

УДК 544.478:546.98

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/C: ПОДХОДЫ К РЕГУЛИРОВАНИЮ СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ ВЫСОКОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Р.М. Мироненко, О.Б. Бельская, В.А. Лихолобов

РОМАН МИХАЙЛОВИЧ МИРОНЕНКО – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории катализаторов органического синтеза Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). Область научных интересов: синтез и физико-химические исследования нанесенных металлических катализаторов, каталитический органический синтез.

ОЛЬГА БОРИСОВНА БЕЛЬСКАЯ – кандидат химических наук, заведующий лабораторией катализаторов органического синтеза ИППУ СО РАН. Область научных интересов: химия комплексных соединений благородных металлов, синтез и физико-химические исследования нанесенных металлических катализаторов.

ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ ЛИХОЛОБОВ – член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук, научный руководитель ИППУ СО РАН. Область научных интересов: каталитический органический синтез, целенаправленный синтез активных центров катализаторов, механизмы каталитических реакций, разработка и синтез наноструктурированных углеродных материалов, активация малых молекул, водородная энергетика, химические технологии переработки углеводородов.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, тел. (3812)67-04-74, E-mail mironenko@ihcp.ru

В работе проведено обобщение способов регулирования физико-химических и каталитических свойств композиций Pd/C при варьировании условий их синтеза. На примере результатов, полученных авторами, продемонстрировано влияние природы углеродного носителя, состава предшественника палладия и условий его восстановления, добавления второго активного металла на формирование палладиевых центров, их дисперсность, электронное состояние и каталитические свойства в практически важных реакциях гидрирования. Приведенные данные могут быть полезны для создания катализаторов Pd/C, обладающих высокими активностью и селективностью в реакциях гидрирования полифункциональных органических соединений.

Ключевые слова: катализаторы Pd/C, каталитическое гидрирование, активность, селективность,

SYNTHESIS OF Pd/C CATALYSTS: APPROACHES TO REGULATING THE STRUCTURE OF ACTIVE SITES TO ACHIEVE HIGH SELECTIVITY IN HYDROGENATIONS OF ORGANIC COMPOUNDS

R. Mironenko, O. Belskaya, V. Likholobov

The methods for regulating the physico-chemical and catalytic properties of Pd/C compositions by variation of their synthesis conditions were reviewed. The effect of the nature of carbon support, the composition of palladium precursor and its reduction conditions, the addition of a second active metal on the formation of palladium sites, their dispersion, electronic state, and catalytic properties in practically important hydrogenation reactions are demonstrated using the results obtained by the authors. The data may be useful for the development of Pd/C catalysts having high activity and selectivity in the hydrogenation reactions of polyfunctional organic compounds.

Keywords: Pd/C catalysts, catalytic hydrogenation, activity, selectivity

Введение

Нанесенные палладиевые катализаторы составляют одну из важнейших групп гетерогенных катализаторов и находят широкое применение в процессах малотоннажной химии и тонкого органического синтеза. Среди них весьма распространенными являются катализаторы типа «палладий на углеродном носителе», используемые, в том числе, в реакциях каталитического гидрирования разнообразных органических соединений для синтеза красителей, душистых веществ, лекарственных препаратов, биологически активных соединений [1–5]. Согласно опубликованным данным, в присутствии катализаторов Pd/C проводится около 75 % промышленных реакций гидрирования [6]. Причинами широкого распространения данных катализаторов являются доступность и разнообразие форм пористых углеродных материалов, которые выполняют роль носителей, а, главное, специфические свойства нанесенного палладия. В частности, активность палладиевых катализаторов в реакциях гидрирования обеспечивается существенным понижением энергии активации разрыва связи Н–Н на поверхности палладия и мобильностью хемосорбированного водорода [7].

Интенсивное развитие процессов каталитического гидрирования вызывает в последнее время значительный интерес исследователей к созданию высокоселективных катализаторов Pd/C. Результаты их изучения обобщены в ряде обзоров [2, 3, 5, 8–11], из которых следует, что большинство публикаций содержит сведения по отдельным физико-химическим и каталитическим свойствам композиций Pd/C. Значительно меньшее количество ра-

бот посвящено изучению закономерностей формирования кластеров и наночастиц палладия на поверхности углеродных носителей. Вместе с тем, результаты таких работ важны для понимания строения активных центров, направленного регулирования их каталитических свойств и, таким образом, открывают возможности для конструирования каталитической композиции с заранее заданными свойствами (молекулярный дизайн).

Наиболее важными характеристиками системы Pd/C как катализатора являются размер и структура частиц палладия, а также их электронное состояние. Очевидно, возможность прогнозирования каталитических свойств связана с пониманием влияния на них электронной структуры и размера нанесенных частиц Pd. Направленное регулирование, «тонкая настройка» указанных характеристик для достижения высоких каталитических показателей (активности и селективности) возможны при полном контроле химических превращений на отдельных стадиях синтеза катализатора [3], а также в ходе каталитической реакции под влиянием реакционной среды [12]. Несмотря на достигнутые успехи в изучении генезиса активных центров в катализаторах Pd/C, полное управление их свойствами до сих пор ограничено возможностями современных физико-химических методов, а также трудностями отдельного изучения электронных и геометрических эффектов особенно при наличии взаимодействия металл-носитель [13, 14].

В настоящей работе предпринята попытка обобщения некоторых существующих способов регулирования каталитических свойств композиции Pd/C при модифицировании физико-химических характеристик нанесенных частиц палладия. При

этом мы опирались, прежде всего, на собственный опыт работы с катализаторами Pd/C, которые применялись нами в практически значимых реакциях жидкофазного гидрирования ароматических альдегидов и нитросоединений. Использован большой объем экспериментальных результатов, полученных в ИППУ СО РАН за последние пять лет.

Выбор углеродного носителя

Для достижения необходимых активности и селективности катализатора гидрирования выбор носителя имеет принципиальное значение, поскольку его природа влияет на состояние нанесенного металла, характер адсорбции реагентов, процессы массопереноса [1]. Использование графитоподобных углеродных материалов в качестве носителей при синтезе палладиевых катализаторов гидрирования имеет ряд преимуществ. Углеродные носители характеризуются высокими значениями удельной поверхности, развитым пористым пространством, обеспечивающим перенос реагентов и продуктов каталитической реакции, регулируемые химическими свойствами поверхности, а также химической инертностью, особенно в среде сильных кислот и оснований [4–6, 8–10]. Различные аспекты применения углеродных материалов в катализе отражены в ряде обзоров [15–27] и монографий [28–30].

В настоящее время для синтеза палладиевых катализаторов гидрирования широко используются не только активные угли (традиционные углеродные носители), но и различные наноструктурированные углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ), углеродные наноглобулы (УНГ), графен [5, 20, 21, 24, 30]. Перечисленные углеродные материалы существенно различаются между собой по морфологии, структурным характеристикам и физико-химическим свойствам поверхности. Вследствие этого процессы формирования кластеров и наночастиц палладия, их состояние и каталитические свойства могут значительно меняться в зависимости от природы выбранного углеродного носителя.

Влияние природы углеродного носителя на формирование активных центров катализаторов Pd/C и их свойства в реакциях гидрирования фурфурола и бензальдегида

В работах [31, 32] было исследовано формирование палладиевых центров на двух углеродных носителях, УНТ и УНГ. Выбранные носители существенно различались между собой по морфоло-

гии, параметрам пористой структуры и кислотно-основным свойствам поверхности [33]. В частности, оценка точки нулевого заряда (ТНЗ) показала, что поверхность УНГ проявляет более кислые свойства ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} 6,1$) по сравнению с УНТ ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} 7,7$), что, согласно данным ИК-спектроскопии, связано с повышенным содержанием на поверхности УНГ кислородсодержащих функциональных группировок (преимущественно карбоксильных, ангидридных, хинонных и лактонных). При использовании комплекса методов было установлено [31, 32], что вследствие очень низкого содержания на поверхности УНТ этих группировок данный носитель характеризуется менее прочной адсорбцией $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ по сравнению с УНГ. В результате восстановления водородом нанесенного на УНТ хлоридного предшественника палладия происходит при более низкой температуре с формированием высокодисперсных частиц Pd (средний размер 3,1 нм). По причине более прочной адсорбции хлоридных комплексов палладия на поверхности УНГ по сравнению с УНТ, для восстановления предшественника требуется повышенная температура, в результате чего образуются более крупные частицы Pd (средний размер 6,9 нм). В обоих полученных катализаторах Pd/УНТ и Pd/УНГ, согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), палладий находится как в металлическом Pd^0 , так и электронно-дефицитном $\text{Pd}^{\delta+}$ состояниях. Однако доля форм $\text{Pd}^{\delta+}$ оказывается более высокой в образце на основе УНТ.

Обнаруженные для Pd/УНТ и Pd/УНГ различия в электронном состоянии и дисперсности палладия обусловили заметную разницу в каталитических свойствах данных образцов (рис. 1). Так, при исследовании гидрирования фурфурола в водном растворе было установлено [32], что катализатор 1,5 % Pd/УНГ обладает высокой селективностью (не менее 98 %) в образовании фурфурилового спирта при температуре 323 К и давлении 0,5 и 2,0 МПа (степень превращения фурфурола составляет 29 и 46 % соответственно). В мягких условиях реакции (323 К, 0,5 МПа) образец 1,5 % Pd/УНТ неактивен, и в его присутствии превращение фурфурола наблюдается только при увеличении температуры и давления. Однако повышение температуры приводит к снижению селективности по фурфуриловому спирту вследствие гидрирования фуранового кольца и образования тетрагидрофурфурилового спирта (схема 1). Поскольку скорость гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта возрастает при увеличении размера частиц металла [34–36], отсутствие каталитической активности у образца Pd/УНТ в данной реакции обусловлено высокой дисперсностью палладия. Кро-

