются комплексы преимущественно с таким типом ЛКЦ. Указанные центры заполняются уже при небольшом давлении СО, и последующее его повышение до 55 Торр не сказывается на интенсивности этой полосы. При увеличении давления СО постепенно заполняются ЛКЦ-L₃, что хорошо видно по возрастанию интенсивности п. п. в области 2190–2220 см⁻¹.

Вид ИК-спектра в диапазоне 2250–2150 см⁻¹ для модифицированных образцов меняется. После нанесения ГПС п. п. 2235–2240 и 2002–2205 см⁻¹

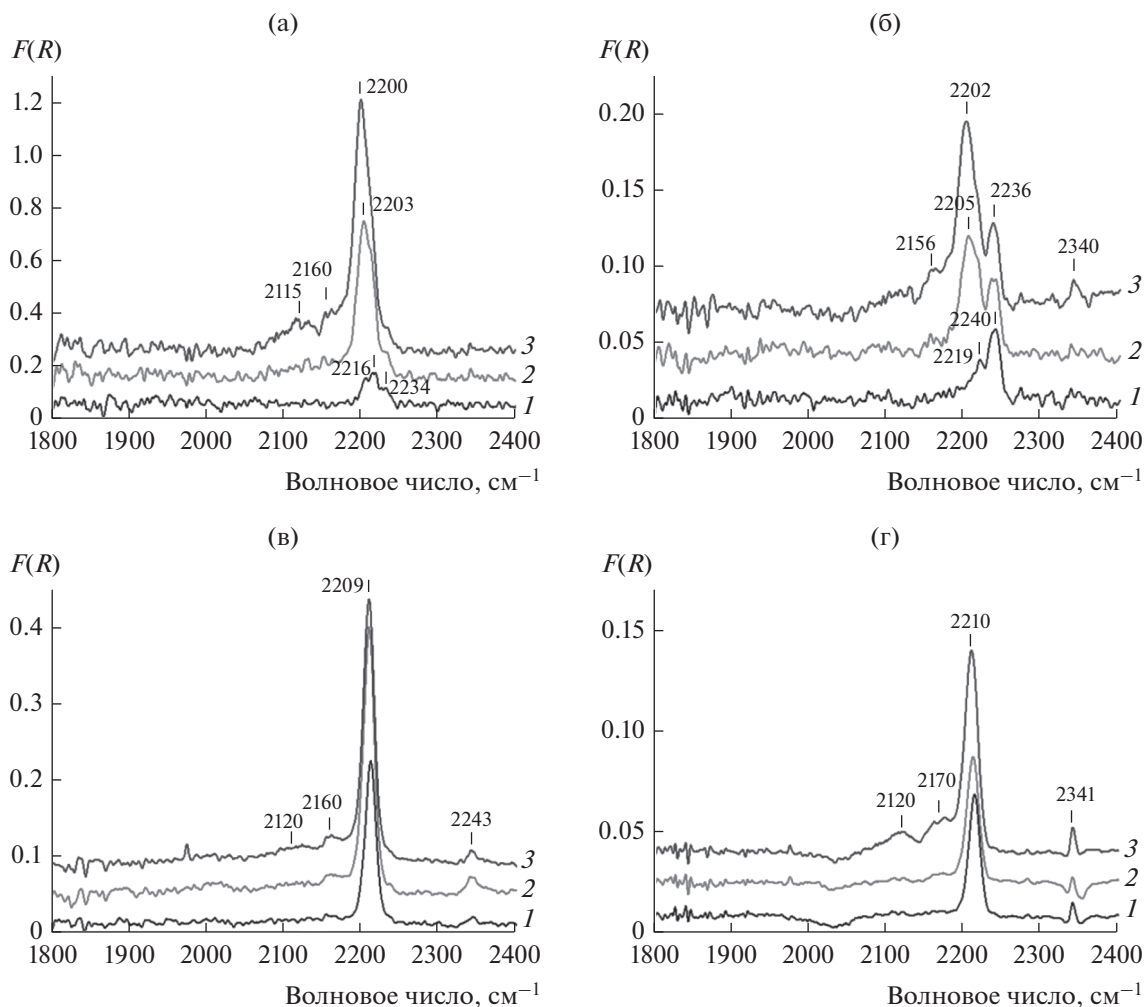


Рис. 7. Спектры ИК ДО СО, адсорбированного на оксидах алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3(\Pi)$ (а) и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ (б) и на модифицированных ГПС оксидах алюминия ГПС- $\text{Al}_2\text{O}_3(\Pi)$ (в) и ГПС- $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ (г). Давление СО: 5 (кривые 1), 20 (кривые 2) и 50 Торр (кривые 3).