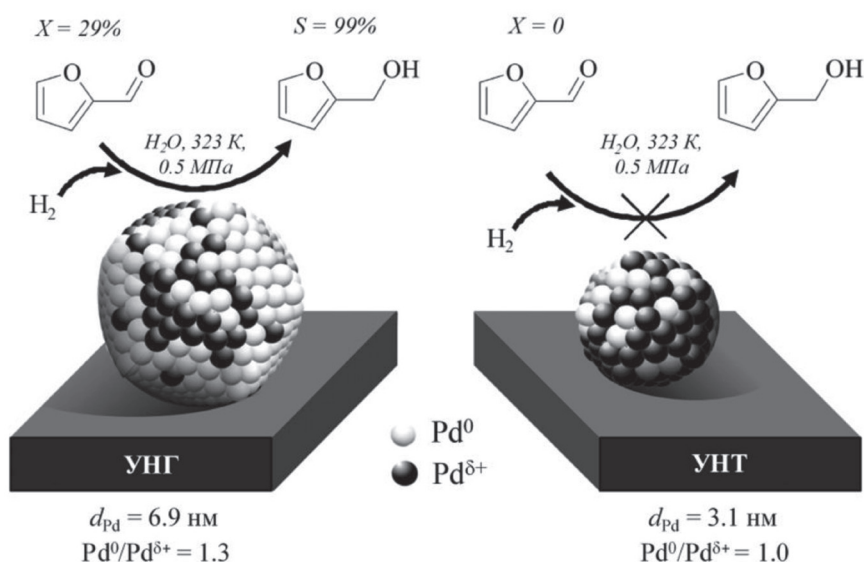


Рис. 1. Иллюстрация влияния природы углеродного носителя на дисперсность и электронное состояние нанесенного палладия, а также каталитические свойства образцов 1,5 % Pd/УНГ и 1,5 % Pd/УНТ в реакции гидрирования фурфурола [32]

ме того, активация молекул водорода на данном катализаторе затруднена, так как доля необходимого для этого палладия в металлическом состоянии [37] оказывается пониженной. При уменьшении размеров частиц палладия уменьшается и площадь грани Pd (111), на которой активация молекулы карбонильного соединения происходит преимущественно по связи C=O. На высокодисперсных частицах палладия адсорбция с участием связей C=C более благоприятна [14]. Поэтому в жестких условиях гидрирования фурфурола катализатор Pd/УНТ, характеризующийся высокой дисперсностью металлических частиц, склонен к гидрированию фуранового кольца в большей степени, чем образец Pd/УНГ с более крупными частицами палладия.

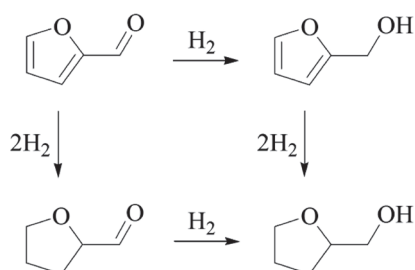


Схема 1

Исходя из полученных результатов можно ожидать, что катализатор Pd/УНГ окажется более активным по сравнению с Pd/УНТ в реакциях

гидрирования других карбонильных соединений. Действительно, в реакции гидрирования бензальдегида в среде этанола [31, 38] катализатор 1,5 % Pd/УНГ проявляет высокую активность, и полное превращение бензальдегида наблюдается уже при температуре 313 К и давлении 0,5 МПа. В указанных условиях реализуется последовательность превращений с образованием толуола (схема 2), выход которого достигает 52 %. Вместе с тем, катализатор на основе УНТ с тем же содержанием палладия проявляет существенно более низкую активность, однако является селективным в образовании промежуточного продукта гидрирования – бензилового спирта. Так, при температуре 313 К и давлении 0,5 МПа селективность по бензиловому спирту в присутствии данного катализатора достигает 83 % при степени превращения субстрата 32 %. Увеличение температуры до 333 К приводит к полному превращению бензальдегида с сохранением селективности по бензиловому спирту на высоком уровне (82 %).

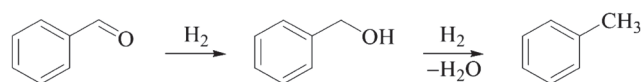


Схема 2

В настоящее время кроме указанных выше наноструктурированных углеродных материалов широкое распространение получили различные композитные углеродные материалы. Среди

них весьма эффективным в синтезе катализаторов оказался мезопористый материал Сибунит¹, получаемый по технологии матричного синтеза [10, 19, 39–43]. Отсутствие микропор и развитое пористое пространство позволяют сделать всю поверхность данного углеродного носителя доступной для закрепления палладия и адсорбции органических молекул, а относительная химическая инертность – избежать нежелательных побочных реакций. Также важна в условиях интенсивного перемешивания высокая механическая прочность Сибунита. На его основе созданы и внедрены в промышленность высокоселективные палладиевые катализаторы гидрирования *m*-нитробензотрифторида, *o*-нитрофенола, гидроочистки терефталевой кислоты, диспропорционирования канифоли, декарбонилирования фурфурола [43].

По своим структурным и физико-химическим особенностям Сибунит существенно отличается от других углеродных материалов. Вследствие этого композиции Pd/Сибунит по своим каталитическим свойствам могут отличаться от других катализаторов Pd/C (при равном содержании палладия и прочих одинаковых условиях), что и продемонстрировано нами в работе [44]. Образец 1,5 % Pd/Сибунит был сопоставлен по уровню конверсии фурфурола и селективности образования фурфурилового спирта с ранее изученными [32] катализаторами на основе УНТ и УНГ. При температуре 323 К и давлении 0,5 или 2,0 МПа катализатор на основе Сибунита не проявляет активности в указанной реакции. Однако в более жестких условиях (363 К, 2,0 МПа) изученный катализатор демонстрирует преимущества перед образцами на основе УНТ и УНГ: по сравнению с 1,5 % Pd/УНГ он намного более активен в превращении фурфурола (степень превращения 96 %), а по сравнению с 1,5 % Pd/УНТ проявляет заметно более высокую селективность в образовании фурфурилового спирта (76 %) при близкой степени превращения субстрата.

Влияние условий синтеза УНГ на формирование и дисперсность частиц палладия в катализаторах Pd/C

Условия получения того или иного пористого углеродного материала определяют его морфологию и физико-химические свойства. Можно полагать, что использование для синтеза катализаторов Pd/C углеродных носителей с различными

свойствами, но представляющих фактически одну и ту же разновидность углерода, позволит влиять на процессы закрепления предшественника палладия, а, следовательно, варьировать структурные и каталитические свойства нанесенного металла. К сожалению, в опубликованной литературе представлено очень мало примеров такого рода работ.

Недавно нами была предпринята попытка изучить влияние варьирования морфологических особенностей и физико-химических свойств УНГ на закономерности формирования и состояние нанесенного палладия в катализаторах Pd/УНГ². Образцы УНГ были синтезированы методами термического разложения углеводородов в газовой фазе. Варьирование условий процесса, состава и свойств сырья позволило получить образцы УНГ, различающиеся размером глобул, формой их агрегатов (структурностью), текстурой, составом функционального покрова поверхности [45, 46]. Образцы, обозначенные далее, как УНГ1 и УНГ2, были получены в ходе окислительной деструкции (1773 К) смеси смолы пиролиза и антраценового масла при различных соотношениях компонентов сырья и времени контакта. Образец УНГ3 получен в результате неокислительного пиролиза метана при температуре 1373 К. Было установлено, что полученные образцы УНГ имеют близкие структурные характеристики (среднее расстояние между графеновыми слоями, средняя толщина пакета и протяженность пакета) и состоят из агрегатов глобулярных частиц. Образец УНГ3 характеризуется наиболее крупными глобулами со средним диаметром 170 нм, тогда как для УНГ1 и УНГ2 данный показатель составляет соответственно 22 и 31 нм. Кроме того, установлено, что образцы УНГ различаются по текстуре: УНГ3 имеет наименьшие удельную поверхность ($10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и адсорбционный объем пор ($0,04 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), тогда как УНГ1 и УНГ2 имеют гораздо более развитую пористую структуру (удельная поверхность 103 и $415 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно). Различия образцов УНГ в составе функционального покрова поверхности были выявлены методом ИК-спектроскопии. Образец УНГ2 характеризуется повышенной интенсивностью полос поглощения, соответствующих спиртовому и фенольным группам, которые могут обеспечивать углеродному материалу брэнстедовскую кислотность. Действительно, потенциметрические измерения показали, что у образца УНГ2 выражена брэнстедовская кислотность ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} 6,1$).

Изучение адсорбции $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ на образцах УНГ продемонстрировало влияние пористой структуры и состава функционального покрова

¹ Совместная разработка Всесоюзного научно-исследовательского института технического углерода и Института катализа СО АН СССР.

² Неопубликованные результаты.

поверхности углеродных носителей на их адсорбционную способность по отношению к хлоридным комплексам палладия. Так, образец УНГ2 характеризуется высоким по сравнению с УНГ1 содержанием на поверхности кислородсодержащих групп, которые могут выступать как адсорбционные центры при закреплении хлоридных комплексов палладия. В результате максимальное количество палладия, хемосорбционно-закрепленного на образце УНГ2 (6,3 масс. %), оказывается почти в 6 раз выше данного параметра для УНГ1. Носитель УНГ3 вследствие малой удельной поверхности обладает очень низкой по сравнению с УНГ1 и УНГ2 адсорбционной емкостью по отношению к $H_2[PdCl_4]$.

При исследовании восстановленных образцов 1 % Pd/УНГ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были выявлены их различия в среднем диаметре частиц палладия и рас-

пределении частиц по размерам. Образец на основе носителя УНГ3 содержит наиболее дисперсные частицы Pd и характеризуется довольно узким их распределением с ярко выраженным максимумом в диапазоне 2,0–2,5 нм (рис. 2в). Системы на основе УНГ1 и УНГ2 имеют более широкое распределение частиц по размерам (рис. 2а, б). При этом в образце Pd/УНГ1 доля частиц с диаметром более 4,0 нм близка 50 %, тогда как в Pd/УНГ2 доля частиц с таким размером менее 3 %. Можно ожидать, что выявленные различия образцов Pd/УНГ будут оказывать влияние на их каталитические свойства в структурно-чувствительных реакциях гидрирования.

Таким образом, как видно из представленных данных, выбор углеродного носителя играет ключевую роль в синтезе катализаторов Pd/C и в действительности является эффективным инструментом регулирования структурных особенностей

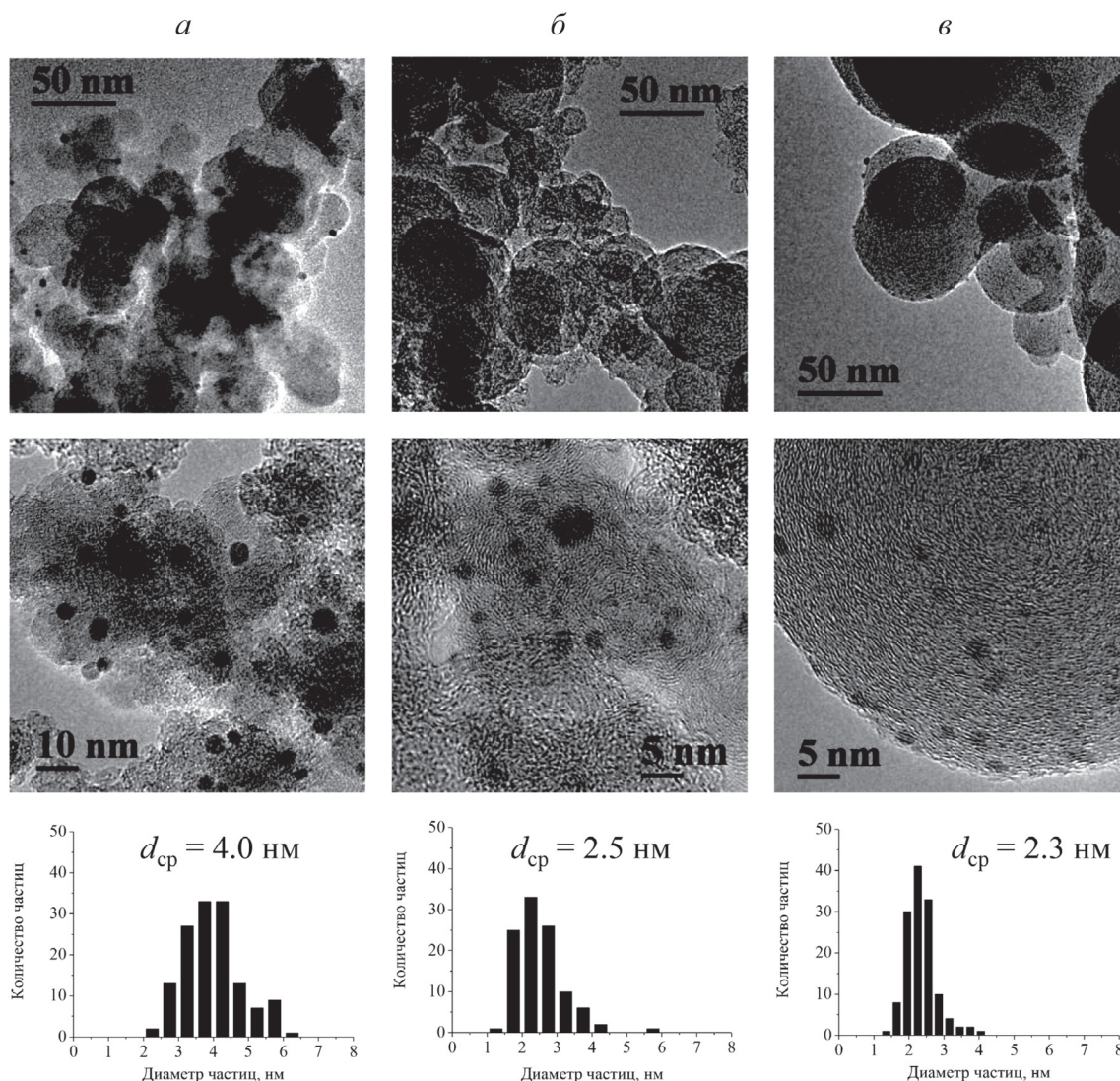


Рис. 2. Снимки ПЭМ и гистограммы распределения частиц Pd по размерам для образцов а – 1 % Pd/УНГ1, б – 1 % Pd/УНГ2, в – 1 % Pd/УНГ3

(размер частиц и электронное состояние) и каталитических свойств нанесенного металла. Следует отметить, что даже в пределах одной разновидности углеродного носителя в зависимости от условий его получения свойства готовой композиции Pd/C могут быть различными.

Выбор предшественника палладия и условий синтеза катализаторов Pd/C

Традиционная процедура приготовления катализаторов Pd/C включает нанесение предшественника активного компонента на носитель, термообработку (сушку, прокалывание) и/или восстановление. При этом возможны вариации (рис. 3) в зависимости от природы предшественника и выбранных условий его нанесения [10, 47]. В работах [3, 8–10], освещающих различные аспекты синтеза катализаторов Pd/C, подчеркивается значение каж-

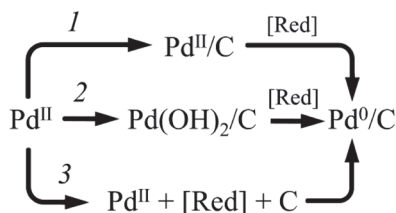


Рис. 3. Традиционные схемы синтеза катализаторов Pd/C [47]

1 – пропитка, 2 – осаждение Pd в виде труднорастворимого соединения, 3 – нанесение палладия с одновременным восстановлением.
[Red] – восстанавливающий агент

дой стадии синтеза в формировании свойств готовой композиции. Состав предшественника палладия и условия его закрепления определяют ход дальнейших трансформаций соединений палладия на поверхности углеродного носителя и могут оказывать решающее влияние на структурные и каталитические характеристики палладиевых центров. Для перевода нанесенного палладия в металлическое состояние часто (но не всегда) требуются термообработка и/или восстановление, условия проведения которых также могут иметь большое значение в формировании свойств катализаторов Pd/C. Далее на примере результатов, полученных в ИППУ СО РАН, продемонстрировано влияние некоторых из факторов на состояние и каталитические свойства нанесенных частиц палладия.

Влияние состава предшественника палладия на формирование и свойства активных центров катализаторов Pd/C

В качестве предшественников палладия для синтеза катализаторов Pd/C предложены различные соли и координационные соединения палладия: $H_2[PdCl_4]$, $Na_2[PdCl_4]$, $Pd(NO_3)_2$, $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$, $Pd_3(OAc)_6$, Pd_2dba_3 (dba – дибензилиденацетон), полиядерные гидроксокомплексы (ПГК) палладия [5, 8–10, 47]. Наиболее часто используют пропитку углеродного носителя водными растворами палладийхлористоводородной кислоты или ее солей. Иногда палладий наносят из неводных растворов в виде его координационных соединений с органическими лигандами. Выбор предшественника определяет

Таблица 1

Влияние состава предшественника палладия и процедуры приготовления на дисперсность частиц палладия в катализаторах 1 % Pd/УНГ

Предшественник	Процедура приготовления катализатора	D*, %	d _{cp} ** , нм
$H_2[PdCl_4]$	пропитка УНГ водным раствором $H_2[PdCl_4]$, сушка при комнатной температуре, восстановление в токе водорода при 573 К, 2 ч	не измерялось	2,3
ПГК Pd	синтез ПГК Pd и их нанесение на УНГ из водного раствора, восстановление формиатом натрия	13	3,5
$Pd_3(OAc)_6$	пропитка УНГ раствором $Pd_3(OAc)_6$ в хлороформе, сушка при комнатной температуре, восстановление в токе водорода при 573 К, 2 ч	12	4,0
Pd_2dba_3	пропитка УНГ раствором Pd_2dba_3 в хлороформе, промывание, сушка при комнатной температуре, обработка в токе водорода при 573 К, 2 ч	нет хемосорбции	3,1

* Дисперсность, измеренная методом импульсной хемосорбции CO.

** Средний диаметр частиц Pd по данным ПЭМ.

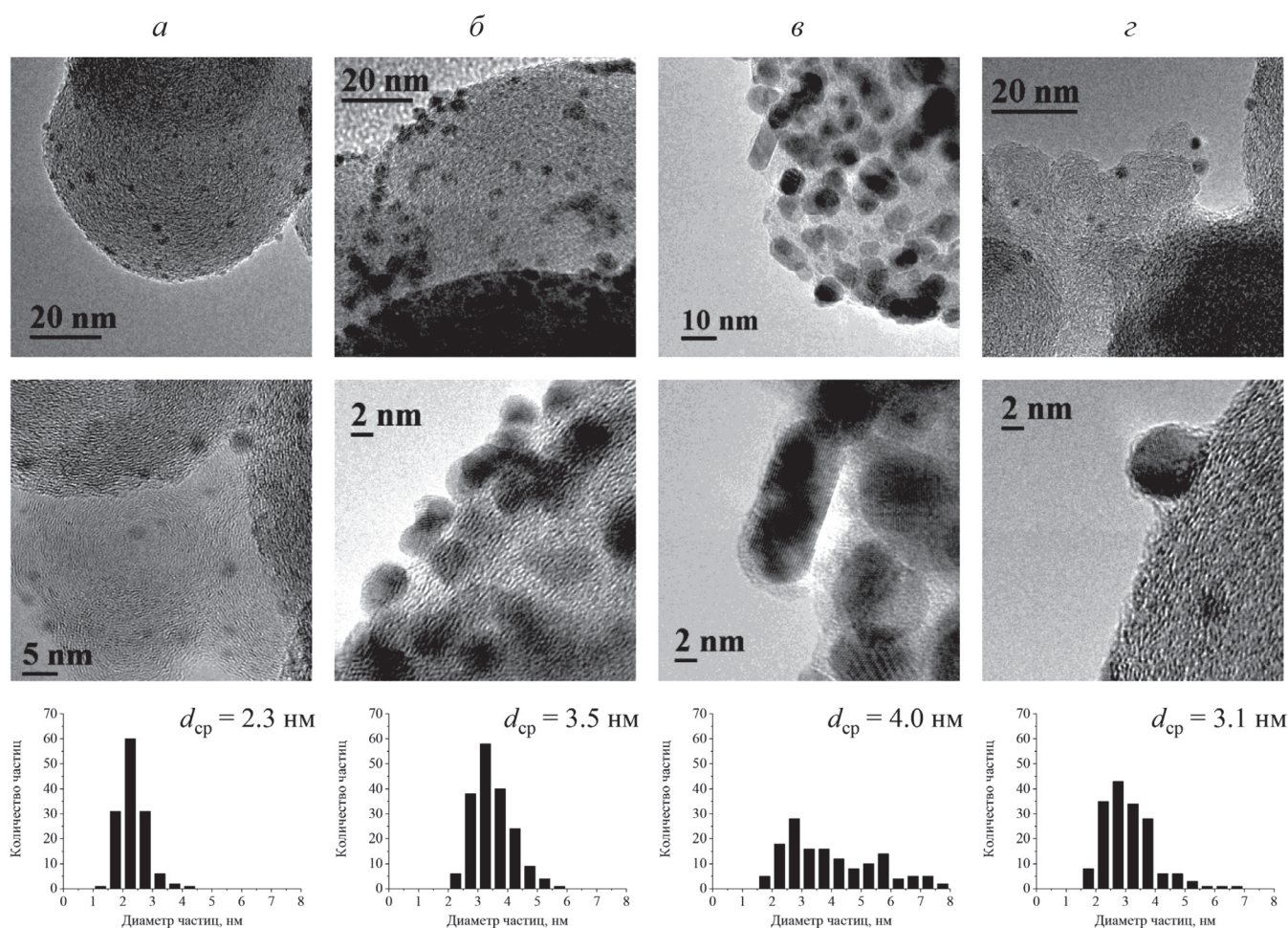


Рис. 4. Снимки ПЭМ и гистограммы распределения частиц Pd по размерам для образцов 1 % Pd/УНГ, полученных с использованием различных предшественников:

a – $H_2[PdCl_4]$, *б* – ПГК Pd, *в* – $Pd_3(OAc)_6$, *г* – Pd_2dba_3

не только всю методологию синтеза катализатора Pd/C, но и характер протекающих взаимодействий на всех этапах и в конечном итоге может играть решающую роль в формировании взаимодействия металл-носитель.