исчезают, а интенсивность п. п. 2209–2215 cm^{-1} растет. Вероятно, ГПС блокирует большую часть ЛКЦ регулярной поверхности, заполняя их координационную сферу, что приводит к ослаблению или полному исчезновению ЛКЦ типа L_1 и L_3 . Однако количество ЛКЦ- L_2 , наоборот, повышается. Возможно, модификация ГПС способствует переходу части катионов алюминия в новое координационное состояние, совпадающее по координационному числу с центрами типа L_2 . Под влиянием новой координационной сферы электроакцепторная способность центров увеличивается. Альтернативное объяснение состоит в формировании ЛКЦ новой природы при нанесении ГПС. Об образовании дополнительных ЛКЦ в результате адсорбции оксидов вольфрама на поверхности Al_2O_3 сообщалось в [35–37].

Электронное состояние частиц палладия на поверхности катализаторов исследовали этим же методом по изменению полос поглощения адсорбированного СО (рис. 8). В спектре $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ (рис. 8а) наблюдаются п. п., характерные для адсорбции СО на Pd^0 . Полоса поглощения при 2091–2095 cm^{-1} соответствует линейным комплексам $\text{Pd}^0\text{-CO}$, п. п. при 1990 cm^{-1} с плечом при 1950 cm^{-1} может быть отнесена к мостиковым комплексам СО с двумя расположенными рядом атомами палладия $(\text{Pd}^0)_2\text{-CO}$; поглощение в области 1800–1900 cm^{-1} указывает на вклад мостиковых комплексов СО, координированного тремя атомами палладия $(\text{Pd}^0)_3\text{-CO}$ [38–41].

Интенсивность п. п., отвечающей линейному комплексу, примерно в три раза меньше, чем для мостиковых комплексов. Согласно литературным данным, такое соотношение интенсивно-