Недавно нами было изучено влияние состава предшественника палладия на дисперсное состояние частиц палладия³. При синтезе образцов Pd/C в качестве предшественников использовали $H_2[PdCl_4]$, ПГК Pd, $Pd_3(OAc)_6$ и Pd_2dba_3 (табл. 1). Носителем выступал один и тот же охарактеризованный ранее углеродный материал УНГ. Содержание палладия в образцах было одинаковым и составляло 1 масс. %.

Согласно результатам изучения полученных образцов методом ПЭМ (рис. 4, табл. 1), природа выбранного предшественника и условия приготовления образцов Pd/УНГ влияют на средний размер частиц Pd и равномерность их распределе-

ния по поверхности носителя. Образец, полученный с использованием хлоридных комплексов палладия, характеризуется наименьшим средним размером частиц Pd (2,3 нм) и довольно узким их распределением по размерам по сравнению с другими образцами (рис. 4а). Кроме того, анализ рентгеновских карт, полученных с использованием энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА) конгломератов частиц (глобул), показывает в целом равномерное распределение частиц палладия по углеродному носителю.

Использование в качестве предшественника палладия ПГК Pd⁴ приводит к формированию более крупных частиц (3,5 нм). При этом обнаруживается неравномерность их распределения в углеродной матрице. В отличие от образца Pd/УНГ, полученного с использованием хлоридного предше-

⁴ Более подробно синтез катализаторов Pd/C с использованием ПГК Pd обсуждается в следующем разделе.

³ Неопубликованные результаты.

ственника, в данном образце присутствуют конгломераты или скопления, содержащие до нескольких десятков частиц палладия (рис. 4б). Данные скопления локализируются преимущественно в дефектных участках углеродной поверхности, содержащих аморфный углерод, а также местах контакта отдельных наноглобул.

Образец Pd/УНГ, приготовленный при нанесении ацетатных комплексов палладия, имеет довольно широкое бимодальное распределение частиц с максимумами в областях 2,5–3 и 5,5–6 нм (рис. 4в). Как правило, частицы Pd в данном образце имеют сложную форму и представляют, по видимому, конгломераты сферических частиц. В некоторых случаях обнаруживается покрытие частиц палладия слоем аморфного углерода, что может быть результатом взаимодействия металла с носителем в ходе высокотемпературного восстановления.

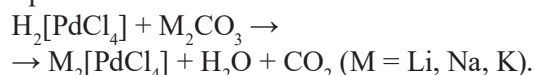
При изучении образца, полученного при нанесении Pd₂dba₃, были обнаружены только сферические частицы палладия. При этом многие из них оказываются покрытыми слоем аморфного углерода (рис. 4з), что может быть результатом взаимодействия металла с носителем в ходе высокотемпературной обработки водородом. Такое капсулирование частиц металла в углеродной матрице может приводить к тому, что атомы палладия станут недоступными для молекул СО. Это может объяснять отсутствие хемосорбции СО для данного образца (табл. 1).

Преимущества использования комплекса палладия с dba в качестве предшественника при синтезе катализаторов Pd/C продемонстрированы в работе [47]. Авторами разработан быстрый (менее 5 мин) и простой подход, позволяющий получать высокоселективные катализаторы Pd/C. Процедура приготовления включает перемешивание раствора Pd₂dba₃ с углеродным материалом, нагрев полученной суспензии, фильтрование и промывку готового катализатора. Важно отметить, что процедура восстановления или другой предобработки при этом не требуется, так как использованный комплекс разрушается с формированием частиц металлического палладия при нанесении на углеродную поверхность. Эффективность катализаторов, полученных при нанесении Pd₂dba₃ на разные углеродные носители, продемонстрирована в реакциях кросс-сочетания, а также гидрирования различных субстратов, содержащих связь С=С. Так, в результате гидрирования стирола в среде этанола (303 К, 0,1 МПа) в присутствии образца 1 % Pd/УНГ, полученного по разработанной авторами методологии, выход этилбензола достигал 99 % при почти полном превращении субстрата.

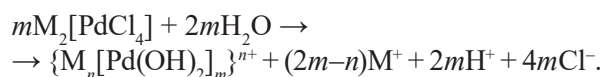
Влияние условий формирования ПГК Pd на дисперсность частиц палладия и каталитические свойства Pd/C в реакции гидрирования натриевой соли 2,4,6-тринитробензойной кислоты

В случае развитой микропористой структуры углеродного носителя состав предшественника палладия и начальные условия его нанесения могут играть особенно существенную роль в формировании необходимых свойств у катализаторов Pd/C. Авторы работы [3] обращают особое внимание на данный аспект синтеза катализаторов Pd/C. При нанесении хлоридных комплексов палладия на углеродный носитель, обладающий развитой системой щелевидных пор, может происходить локализация части предшественника в этих порах, в результате чего существенная доля активного компонента станет недоступной для молекул, участвующих в каталитической реакции [48]. Часто стерический фактор становится определяющим, и даже «объемность» металлокомплекса-предшественника не всегда способствует локализации палладия на «открытых» участках поверхности углеродного носителя. Так, при использовании упомянутого выше комплекса Pd₂dba₃, имеющих объемные ароматические лиганды, не всегда удается избежать блокировки формирующихся частиц палладия, т.к. после удаления лигандов палладий проникает в самые узкие поры [3].

Таким образом, для обеспечения необходимой дисперсности нанесенному палладию в сочетании с доступностью его частиц для молекул-реактантов желательно использовать приемы, которые сводят к минимуму блокировку высокодисперсных частиц металла в микропорах. Одним из подходов является применение мезопористых углеродных носителей, таких как Сибунит. Однако наиболее эффективен в этом отношении перевод предшественника в форму легко восстанавливаемых и относительно небольших агрегатов, в которых отдельные ионы металла прочно связаны между собой мостиковыми лигандами [3]. Метод, основанный на гидролизе хлоридных комплексов палладия до ПГК, является наиболее удобным и детально описан в обзоре [9]. На первой стадии взаимодействия палладийхлористоводородной кислоты с щелочным агентом происходит нейтрализация протонов кислоты:



Затем, в достаточно узком диапазоне рН (от 4 до 6), протекает гидролиз тетрахлорпалладата с формированием гидролизированных форм комплексов:



Дальнейшее добавление щелочного агента приводит к резкому росту рН и образованию нерастворимых в воде гидроксидов палладия. Известно, что размер ПГК зависит не только от величины рН гидролиза (через значение m), но также от радиуса катиона щелочного металла (через значение n) [9]. Таким образом, варьирование рН и природы М может быть эффективным инструментом регулирования размера ПГК и формирующихся в дальнейшем из них частиц Pd.

В работе [49] установлено влияние природы щелочного агента и рН гидролиза хлоридного комплекса Pd (II) в процессе формирования предшественника активного компонента – ПГК Pd – на дисперсность и каталитические свойства частиц палладия, нанесенных на углеродный материал Сибунит. Для осуществления гидролиза $H_2[PdCl_4]$ при формировании ПГК были использованы водные растворы соединений, содержащих один из катионов: K^+ , Na^+ , Li^+ и один из анионов: CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- . Поскольку процесс образования и размер ПГК палладия во многом определяются значением рН раствора в ходе гидролиза $H_2[PdCl_4]$, при использовании каждого из щелочных агентов формирование ПГК проводилось при двух значениях рН, близких к 4 и 5. После адсорбции ПГК на Сибуните (из расчета на 5 масс. % Pd) производилось восстановление предшественника до металлического палладия с помощью раствора формиата натрия. Было установлено, что при возрастании размера катиона в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+$ происходит уменьшение среднего размера частиц палладия (в диапазоне 3,5–16 нм по данным импульсной хемосорбции CO), и наименьшие значения наблюдаются для соединений калия. Ионы щелочных металлов играют роль центров, «сшивающих» полимерные цепи ПГК палладия, и, таким образом, участвуют в формировании коллоидных продуктов щелочного гидролиза соединений Pd (II). При этом по мере увеличения кристаллических радиусов радиусы гидратированных катионов уменьшаются. В результате катионы калия, имеющие в рассмотренном ряду наименьший радиус гидратированного иона, обладают наибольшей подвижностью и способностью образовывать более прочные связи с анионными центрами за счет кулоновского взаимодействия.

Формирование более дисперсных частиц палладия также происходит при использовании карбонатных или гидрокарбонатных солей. Данный эффект может быть связан с более медленным изменением рН раствора при использовании карбонатсодержащих соединений и, соответственно, более низкой скоростью гидролиза комплексов.

Значение рН гидролиза хлорпалладата является эффективным параметром для регулирования размеров частиц палладия. Независимо от химического состава щелочного агента, ПГК Pd формируются в диапазоне рН 4–6. Использование различных значений рН раствора в рамках данного диапазона показало, что даже при одном химическом составе щелочного агента более дисперсные частицы палладия образуются при более низком рН гидролиза.

Нами установлено влияние рассмотренных выше факторов, определяющих размер формирующихся на поверхности углеродного носителя частиц палладия, на активность и селективность полученных катализаторов 5 % Pd/Сибунит в реакции гидрирования натриевой соли 2,4,6-тринитробензойной кислоты в водном растворе (при температуре 323 К и давлении 0,5 МПа). Использование ряда катализаторов одного химического состава с различным размером частиц нанесенного металла позволило впервые продемонстрировать структурную чувствительность реакции аквафазного гидрирования натриевой соли 2,4,6-тринитробензойной кислоты (рис. 5). По мере увеличения размеров частиц палладия в диапазоне от 3,5 до 16 нм наблюдается линейный рост величины частоты оборотов (turnover frequency, TOF)⁵ (рис. 6а). Результат согласуется с опубликованными ранее данными по гидрированию 2,4-динитротолуола [52], нитробензола [53, 54] и 4-хлорнитробензола [55] на палладиевых катализаторах. В присутствии всех исследованных образцов 5 % Pd/Сибунит гидрирование натриевой соли 2,4,6-тринитробензойной кислоты в указанных условиях происходит с полным превращением субстрата и представляет собой сложную цепь последовательных и параллельных превращений, протекающих через образование интермедиатов со смешанными функциями [56–58]. На основе данных ЯМР об изменении состава реакционной смеси была предположена схема превращений, протекающих в ходе аквафазного гидрирования натриевой соли 2,4,6-тринитробензойной кислоты (схема 3, упрощенный вид). Основными продуктами являются 1,3,5-триаминобензол, триоксим циклогексан-1,3,5-триона и 5-гидроксиамино-1,3-диаминобензол. Нами установлено, что выход того или иного продукта зависит от дисперсности палладия в катализаторе Pd/Сибунит. При использовании высокодисперсных катализаторов основным

⁵ Величины TOF рассчитаны, исходя из скоростей поглощения водорода в ходе реакции и количества поверхностных атомов палладия в образцах. Подробнее о расчете TOF и структурно-чувствительных реакциях см. работы [50, 51].

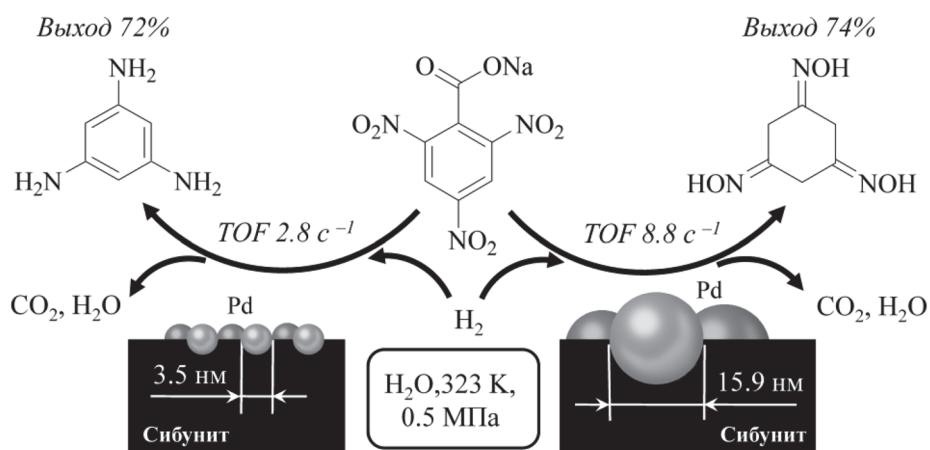


Рис. 5. Иллюстрация влияния дисперсности нанесенного палладия на активность и селективность катализаторов 5 % Pd/Сибунит в реакции гидрирования натриевой соли 2,4,6-тринитробензойной кислоты [49]

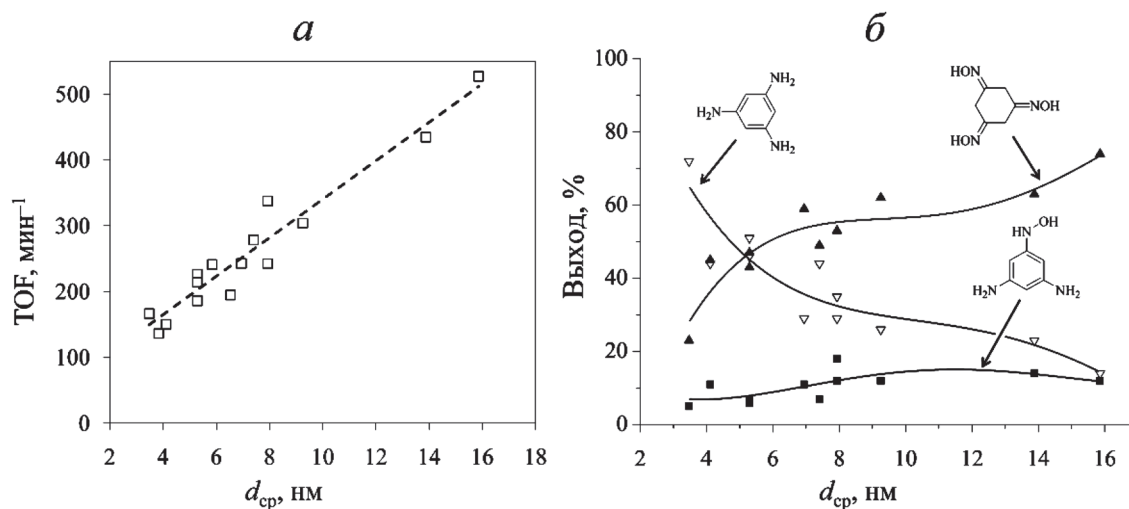


Рис. 6. Влияние дисперсности палладия на активность и селективность катализаторов 5 % Pd/Сибунит в реакции гидрирования натриевой соли 2,4,6-тринитробензойной кислоты в водном растворе при 323 К и 0,5 МПа [49]

а – зависимость *TOF* от среднего размера частиц палладия d_{cp} ; *б* – зависимость выхода продуктов гидрирования (1,3,5-триаминобензола, триоксима циклогексан-1,3,5-триона и 5-гидроксиамино-1,3-диаминобензола) от среднего размера частиц палладия

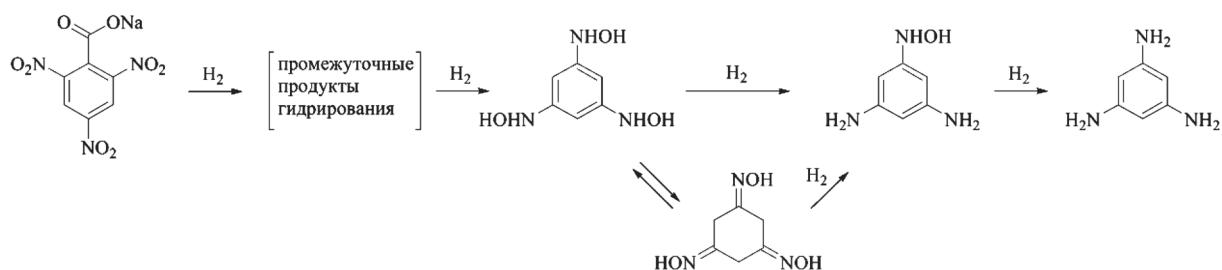


Схема 3

продуктом реакции является 1,3,5-триаминобензол (рис. 6б). В случае катализаторов, содержащих крупные частицы палладия, реакция останавливается на стадии образования промежуточного триоксида, выход которого может достигать 74 %.

Согласно [55] если размер частиц нанесенного палладия уменьшается, то их взаимодействие с нитрогруппами субстрата оказывается более прочным по сравнению с взаимодействием с молекулами водорода. Как результат прочной адсорбции субстрата (и промежуточных продуктов гидрирования, содержащих нитрогруппы) на высокодисперсных частицах палладия скорость реакции, а также TOF окажутся более низкими, чем в случае крупных частиц Pd. Различия в селективности образования продуктов гидрирования также могут быть связаны с различиями в адсорбционной способности частиц Pd разного размера. Если ароматическое соединение плохо адсорбируется (на крупных частицах Pd), то промежуточный триоксим легко десорбируется с поверхности палладия и последующее гидрирование не происходит.

Влияние условий восстановления нанесенных ПГК Pd на дисперсность частиц палладия и каталитические свойства Pd/C в реакции гидрирования натриевой соли 2,4,6-тринитробензойной кислоты

Как правило, при использовании традиционной процедуры приготовления катализаторов Pd/C (рис. 3) требуется восстановление (активация) нанесенного предшественника до металлического палладия. Данная стадия позволяет варьировать степень восстановления нанесенного металла (соотношение $Pd^0:Pd^{\delta+}$) и поэтому имеет особенно существенное значение в случае использования катализаторов в реакциях гидрирования [59]. В качестве восстановителей предшественников палладия используют формиат натрия, борогидрид натрия, формальдегид, гидразин, газообразный водород [5, 9, 16, 52, 59, 60]. Важно отметить, что состав восстановителя и условия восстановления необходимо учитывать при синтезе катализаторов с заданными физико-химическими свойствами. Так, после восстановления предшественника палладия формиатом натрия требуется тщательная промывка, поскольку не исключена возможность загрязнения готового катализатора катионами натрия, а в случае восстановления газообразным водородом при чрезмерном повышении температуры восстановления может происходить укрупнение частиц палладия и их взаимодействие с углеродным носителем [9, 52, 61, 62].

Влияние условий восстановления на дисперсность нанесенного палладия и его каталитические свойства в различных реакциях изучено в ряде работ [8, 52, 59, 60, 63–65]. Так, авторы [64] установили, что дисперсность частиц палладия в катализаторах Pd/C, полученных после восстановления водородом (в воде под давлением), в 2–5 раз выше, чем в образцах, восстановленных в растворе формиата натрия. Авторами продемонстрировано влияние метода восстановления предшественника палладия в катализаторах Pd/C на их активность в селективном гидрировании изофорона. В работе [52] при исследовании катализаторов Pd/C было показано, что восстановление нанесенного предшественника в растворе формиата натрия приводит к формированию высокодисперсных частиц Pd, средний размер которых более чем в 2 раза меньше, чем в образцах, полученных при восстановлении газообразным водородом при повышенной температуре. Причем в последнем случае при увеличении температуры восстановления размер частиц нанесенного палладия возрастает. Авторами установлено влияние условий восстановления предшественника палладия и размера формируемых частиц палладия на активность и селективность катализаторов Pd/C в реакции жидкофазного гидрирования 2,4-динитротолуола.