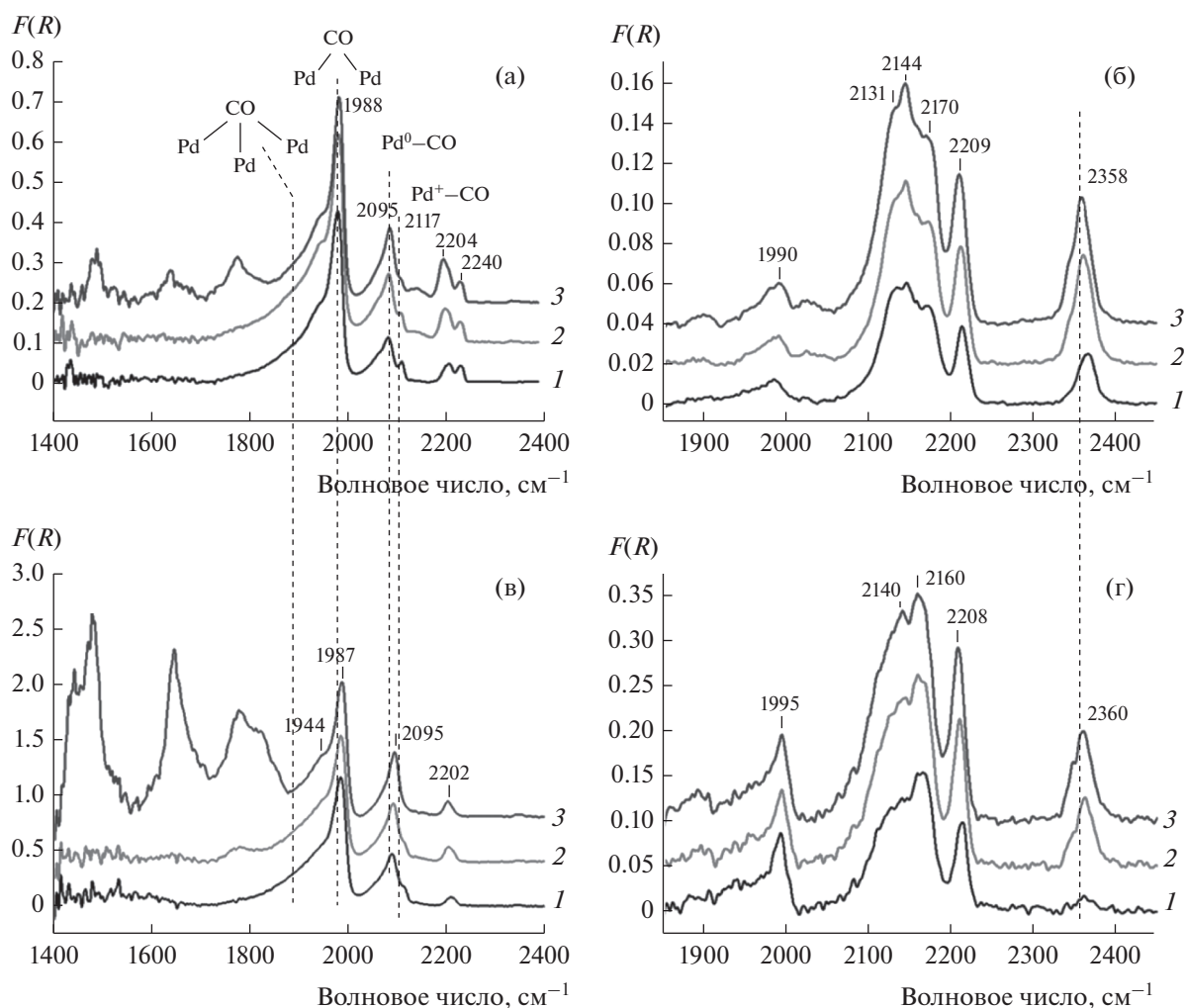


Рис. 8. Спектры ИК ДО СО, адсорбированного на поверхности Pd/Al₂O₃(E) (а), Pd/Al₂O₃(П) (б), Pd/ГПС-Al₂O₃(E) (в) и Pd/ГПС-Al₂O₃(П) (г). Давление СО: 5 (кривые 1), 20 (кривые 2) и 50 Торр (кривые 3).

стей характерно для молекул, занимающих два участка в элементарной ячейке [39], что согласуется с обнаружением окристаллизованных частиц палладия методом ПЭМ. В случае атомарно диспергированного на поверхности палладия (размер частиц менее 2 нм) в спектре имеется интенсивная полоса в интервале 2070–2110 см⁻¹, отвечающая линейным комплексам [42, 43]. Широкий пик п. п. мостиковых комплексов с размытым плечом в области меньших волновых чисел указывает на адсорбцию молекул СО на различных гранях частиц палладия.

Полоса поглощения при 2120–2117 см⁻¹ может быть отнесена к линейным комплексам СО с окисленным палладием Pd⁺–СО [44]. Авторы [38] отмечают, что поглощение в области 2100–2150 см⁻¹ характерно для комплексов СО с частично окисленным палладием, а п. п., отвечающие комплексам (Pd²⁺)–СО, лежат в области более вы-

соких значений волновых чисел (2215–2145 см⁻¹). Особенно четко п. п. Pd⁺–СО выражена в спектре, полученном при низком давлении СО. По-видимому, эти центры одними из первых заполняются адсорбированными молекулами СО.

При повышении давления СО с 5 до 55 Торр п. п., соответствующая линейному комплексу Pd⁰–СО, сдвигается от 2070 к 2095 см⁻¹. Авторы [40] связывают п. п. при 2070 см⁻¹ с линейными комплексами СО с атомами палладия, локализованными на ребрах, ступеньках и террасах граней (100) и (111). Таким образом, при низких давлениях СО происходит заполнение наиболее дефектных участков поверхности палладия. Дальнейшая адсорбция СО проявляется в ИК-спектре в незначительном сдвиге соответствующей п. п. Большая полуширина п. п. в области 2070–2095 см⁻¹ [40] и небольшое плечо в области 2050 см⁻¹ [41], свидетельствующее о присутствии центров как минимум

двух типов, указывают на неоднородность поверхности палладия.

При давлении CO 55 Торр в области $1700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ имеются п. п., относящиеся к карбонатным структурам на поверхности Al_2O_3 . Образование карбонатов происходит при взаимодействии молекул CO с OH -группами на поверхности Al_2O_3 [45, 46].

В отличие от $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ в спектре ИК ДО для CO , адсорбированного на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ (рис. 8), практически отсутствует п. п., соответствующая комплексу $(\text{Pd}^+)-\text{CO}$, т.е. почти весь палладий находится в металлическом состоянии. Кроме того, не так ярко выражена п. п., характерная для комплексов $(\text{Pd}^0)_3-\text{CO}$. Это может быть обусловлено меньшим размером частиц в указанном образце, что подтверждается методом ПЭМ. При давлении 55 Торр также отмечается существенно больший вклад карбонатных структур по сравнению со спектром $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$.

Таким образом, на поверхности немодифицированных катализаторов после термовакуумной обработки присутствует Pd^0 , для образца $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ характерен также заметный вклад частично окисленного палладия. Полученные данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами ПЭМ относительно распределения частиц Pd по размерам.

Модификация носителей ГПС приводит к существенному изменению вида ИК-спектров адсорбированного CO палладиевых катализаторов (рис. 8в и 8г). Так, в спектрах обеих систем $\text{Pd}/\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ и $\text{Pd}/\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ имеется п. п. при 2360 см^{-1} , которая возникает в присутствии молекул CO_2 , координированных на поверхности Al_2O_3 без образования карбоната. В литературе нет однозначного ответа на вопрос, на каких центрах происходит такая адсорбция, однако можно предположить, что они включают катионы палладия. Наблюдаемые п. п. при 2340 см^{-1} и $2365\text{--}2358\text{ см}^{-1}$ мы относим к комплексам CO_2 с металлическим Pd ($\text{Pd}^0\dots\text{CO}_2$) [47].

Суперпозиция полос в диапазоне $2180\text{--}2050\text{ см}^{-1}$ может быть обусловлена присутствием п. п. $2170\text{--}2172\text{ см}^{-1}$, характерной для карбонильных комплексов $\text{Pd}^{2+}-\text{CO}$, и п. п. при 2144 и $2134\text{--}2131\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют карбонильным комплексам Pd^+-CO . По-видимому, п. п. 2157 см^{-1} относится к комплексам $\text{Pd}^{2+}-\text{CO}$. Присутствует также малоинтенсивная п. п. при $1984\text{--}1990\text{ см}^{-1}$, характерная для комплексов с двумя атомами $(\text{Pd}^0)_2-\text{CO}$. Таким образом, в отличие от образцов, не содержащих ГПС, в модифицированных образцах основной формой палладия на поверхности являются катионы Pd^{2+} (меньше) и

Pd^+ (больше). Металлического палладия немного, при этом имеется как металлическая фаза (основная форма в образцах без ГПС), так и отдельные атомы.

Полоса поглощения при 1900 см^{-1} соответствует мостиковой форме адсорбции CO , но не на металлическом палладии. Возможно, CO координируется на соседних катионах палладия и алюминия.

Отличия спектра $\text{Pd}/\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ от $\text{Pd}/\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ следующие. В диапазоне $2180\text{--}2050\text{ см}^{-1}$ в спектре $\text{Pd}/\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$ доминирует п. п. $2164\text{--}2159\text{ см}^{-1}$, т.е. комплексов $\text{Pd}^{2+}-\text{CO}$ больше, чем комплексов Pd^+-CO . Заметен вклад еще одной п. п. при $2100\text{--}2111\text{ см}^{-1}$ (проявляется в виде перегиба, но в спектре образца $\text{Pd}/\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ нет даже перегиба), которую можно отнести к комплексам с одиночными атомами — Pd^0-CO . Также присутствуют п. п. 1995 см^{-1} карбонильных комплексов $(\text{Pd}^0)_2-\text{CO}$ и п. п. мостиковой формы адсорбции при 1890 см^{-1} .

Таким образом, результаты ИК-исследования демонстрируют существенные отличия в составе ЛКЦ на поверхности носителей $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$, что приводит к различным типам координации палладия в ходе нанесения и разному электронному состоянию в готовых катализаторах. Все это должно влиять на каталитические свойства полученных систем.

Наблюдаются также существенные изменения в организации поверхности в результате модификации ГПС. После термовакуумной обработки на поверхности катализаторов, полученных без ГПС, основной формой является Pd^0 , преимущественно в виде парных центров адсорбции, т.е. относительно крупных частиц. Напротив, на поверхности модифицированных ГПС катализаторов присутствуют в основном одиночные (для CO) катионы Pd^+ и Pd^{2+} . Также свой вклад вносит Pd^0 , но он не является доминирующим.

Для образца $\text{Pd}/\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ отмечено подавление наиболее сильных ЛКЦ поверхности носителя, которые в значительном количестве имелись в $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ и отсутствовали в $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{П})$.

На поверхности модифицированных катализаторов отмечается появление CO_2 , координированного поверхностью и образовавшегося в результате окисления CO , но поверхностных карбонатов в достаточных для уверенной регистрации количествах не обнаружено. Напротив, на поверхности немодифицированных катализаторов наблюдается образование большого количества монодентатных, бидентатных, а также “органически” карбонатов, возникающих в результате окисления CO поверхностью. Это указывает на полимодальность распределения основных свойств анионов поверхности (кислорода), а также на присутствие

на поверхности центров, активных в реакции окисления СО.

Обсуждение результатов

В литературе отмечается [48], что структурная чувствительность реакции ГДХ может быть обусловлена повышенной устойчивостью более крупных (в нанометровом диапазоне) частиц палладия к воздействию HCl, в то время как мелкие частицы легко хлорируются в реакционной среде. В случае благородных металлов, нанесенных на Al₂O₃, в результате взаимодействия с ЛКЦ на поверхности носителя малые частицы металла становятся электронодефицитными и сильнее подвергаются хлорированию адсорбированным хлором (или HCl). Однако кинетические кривые превращения ТХБ на немодифицированных ГПС катализаторах Pd/Al₂O₃(E) и Pd/Al₂O₃(П) практически не различаются, несмотря на существенные различия в значениях дисперсности активного компонента и удельной поверхности, составе ЛКЦ и имеющихся на поверхности формах палладия. По-видимому, это объясняется присутствием в обоих образцах нанометровых частиц палладия, которые подвержены частичному окислению под действием компонентов реакционной среды.

Причиной дезактивации катализаторов в реакционной среде может быть окисление Pd при взаимодействии с выделяющимися частицами хлора и хлорид-ионов, а также при взаимодействии с носителем. Такое окисление должно приводить к изменению профилей ТПВ-H₂ дезактивированных образцов после катализа. Профили ТПВ-H₂ образцов Pd/Al₂O₃(E) и Pd/Al₂O₃(П) после каталитического испытания приведены на рис. 6, а количества поглощенного/выделившегося водорода – в табл. 2.