В работе [65] нами изучено влияние условий восстановления нанесенных на углеродный материал Сибунит ПГК палладия на дисперсность формируемых частиц металла и активность катализаторов 0,5 % Pd/Сибунит в реакции селективного гидрирования натриевой соли 2,4,6-тринитробензойной кислоты до 1,3,5-триаминобензола. Для синтеза катализаторов использован метод щелочного гидролиза хлоридных комплексов палладия с последующей адсорбцией образующихся ПГК палладия на поверхности углеродного носителя. Поскольку, как показано в предыдущем разделе, формирование и дисперсность нанесенных частиц палладия в существенной степени определяются начальными условиями синтеза, для выявления влияния метода восстановления синтез ПГК и их адсорбция на Сибуните проводились в одинаковых условиях с использованием $KHCO_3$ в качестве щелочного агента при pH 5. Для восстановления нанесенных на Сибунит выбранные наиболее распространенные в практике приготовления катализаторов Pd/C методы: жидкофазное восстановление формиатом натрия и восстановление в токе водорода при повышенной температуре. Было установлено, что средний диаметр частиц нанесенного палладия сильно зависит от применяемого метода восстановления. Катализатор 0,5 % Pd/Сибунит, полученный

при восстановлении водородом, характеризуется в 3,5 раза более низкой дисперсностью нанесенного палладия по сравнению с образцом, который получен в мягких условиях восстановления формиатом натрия (табл. 2). Обнаруженное укрупнение частиц Pd в ходе восстановления водородом при повышенной температуре согласуется с ранее полученными результатами для систем Pd/C [52, 61].

Было показано, что независимо от условий восстановления предшественника палладия в катализаторах 0,5 % Pd/Сибунит, в ходе гидрирования происходит полное превращение субстрата с селективным образованием 1,3,5-триаминобензола как при температуре 323 К, так и при 343 К (табл. 2). Отличие между образцами, полученными при различных условиях восстановления, заключается в существенно более высоком значении ТОФ для катализатора с более низкой дисперсностью палладия. Данный результат согласуется с полученным нами ранее [49] и объясняется структурной чувствительностью изучаемой каталитической реакции.

Таблица 2

Влияние условий восстановления нанесенных на Сибунит ПГК Pd на дисперсность частиц палладия и активность катализаторов 0,5 % Pd/Сибунит в реакции гидрирования натриевой соли 2,4,6-тринитробензойной кислоты при различных температурах [65]

Условия восстановления	d_{cp}^* , нм	ТОФ**, с ⁻¹	
		323 К	343 К
HCOONa (aq.), 363 К, 0,5 ч	7,9	9,4	11,6
H ₂ , 573 К, 1 ч	27,8	43,5	54,2

* Средний диаметр частиц Pd по данным импульсной хемосорбции CO.

** Величины ТОФ рассчитаны, исходя из скоростей поглощения водорода в ходе реакции и количества поверхностных атомов палладия в образцах.

Как видно из представленных примеров, в ходе синтеза катализаторов Pd/C на процессы формирования активных центров и их свойства оказывает влияние большое количество факторов, таких как природа (состав) предшественника палладия, условия его формирования (в случае ПГК) и нанесения на углеродный носитель, а также условия дальнейшей предобработки катализатора. При этом оценить степень влияния того или иного фактора не всегда возможно и, как правило, в практике приготовления катализаторов приходится иметь дело с их совместным действием. Вместе

с тем каждый из рассмотренных факторов может являться гибким инструментом «тонкой настройки» структуры нанесенных частиц палладия, в том числе их дисперсности, что имеет принципиальное значение при использовании катализатора в структурно-чувствительных реакциях гидрирования. В этом случае направленное регулирование каталитических показателей (активность, селективность) может осуществляться путем варьирования размера нанесенных частиц палладия при изменении условий их формирования на различных этапах приготовления катализатора.

Добавление второго активного металла и синергетический эффект

В связи с потребностью в высокоактивных и селективных катализаторах в настоящее время продолжает вызывать интерес разработка нанесенных биметаллических систем. Введение второго более дешевого металла позволяет снизить стоимость катализатора при сохранении или улучшении его каталитических показателей [66–71]. Среди большого числа известных биметаллических катализаторов в последнее время особое внимание привлекают палладий-рутениевые композиции [71]. Введение рутения в состав палладиевого катализатора может приводить к модифицированию структуры и электронного состояния нанесенных частиц палладия, в результате чего происходит изменение каталитических свойств активного компонента. Так, в ряде работ [72–76], посвященных изучению палладий-рутениевых катализаторов в реакциях гидрирования широкого круга органических субстратов, обнаружен синергетический эффект, связанный с более высокой активностью (или селективностью) биметаллического катализатора по сравнению с суммой активностей (или селективностей) его монометаллических аналогов. Далее приведены некоторые из полученных в ИППУ СО РАН результатов, демонстрирующих влияние введения рутения и взаимодействий в системе палладий-рутений на состояние и каталитические свойства биметаллических центров в реакциях гидрирования ароматических альдегидов.

Формирование и состояние активных центров в катализаторах PdRu/УНТ и их свойства в реакциях гидрирования бензальдегида и фурфурола

При использовании комплекса методов нами подробно исследовано взаимодействие в системе палладий-рутений и обнаружено формирова-

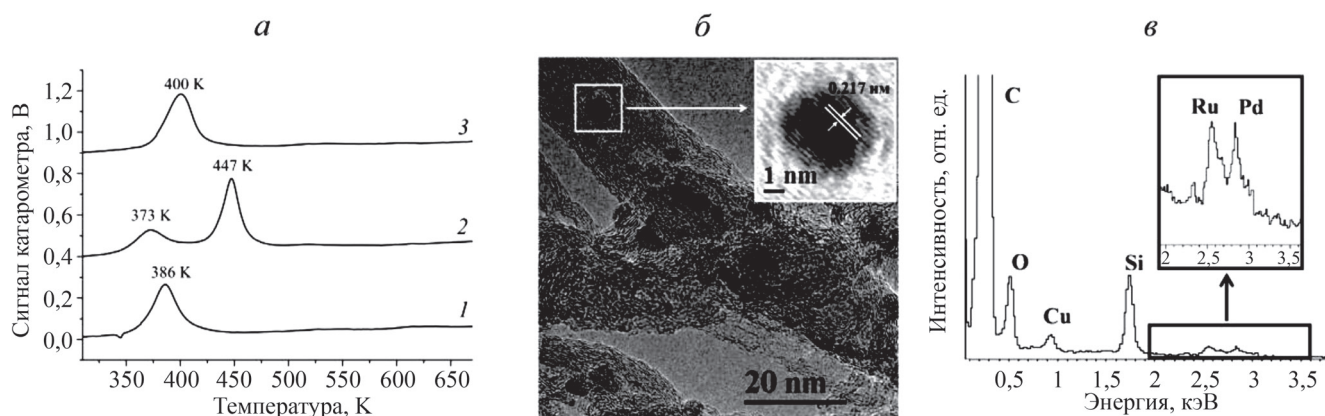


Рис. 7. Результаты, свидетельствующие о взаимодействии в системе PdRu/УНТ и формировании палладий-рутениевого сплава [38]

а – профили ТПВ нанесенных хлоридных комплексов палладия в образцах Pd/УНТ (1), Ru/УНТ (2), PdRu/УНТ (3);
б – снимок ПЭМ высокого разрешения катализатора PdRu/УНТ; *в* – спектр ЭДМА области, приведенной на снимке

ние сплава PdRu [38]. Биметаллический образец (общее содержание металлов около 1,5 масс. %, мольное отношение Pd:Ru = 1:1) был получен при совместной пропитке УНТ водными растворами $H_2[PdCl_4]$ и $Ru(OH)Cl_3$ с последующими сушкой на воздухе и высокотемпературным восстановлением в токе водорода. Результаты, полученные при изучении данного образца, были сопоставлены с данными для монометаллических образцов 1,5 % Pd/УНТ и 1,5 % Ru/УНТ, синтезированных в тех же условиях.

При изучении процесса восстановления нанесенных предшественников методом термопрограммируемого восстановления (ТПВ) было обнаружено [38], что биметаллический образец (рис. 7а, кривая 3) характеризуется наличием единственной области поглощения водорода (температурный максимум около 400 К) и в этом отношении похож на палладиевый образец (рис. 7а, кривая 1). Нанесенные соединения палладия ускоряют восстановление предшественника рутения, в результате чего на профиле ТПВ биметаллического образца отсутствует высокотемпературный пик (около 450 К), характерный для монометаллического Ru/УНТ (рис. 7а, кривая 2). Одновременное восстановление в случае нанесенной палладий-рутениевой системы подтверждается данными работ [72–74] и указывает на взаимодействие соединений палладия и рутения между собой.

Формирование именно биметаллических PdRu частиц подтвердилось при изучении восстановленного катализатора PdRu/УНТ методом ПЭМ в сочетании с ЭДМА [38]. Как видно на одном из снимков ПЭМ высокого разрешения (рис. 7б), указанный образец содержит контрастные частицы, меж-

плоскостное расстояние в которых составляет 0,217 нм, что не соответствует каким-либо межплоскостным расстояниям в кристаллических решетках Pd и Ru, но очень близко межплоскостному расстоянию для грани (111) гранцентрированной кубической решетки сплава PdRu (0,219 нм [71, 77]). Кроме того, спектр ЭДМА (рис. 7в) области, показанной на рис. 7б, содержит сигналы, соответствующие палладию и рутению. Из сопоставления данных ПЭМ для образцов Pd/УНТ, Ru/УНТ и PdRu/УНТ было установлено, что дисперсность частиц в биметаллическом катализаторе заметно выше, чем в соответствующих монометаллических системах. Биметаллические частицы имеют сферическую форму, и их средний размер составляет 1,6 нм. Вместе с тем палладиевые и рутениевые частицы в монометаллических катализаторах имеют средний размер 2,3 и 1,8 нм соответственно.