Видно, что после каталитических испытаний интенсивность отрицательного пика в профиле ТПВ-H₂ обоих образцов уменьшается приблизительно в три раза. Существенно возрастает интенсивность группы пиков в интервале температур от 135 до 335°C, которые характеризуют различные формы палладия, предположительно хлорид и оксид, слабо и сильно связанные с поверхностью носителя. Форма и ширина вышеуказанной группы пиков различны для этих двух образцов: в профиле Pd/Al₂O₃(E) после ГДХ пик восстановления расположен в интервале от 135 до 450°C и имеет три плохо разделенных максимума; в профиле Pd/Al₂O₃(П) эта группа выглядит как один широкий пик с максимумом при 185°C.

Хлорид палладия может образовываться при взаимодействии частиц активного компонента (Pd⁰) с частицами хлора на поверхности, появляющимися в результате диссоциативной адсорб-

ции ТХБ, а его оксид – в результате контакта палладия с носителем Al₂O₃.

Пик восстановления с максимумом при 530°C, который может соответствовать прочно связанным с носителем формам палладия, после каталитических испытаний сдвигается в область более высоких температур. Это говорит об усилении связи палладия с носителем, например, в результате возникновения на поверхности частиц палладия слоя, включающего оксид и хлорид палладия. Пик восстановления при 530°C в профиле ТПВ Pd/Al₂O₃(П) после ГДХ сдвинут в область повышенных температур гораздо сильнее, чем в профиле Pd/Al₂O₃(E) после ГДХ, однако имеет меньшую интенсивность. Как уже было показано при обсуждении результатов ПЭМ, в образце Pd/Al₂O₃(E) распределение частиц по размеру значительно шире, чем в Pd/Al₂O₃(П). Хлорирование и окисление частиц палладия разного размера может приводить к появлению форм, восстанавливающихся в более широком интервале температур.

Отметим, что сильнее всего дезактивации подвергается в реакционной среде катализатор, в котором носителем служит бемит (Pd/Al₂O₃(НП)). Очевидной причиной может служить очень малый по сравнению с другими катализаторами размер частиц палладия и узкое распределение по размерам. С другой стороны, известно, что бемит при температурах 30°C и выше способен взаимодействовать с основанием, присутствующим в реакционной среде, причем при pH более 7 будет образовываться преимущественно тетрагидроксоалюминат-ион [49]:



В результате такого взаимодействия возможно разрушение поверхности катализатора, приводящее к дополнительному снижению активности.

Добавление основания в реакционную среду давно используют с целью увеличения эффективности катализаторов ГДХ, включая нанесенные на Al₂O₃; эффективность повышается в результате связывания выделяющегося хлороводорода с образованием соли [11, 50]. Однако в водных средах при повышенных pH дезактивация каталитических систем усиливается: например, при ГДХ 4-хлорфенола константа скорости дезактивации Pd/Al₂O₃ оказалась в два раза больше, чем при нейтральном pH [51].

Хлорбензолы могут адсорбироваться и активироваться как на металлах, так и на носителях. Вероятность последнего варианта возрастает при использовании носителей, обладающих льюисовской кислотностью. В этом случае водород для восстановления адсорбированного на ЛКЦ субстрата поступает по механизму спилловера с металлических центров диссоциативной адсорбции

[16]. Активация хлорбензолов может также происходить на поверхности частично окисленного палладия. Известно, что при жидкофазном ГДХ преимуществами обладают катализаторы, в которых соотношение $Pd^0/Pd^{\delta+}$ близко к 1, что создает хорошие условия для активации как хлорбензолов, так и водорода [52]. Изменение этого соотношения в результате нанесения ГПС на поверхность носителя, о чем свидетельствуют полученные нами результаты ИК ДО, обеспечивает наблюдаемое повышение ТОФ на начальных участках кинетических кривых (табл. 1), но не предотвращает дезактивацию под действием реакционной среды.

Приведенные рассуждения позволяют объяснить образование малых количеств интермедиатов (дихлор- и монохлорбензолов) в реакционной смеси на протяжении всего каталитического эксперимента. Можно предположить, что катализатор содержит достаточно сильные адсорбционные центры, например, $Pd^{\delta+}$ и ЛКЦ на поверхности носителя. На них происходит превращение ТХБ в конечный продукт реакции ГДХ, бензол, без десорбции интермедиатов. Присутствие ДХБ и ХБ в небольших количествах в реакционной среде связано с тем, что адсорбционное равновесие сильно сдвинуто в сторону адсорбированной формы.

Другим возможным объяснением вида кинетических кривых является протекание реакции по последовательной схеме в условиях квазистационарного приближения, когда промежуточные соединения не накапливаются, а сразу реагируют с водородом. В этом случае невысокая концентрация интермедиатов на протяжении всего реакционного цикла вызвана их частичной десорбцией с поверхности катализатора в объем реакционной смеси.