Изменение электронного состояния палладия и рутения при их взаимодействии было выявлено с помощью метода РФЭС [38]. Из анализа РФЭС-спектров следует, что по сравнению с образцом Pd/УНТ для биметаллического катализатора положения максимумов линий Pd^0 и $Pd^{\delta+}$ заметно сдвинуты в область более высоких энергий, а атомное отношение $Pd^0:Pd^{\delta+}$ оказывается более низким. В то же время по сравнению с рутениевым катализатором сигнал Ru $3p_{3/2}$ для биметаллического образца сдвинут в сторону меньших значений энергии связи и соответствует металлическому рутению. Такое изменение электронного состояния нанесенных палладия и рутения в биметаллической системе Pd-Ru наблюдалось ранее [72, 73] и обусловлено взаимодействием металлов друг с другом при образовании сплава.

Каталитические свойства образцов Pd/УНТ, Ru/УНТ и PdRu/УНТ в реакции гидрирования бензальдегида в среде этанола [38]*

Катализатор	X**, %	S**, %		
		бензиловый спирт	толуол	другие***
Pd/УНТ	31,6	82,8	0,2	17,0
PdRu/УНТ	100	41,5	56,0	2,5
Ru/УНТ	39,6	80,6	0,6	18,8

* Условия реакции: $T=313$ К, $P=0,5$ МПа, продолжительность 1 ч, 95 см³ этанола, $5,0$ см³ бензальдегида, 500 мг катализатора.

** X и S – соответственно степень превращения бензальдегида и селективности образования указанных продуктов по данным хроматографического анализа.

*** Среди других продуктов идентифицированы (этоксиметил)бензол и (диэтоксиметил)бензол.

Было установлено [38], что биметаллический катализатор PdRu/УНТ проявляет существенно более высокую активность в жидкофазном гидрировании бензальдегида по сравнению с монометаллическими аналогами (табл. 3).

В присутствии PdRu/УНТ при температуре 313 К и давлении $0,5$ МПа происходит полное превращение субстрата с преимущественным образованием толуола (схема 2), выход которого достигает 56 %. Монометаллические образцы проявляют гораздо меньшую активность в указанной реакции (степень превращения бензальдегида менее 40 %), но оказываются более селективными в образовании промежуточного бензинового спирта (селективность до 83 %). Повышенная активность биметаллического катализатора в гидрогенолизе связи С–О обуславливает очень низкий выход ($2,5$ %) побочных продуктов взаимодействия бензальдегида с растворителем (этанолом): (этоксиметил)бензола и (диэтоксиметил)бензола. Вместе с тем селективность образования указанных эфиров довольно высока для монометаллических катализаторов (табл. 3).

В работе [78] нами была продемонстрирована высокая активность катализатора PdRu/УНТ в реакции гидрирования фурфурола до циклопентанола в водном растворе. Данная реакция сопровождается перегруппировкой Пианкателли с участием воды в качестве нуклеофила (схема 4).

Ранее в присутствии нанесенных катализаторов удавалось таким образом получить с высоким вы-

ходом только промежуточный циклопентанон, тогда как его дальнейшее гидрирование было подавлено из-за блокировки активных центров продуктами поликонденсации фурфуролового спирта [79–81]. Нами было установлено [78], что биметаллический катализатор PdRu/УНТ очень активен в реакции гидрирования фурфуrolа и в выбранных условиях (473 К, 8 МПа) позволяет достигнуть высокой селективности (до 77 %) в образовании циклопентанола при полном превращении субстрата (табл. 4).

В присутствии монометаллического катализатора Pd/УНТ также достигается полное превращение фурфуrolа, однако выход циклопентанола составляет лишь около 14 %, а среди продуктов преобладает промежуточный циклопентанон (выход около 36 %). Рутениевый катализатор оказался еще менее активным в изучаемой реакции по сравнению с Pd и PdRu образцами. Следует отметить, что для биметаллического катализатора выход побочных продуктов (особенно тетрагидрофурфурилового спирта, 2-метилтетрагидрофурана и фурана) заметно меньше по сравнению с монометаллическими образцами (табл. 4).

Повышенная активность биметаллического катализатора PdRu/УНТ в изученных реакциях гидрирования обусловлена взаимодействием нанесенных металлов между собой, что приводит, во-первых, к увеличению дисперсности и, соответственно, доли доступных активных центров и, во-вторых, к такому изменению электронного состояния нанесенных металлов, благодаря которому

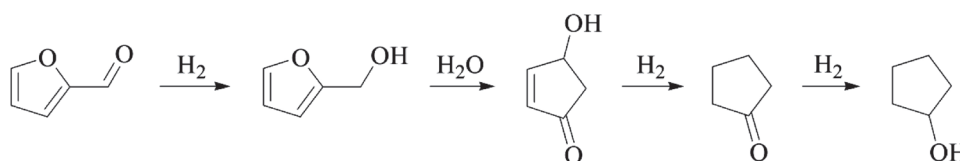


Схема 4

Каталитические свойства образцов Pd/УНТ, Ru/УНТ и PdRu/УНТ в реакции гидрирования фурфурола в водном растворе [78]*

Катализатор	X**, %	S**, %		
		циклопентанон	циклопентанол	другие***
Pd/УНТ	100	36,2	14,1	49,7
PdRu/УНТ	100	0,8	76,8	22,4
Ru/УНТ	100	51,3	18,4	30,3

* Условия реакции: $T = 473$ К, $P = 8$ МПа, продолжительность 3 ч, 95 см^3 воды, $5,0 \text{ см}^3$ фурфурола, 500 мг катализатора.

** X и S – соответственно степень превращения фурфурола и селективности образования указанных продуктов по данным хроматографического анализа.

*** Среди других продуктов идентифицированы тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилтетрагидрофуран, фуран, 2-метилфуран, 1,2-пентандиол, 2-пентанол, 1-пентанол, 1-бутанол, тетрагидрофуран.

может облегчаться активация молекул водорода и субстрата. С точки зрения электронного фактора затруднительно однозначно установить долю участия палладия и рутения в качестве активных центров. Наиболее вероятный механизм промотирующего действия второго металла включает формирование так называемых смешанных центров, в которых оба металлических компонента участвуют в каталитических превращениях, но один из них не полностью восстанавливается в условиях реакции [82, 83]. В этом случае промотирующее действие обусловлено присутствием электронно-дефицитных форм металла, на которых облегчается поляризация связей C=O карбонильных соединений (бензальдегида, фурфурола, а также циклопентанона). В результате электронного переноса в направлении рутения в биметаллическом катализаторе возрастает доля электронно-дефицитных форм палладия, которые выступают как электрофильные центры адсорбции и активации связи C=O молекул карбонильных соединений (рис. 8). При электрофильной активации связь C=O осла-

бляется, в результате чего облегчается последующее присоединение хемосорбированного водорода [84]. Вследствие электронного переноса с палладия на рутений последний присутствует в биметаллическом катализаторе в форме Ru^0 и участвует в адсорбции и активации водорода.

Таким образом, активность и селективность катализаторов Pd/C в реакциях гидрирования можно регулировать введением второго активного компонента, в качестве которого в наших работах выступал рутений (хотя могут быть использованы и другие металлы [67–70]). При взаимодействии нанесенных металлов между собой в определенных условиях может происходить формирование сплава, в результате чего изменяются структура и электронное состояние активных центров. Это является причиной часто наблюдаемого для биметаллических катализаторов синергетического эффекта. Очевидно, что для оптимизации каталитических свойств биметаллической системы можно использовать варьирование соотношения нанесенных металлов [38]. Однако в этом случае необходимо знание физико-химических свойств двухкомпонентной системы и условий ее существования; важно понимать, что формирование сплава происходит в определенном диапазоне соотношений металлов [71].

Заключение

Как видно из представленных в обзоре данных, формирование активных центров в ходе приготовления катализаторов Pd/C представляет собой довольно сложный процесс, в котором задействовано огромное количество факторов, в числе которых природа углеродного носителя, состав предшественника активного компонента, условия нанесения предшественника и предобработки катализатора. Предусмотреть влияние каждого из них не всегда возможно, поскольку ни один из факто-

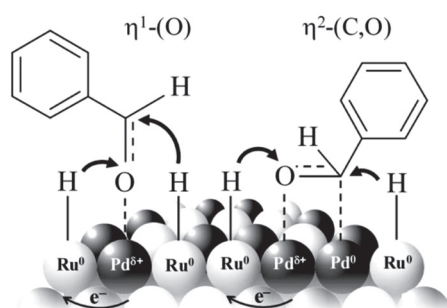


Рис. 8. Иллюстрация изменения электронного состояния палладия и рутения в биметаллической частице и преимущественные способы активации карбонильного соединения (на примере бензальдегида) на ее поверхности [38]

ров не может считаться главным, и формирование каталитически активных структур определяется, таким образом, совокупностью условий. Задача молекулярного дизайна может упрощаться, если есть возможность уменьшения числа стадий синтеза и, следовательно, количества факторов, влияющих на структуру и свойства активных центров. Перспективными в этом отношении можно считать подходы к приготовлению катализаторов Pd/C в одну стадию, например, разработанный авторами [47] и основанный на использовании комплекса Pd₂dba₃ в качестве предшественника.

Несмотря на указанные трудности, в настоящее время достигнут значительный прогресс в описании на молекулярном уровне процессов формирования активных центров в катализаторах Pd/C, что в некоторой степени открывает возможность направленного формирования свойств готовой композиции. Современные вызовы практики стимулируют дальнейшие исследования в этой области. В частности, развитие одного из приоритетных направлений современного органического синтеза в рамках концепции «получение функционализированных молекул с атомарной точностью», требует создания методологии приготовления высокоселективных катализаторов органических реакций, в том числе каталитического гидрирования [11]. Решение такой междисциплинарной задачи может потребовать усилий многих научных коллективов, но в сущности является лишь вопросом времени.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИППУ СО РАН и Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН за выполнение экспериментов, результаты которых представлены в настоящей работе: Арбузову А.Б., Высоцкому С.В., Гуляевой Т.И., Иващенко О.В., Калинин А.В., Куреевой Т.В., Маевской О.В., Низовскому А.И., Степановой Л.Н., Талзи В.П., Тренихину М.В., Шиловой А.В. Особую признательность авторы выражают Лавренову А.В. и Сысолятину С.В. за участие в выборе объектов исследований, планировании экспериментов, а также обсуждению результатов.