В ходе термической обработки может происходить разложение модификатора $H_8[Si(W_2O_7)_6]$ с образованием оксидов вольфрама и кремния. В работе [53] было показано, что при нанесении на Al_2O_3 , полученный золь-гель-методом или коммерческий, термостабильность ГПС $H_6P_2W_{18}O_{62}$ структуры Доусона существенно возрастает: до нанесения разложение ГПС происходило уже при 250°C, а после нанесения структура была устойчива при нагревании до 620°C, а выше этой температуры начинала перестраиваться в структуру Кеггина. В работе [54], напротив, наблюдалась деградация аниона $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ с образованием вольфрамдифосфата уже при сушке нанесенной на Al_2O_3 системы при 70°C. Однако в [55] после прокаливании при 350°C системы $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot H_2O/Al_2O_3$ (это же соединение использовано в качестве модификатора в настоящей работе) на поверхности были обнаружены анионы ГПС $H_4SiW_{12}O_{40}$ типа

Кеггина, после прокаливания при 450°C – W_3O_{13} , а при 550°C и выше – фаза WO_3 и отдельные анионы WO_4 .

В представленной работе прокаливание Al_2O_3 после добавления ГПС проводили при 400°C, что гарантирует сохранение структуры Кеггина в подложке, на которую наносили палладий. Однако все катализаторы восстанавливали при 500°C, поэтому нельзя исключить присутствия в модифицированных катализаторах оксидов вольфрама и кремния. Действительно, анализ методом РФА гетерополисиоидиона $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot H_2O$, прокаленного на воздухе при 450°C, показал наличие кристаллических оксидов кремния различной природы, однако оксиды вольфрама этим методом обнаружены не были, вероятно, в связи с аморфным состоянием и малым размером частиц. Оксид кремния на поверхности может частично блокировать палладиевые центры, а оксиды вольфрама при взаимодействии с водородом в ходе восстановления способны образовывать вольфрамовые бронзы, которые известны своей активностью в гидрировании [56].

Методом ИК-спектроскопии установлено, что модификация поверхности Al_2O_3 ГПС приводит к ослаблению или полному исчезновению ЛКЦ типа L_1 и L_3 , с одновременным увеличением количества ЛКЦ типа L_2 , что может быть связано с модификацией ГПС или продуктами его разложения. Изменение кислотности поверхности Al_2O_3 в присутствии оксидов вольфрама описано в литературе [35–37]. Так, в [36] было показано, что изолированные тетраэдрические частицы WO_4 обеспечивают появление дополнительных ЛКЦ на поверхности модифицированных катализаторов. Наличие на поверхности катализатора $Pd-WO_x(5\%)/Al_2O_3$ частиц WO_4 оказывает превосходный промотирующий эффект в реакции гидрогенолиза глюкозы. Этот катализатор обладал хорошей стабильностью (продолжительность работы более 200 ч).

В работе [37] было обнаружено, что повышение количества ЛКЦ связано с присутствием координационно ненасыщенных катионов W^{n+} , а кислотные центры Бренстеда возникают из частично гидратированных вольфрамсодержащих частиц, включая ОН-группы, координированные на участках с $W=O$ -, $W-O-W$ - и $W-O-Al$ -связями в кластерах WO_x . Более того, было установлено, что электронное взаимодействие между кластерами Pt и WO_x приводит к образованию частиц $Pt^{\delta+}$, которые являются активными центрами для окисления пропана. Активация C–H-связи происходит на границе контакта платины и оксида вольфрама.

Возможно, похожее промотирующее действие наблюдается при модифицировании оксида алю-

миния ГПС в исследованных в настоящей работе катализаторах. В пользу этого предположения свидетельствует явное изменение соотношения разных типов ЛКЦ после добавления ГПС, обнаруженное методом ИК-спектроскопии. Тесный контакт палладия и нанесенного ГПС способствует образованию новых активных центров на линии контакта или даже биметаллических центров, которые, как было описано в [57], проявляют повышенную эффективность в ГДХ. Отметим, что смещение пиков поглощения в профиле ТПВ-Н₂ катализатора Pd/ГПС-Al₂O₃(E) в результате модификации может объясняться взаимодействием Pd с вольфрамом в составе ГПС или продуктов его разложения. Именно для этого катализатора характерна большая стабильность работы по сравнению с катализаторами на других носителях, т.е. новые типы активных центров несколько устойчивее к воздействию реакционной среды при ГДХ.

Как хорошо видно из данных ПЭМ и ТПВ, равномерное распределение ГПС и/или продуктов его разложения по поверхности носителя (бемита или Al₂O₃) снижает степень взаимодействия палладия с носителем, облегчает восстановление частицы палладия при температуре реакционной среды, что способствует увеличению стабильности катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что структура носителя влияет на каталитические свойства 2%Pd/Al₂O₃-катализаторов в мультифазном гидрохлорировании 1,3,5-трихлорбензола. В ряду Pd/Al₂O₃(НП) < Pd/Al₂O₃(П) < Pd/Al₂O₃(E) снижается дисперсность частиц палладия и увеличивается ширина их распределения по размерам в диапазоне до 20 нм. Согласно результатам ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО (ИК-ДО) на поверхности всех этих образцов преобладает Pd⁰ в виде относительно крупных частиц.

Модифицирование ГПС (20 мас. % H₈[Si(W₂O₇)₆] · 6H₂O) способствует уменьшению размера частиц Pd. Методом термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ-Н₂) показано, что в состав всех катализаторов входит гидрид палладия наряду с более прочно связанными с поверхностью окисленными формами металла, которые восстанавливаются при повышенных температурах, причем их количество снижается после модификации ГПС и возрастает после каталитических испытаний.

По данным ИК-ДО адсорбированного СО нанесение ГПС приводит к изменению типа льюисовских кислотных центров на поверхности Al₂O₃ и электронного состояния палладия. На поверх-

ности модифицированных ГПС практически полностью исчезают ЛКЦ типа L₁ и L₃ с одновременным увеличением количества центров L₂. В составе модифицированных ГПС катализаторов присутствуют одиночные катионы Pd⁺ и Pd²⁺, а доля Pd⁰ существенно меньше. Особенности льюисовской кислотности поверхности катализаторов определяют возможность адсорбции и активации ТХБ на носителе и поступления водорода от Pd⁰ по механизму спилловера. Проведенное в работе комплексное исследование свидетельствует о возможности образования новых активных центров при взаимодействии палладия с ГПС или продуктами его термического разложения (оксиды вольфрама и катионы WO₄ на поверхности). Перечисленные структурные особенности способствуют повышению стабильности каталитических систем, модифицированных ГПС, в мультифазном гидрохлорировании 1,3,5-трихлорбензола с образованием, преимущественно, бензола.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по теме государственного задания “Катализ и физикохимия поверхности” АААА-А16-116092810057-8 с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perosa A., Selva M., Maschmeyer T.* // *Chemosphere*. 2017. V. 173. P. 535.
2. *Dai C., Zhou Y., Peng H., Huang S., Qin P., Zhang J., Yang Y., Luo L., Zhang X.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 62. P. 106.
3. *Zinovyev S.S., Shinkova N.A., Perosa A., Tundo P.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2005. V. 55. P. 39.
4. *Tundo P., Perosa A., Selva M., Zinovyev S.S.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2001. V. 32. P. L1.
5. *Cobo M., Quintero A., Correa C.M.D.* // *Catal. Today*. 2008. V. 133–135. P. 509.
6. *Wu Y., Gan L., Zhang S., Song H., Lu C., Li W., Wang Z., Jiang B., Li A.* // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 356. P. 17.
7. *Cheng L., Jin Z., Wang X.* // *Catal. Commun.* 2013. V. 41. P. 60.
8. *Han B., Liu W., Li J., Wang J., Zhao D., Xu R., Lin Z.* // *Water Research*. 2017. V. 120. P. 199.
9. *Nieto-Sandoval J., Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A.* // *Chemosphere*. 2018. V. 213. P. 141.
10. *De Corte S., Sabbe T., Hennebel T., Vanhaecke L., De Gusseme B., Verstraete W., Boon N.* // *Water Research*. 2012. V. 46. P. 2718.
11. *Wu K., Qian X., Chen L., Xu Z., Zheng S., Zhu D.* // *RSC Adv*. 2015. V. 5. P. 18702.
12. *El-Sharnouby O., Boparai H. K., Herrera J., O'Carroll D.M.* // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 342. P. 281.

13. Mori T., Kubo J., Morikawa Y. // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 271. P. 69.
14. Śrębowata A., Juszczyk W., Kaszukur Z., Karpiński Z. // Catal. Today. 2007. V. 124. P. 28.
15. Diaz E., Mohedano A.F., Casas J.A., Shalaby C., Eser S., Rodriguez J.J. // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 186. P. 151.
16. Hashimoto Y., Uemichi Y., Ayame A. // Appl. Catal. A: General. 2005. V. 287. P. 89.
17. Ordóñez S., Sastre H., Díez F.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 70. P. 61.
18. Lokteva E.S., Erokhin A.V., Kachevsky S.A., Yermakov A.Y., Uimin M.A., Mysik A.A., Golubina E.V., Zhanaveskin K.L., Turakulova A.O., Lunin V.V. / Metal-carbon nanocomposite systems as stable and active catalysts for chlorobenzene transformations. In: M. D. S. H. P. A. J. J. A. M. Gaigneaux E.M. and Ruiz P. (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 2010. P. 289.
19. Klokov S.V., Lokteva E.S., Golubina E.V., Chernavskii P.A., Maslakov K.I., Egorova T.B., Chernyak S.A., Minin A.S., Konev A.S. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 463. P. 395.
20. Babu N.S., Lingaiah N., Kumar J.V., Prasad P.S.S. // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 367. P. 70.
21. Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V., Telegina N.S., Stakheev A.Y., Tundo P. // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 302. P. 32.
22. Srikanth C.S., Kumar V.P., Viswanadham B., Chary K.V.R. // Catal. Commun. 2011. V. 13. P. 69.
23. Навалихина М.Д., Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Перистый А.А., Голубина Е.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2012. V. 86. P. 1792.
24. Tundo P., Perosa A., Zinovyev S. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 204–205. P. 747.
25. Mrabet D., Vu M.-H., Kaliaguine S., Do T.-O. // J. Coll. Interface Sci. 2017. V. 485. P. 144.
26. Sepúlveda J.H., Fígoli N.S. // Appl. Surf. Sci. 1993. V. 68. P. 257.
27. Boudart M., Hwang H.S. // J. Catal. 1975. V. 39. P. 44.
28. Zheng Q., Farrauto R., Deeba M. // Catalysts. 2015. V. 5. P. 1797.
29. Bhogeswararao S., Srinivas D. // J. Catal. 2015. V. 327. P. 65.
30. Hurst N.W., Gentry S.J., Jones A., McNicol B.D. // Catal. Rev. 1982. V. 24. P. 233.
31. Jin H., Yi X., Sun X., Qiu B., Fang W., Weng W., Wan H. // Fuel. 2010. V. 89. P. 1953.
32. Morterra C., Magnacca G. // Catal. Today. 1996. V. 27. P. 497.
33. Morterra C., Bolis V., Magnacca G. // Langmuir. 1994. V. 10. P. 1812.
34. Busca G., Finocchio E., Escribano V.S. // Appl. Catal. B: Env. 2012. V. 113–114. P. 172.
35. Barrera A., Montoya J.A., del Angel P., Navarrete J., Cano M.E., Tzompantzi F., López-Gaona A. // J. Phys. Chem. Solids. 2012. V. 73. P. 1017.
36. Liu C., Zhang C., Sun S., Liu K., Hao S., Xu J., Zhu Y., Li Y. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 4612.
37. Wu X., Zhang L., Weng D., Liu S., Si Z., Fan J. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 225–226. P. 146.
38. Binet C., Jadi A., Lavalley J.-C. // J. Chim. Phys. 1989. V. 86. P. 451.
39. Bourguignon B., Carrez S., Dragnea B., Dubost H. // Surface Sci. 1998. V. 418. P. 171.
40. Bertarione S., Scarano D., Zecchina A., Johánek V., Hoffmann J., Schauerermann S., Frank M.M., Libuda J., Rupprechter G., Freund H.-J. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 3603.
41. Lear T., Marshall R., Antonio Lopez-Sanchez J., Jackson S.D., Klapötke T.M., Bäumer M., Rupprechter G., Freund H.-J., Lennon D. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 174706.
42. Clarke J.K.A., Farren G.M., Rubalcava H.E. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 2376.
43. van Hardeveld R., Hartog F. / Influence of Metal Particle Size in Nickel-on-Aerosil Catalysts on Surface Site Distribution, Catalytic Activity, and Selectivity. In: Eley D.D., Pines H. and Weisz P.B. (Eds.) Advances in Catalysis, Academic Press, 1972. P. 75.
44. Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N. / Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. In: Advances in Catalysis, Academic Press, 2002. P. 307.
45. Föttinger K., Emhofer W., Lennon D., Rupprechter G. // Topics in Catal. 2017. V. 60. P. 1722.
46. Föttinger K., Schlögl R., Rupprechter G. // Chem. Commun. 2008. P. 32.
47. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 245 с.
48. Coq B., Ferrat G., Figueras F. // J. Catal. 1986. V. 101. P. 434.
49. Panias D., Asimidis P., Paspaliaris I. // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. P. 15.
50. Yuan G., Keane M.A. // J. Catal. 2004. V. 225. P. 510.
51. de Pedro Z.M., Diaz E., Mohedano A.F., Casas J.A., Rodriguez J.J. // Appl. Catal. B: Env. 2011. V. 103. P. 128.
52. Gómez-Sainero L.M., Seoane X.L., Fierro J.L.G., Arcoya A. // J. Catal. 2002. V. 209. P. 279.
53. Tarlani A., Abedini M., Khabaz M., Amini M.M. // J. Coll. Interface Sci. 2005. V. 292. P. 486
54. Pizzio L.R., Cáceres C.V., Blanco M.N. // Appl. Catal. A: General. 1998. V. 167. P. 283.
55. Liu L., Wang B., Du Y., Zhong Z., Borgna A. // Appl. Catal. B: Env. 2015. V. 174–175. P. 1
56. Hoang-Van C., Zegaoui O. // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 164. P. 91.
57. Srinivas S.T., Jhansi Lakshmi L., Lingaiah N., Sai Prasad P.S., Kanta Rao P. // Appl. Catal. A: General. 1996. V. 135. P. 201.