При выполнении экспериментов было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V.47, проект № V.47.1.3, этап 3 (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450099-9).

Литература

1. Rase H.F. Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts. Boca Raton: CRC Press. 2000. 488 p.
2. Blaser H.-U., Indolese A., Schnyder A., Steiner H., Studer M. J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. v. 173. №1–2. p. 3–18.
3. Лисицын А.С., Пармон В.Н., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. Рос. хим. журн. 2006. т. 50. №4. с. 140–153.
4. Украинцев В.Б., Хохряков К.А. Рос. хим. журн. 2006. т. 50. №4. с. 154–156.
5. Аль-Вадхав Х.А. Вестн. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2012. т. 7. №1. с. 3–18.
6. Oosthuizen R.S., Nyamori V.O. Platinum Metals Rev. 2011. v. 55. №3. p. 154–169.
7. Boymans E.H. Pd and Pt Nanoparticles as Selective Hydrogenation Catalysts. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. 2015. 167 p.
8. Toebes M.L., van Dillen J.A., de Jong K.P. J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. v. 173. №1–2. p. 75–98.
9. Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А. Кинетика и катализ. 2000. т. 41. №2. с. 281–297.
10. Семиколенов В.А. Успехи химии. 1992. т. 61. №2. с. 320–331.
11. Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В., Бухтияров В.И., Сорокин А.М., Просвиринов И.П., Вацадзе С.З., Медведько А.В., Нуриев В.Н., Дильман А.Д., Левин В.В., Коптюг И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Лихолобов В.А., Романенко А.В., Симонов П.А., Ненайденко В.Г., Шматова О.И., Музалевский В.М., Нечаев М.С., Асаченко А.Ф., Морозов О.С., Джееваков П.Б., Осипов С.Н., Воробьева Д.В., Топчий М.А., Зотова М.А., Пономаренко С.А., Борщев О.В., Лупоносов Ю.Н., Ремпель А.А., Валеева А.А., Стахеев А.Ю., Турова О.В., Машковский И.С., Сысолятин С.В., Малыхин В.В., Бухтиярова Г.А., Терентьев А.О., Крылов И.Б. Успехи химии. 2014. т. 83. №10. с. 885–985.
12. Teschner D., Révay Z., Borsodi J., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Milroy D., Jackson S.D., Torres D., Sautet P. Angew. Chem. Int. Ed. 2008. v. 47. №48. p. 9274–9278.
13. Стахеев А.Ю. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 2004. 47 с.
14. Стахеев А.Ю., Машковский И.С., Баева Г.Н., Телегина Н.С. Рос. хим. журн. 2010. т. 53. №2. с. 68–78.
15. Лихолобов В.А. Соросовский образ. журн. 1997. №5. с. 35–42.
16. Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T. Appl. Catal. A: Gen. 1998. v. 173. №2. p. 259–271.
17. Rodríguez-Reinoso F. Carbon. 1998. v. 36. №3. p. 159–175.
18. Кузнецов Б.Н. Кинетика и катализ. 2007. т. 48. №4. с. 612–620.
19. Лихолобов В.А., Суровикин В.Ф., Плаксин Г.В., Цеханович М.С., Суровикин Ю.В., Бакланова О.Н. Катализ в промышленности. 2008. спецвыпуск. с. 63–68.
20. Su D.S. In: Nanomaterials in Catalysis. Ed. by P. Serp, K. Philippot. Weinheim: Wiley-VCH. 2013. p. 331–374.

21. *Zhu J., Holmen A., Chen D.* ChemCatChem. 2013. v. 5. №2. p. 378–401.
22. *Schlögl R.* Adv. Catal. 2013, v. 56, p. 103–185.
23. *Lam E., Luong J.H.T.* ACS Catal. 2014. v. 4. №10. p. 3393–3410.
24. *Bailón-García E., Maldonado-Hódar F.J., Pérez-Cadenas A.F., Carrasco-Marin F.* Catalysts. 2013. v. 3. №4. p. 853–877.
25. *Ampelli C., Perathoner S., Centi G.* Chinese J. Catal. 2014. v. 35. №6. p. 783–791.
26. *Zhang P., Zhu H., Dai S.* ChemCatChem. 2015. v. 7. №18. p. 2788–2805.
27. *Терехова Е.Н., Бакланова О.Н., Лавренов А.В.* Катализ в промышленности. 2017. №1. с. 18–30.
28. *Furimsky E.* Carbons and Carbon-Supported Catalysts in Hydroprocessing. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2008. 159 p.
29. Carbon Materials for Catalysis. Ed. by P. Serp, J.L. Figueiredo. Hoboken: John Wiley & Sons. 2009. 579 p.
30. *Serp P., Machado B.* Nanostructured Carbon Materials for Catalysis. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2015. 555 p.
31. *Бельская О.Б., Мироненко Р.М., Лихолобов В.А.* Теорет. эксперим. химия. 2012. т. 48. №6. с. 359–363.
32. *Mironenko R.M., Belskaya O.B., Gulyaeva T.I., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I., Lavrenov A.V., Likhobolov V.A.* Catal. Today. 2015. v. 249. p. 145–152.
33. *Mironenko R.M., Belskaya O.B., Zaikovskii V.I., Likhobolov V.A.* Monatsh. Chem. 2015. v. 146. №6. p. 923–930.
34. *Vetere V., Merlo A.B., Ruggera J.F., Casella M.L.* J. Brazilian Chem. Soc. 2010. v. 21. №5. p. 914–920.
35. *An K., Mussewhite N., Kennedy G., Pushkarev V.V., Baker R.L., Somorjai G.A.* J. Colloid Interface Sci. 2013. v. 392. №10. p. 122–128.
36. *Nakagawa Y., Takada K., Tamura M., Tomishige K.* ACS Catal. 2014. v. 4. №8. p. 2718–2726.
37. *Maccarrone M.J., Lederhos C.R., Torres G., Betti C., Coloma-Pascual F., Quiroga M.E., Yori J.C.* Appl. Catal. A: Gen. 2012. v. 441–442. p. 90–98.
38. *Mironenko R.M., Belskaya O.B., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I., Lavrenov A.V., Likhobolov V.A.* Catal. Today. 2017. v. 279. p. 2–9.
39. *Yermakov Yu.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolev V.A., Likhobolov V.A., Chuvilin L.V., Bogdanov S.V.* React. Kinet. Catal. Lett. 1987. v. 33. №2. p. 435–440.
40. Патент США №4978649, опубл. 18.12.1990.
41. Авт. свид. СССР №1706690, опубл. 23.01.1992.
42. *Плаксин Г.В.* Химия уст. разв. 2001. т. 9. №5. с. 609–620.
43. *Суровикин В.Ф., Суровикин Ю.В., Цеханович М.С.* Рос. хим. журн. 2007. т. 51. №4. с. 111–118.
44. *Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.* Химия уст. разв. 2015. т. 23. №6. с. 645–652.
45. *Суровикин В.Ф.* Рос. хим. журн. 2007. т. 51. №4. с. 92–97.
46. *Раздьяконова Г.И., Лихолобов В.А.* Каучук и резина. 2013. №3. с. 16–19.
47. *Yakukhnov S.A., Pentsak E.O., Galkin K.I., Mironenko R.M., Drozdov V.A., Likhobolov V.A., Ananikov V.P.* ChemCatChem. 2018. v. 10.
48. *Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Солодовниченко В.С., Гуляева Т.И., Кряжев Ю.Г., Лихолобов В.А.* Кинетика и катализ. 2016. т. 57. №2. с. 223–227.
49. *Belskaya O.B., Mironenko R.M., Talsi V.P., Rodionov V.A., Gulyaeva T.I., Sysolyatin S.V., Likhobolov V.A.* Catal. Today. 2017. in press.
50. *Ribeiro F.H., Schach von Wittenau A.E., Bartholomew C.H., Somorjai G.A.* Catal. Rev. Sci. Eng. 1997. v. 39. №1–2. p. 49–76.
51. *Boudart M.* Chem. Rev. 1995. v. 95. №3. p. 661–666.
52. *Neri G., Musolino M.G., Milone C., Pietropaolo D., Galvagno S.* Appl. Catal. A: Gen. 2001. v. 208. №1–2. p. 307–316.
53. *Carturan G., Facchin G., Cocco G., Navazio G., Gubitoso G.* J. Catal. 1983. v. 82. №1. p. 56–65.
54. *Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M.* Catal. Lett. 2002. v. 84. №3–4. p. 205–208.
55. *Coq B., Figueras F.* Coord. Chem. Rev. 1998. v. 178–180. p. 1753–1783.
56. *Belskaya O.B., Talsi V.P., Mironenko R.M., Rodionov V.A., Sysolyatin S.V., Likhobolov V.A.* J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. v. 420. p. 190–199.
57. *Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Талзи В.П., Родионов В.А., Сысолятин С.В., Лихолобов В.А.* Изв. АН. Сер. хим. 2016. №6. с. 1535–1540.
58. *Belskaya O.B., Mironenko R.M., Talsi V.P., Rodionov V.A., Sysolyatin S.V., Likhobolov V.A.* Procedia Eng. 2016. v. 152. p. 110–115.
59. *Grosso E., Agostini G., Piovano A., Muddada N.B., Leofanti G., Pellegrini R., Portale G., Longo A., Lambertini C.* J. Catal. 2012. v. 287. p. 44–54.
60. *Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu.* Appl. Catal. A: Gen. 2013. v. 451. p. 251–281.
61. *Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H.P., Okhlopkova L.B., Lisitsyn A.S., Likhobolov V.A.* Carbon. 2000. v. 38. №8. p. 1241–1255.
62. *Krishnankutty N., Vannice M.A.* J. Catal. 1995. v. 155. №2. p. 312–326.
63. *Chen K.C., Pan Y.X., Liu C.J.* Science China Chem. 2010. v. 53. №7. p. 1598–1602.
64. *Farkas G., Hegedüs L., Tungler A., Máthé T., Figueiredo J.L., Freitas M.* J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. v. 153. №1–2. p. 215–219.
65. *Бельская О.Б., Мироненко Р.М., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Лихолобов В.А.* Изв. АН. Сер. хим. 2018. №1. с. 71–78.
66. *Sinfelt J.H., Cusumano J.A.* In: Advanced Materials in Catalysis. Ed. by J.J. Burton, R.L. Garten. New York: Academic Press. 1977. p. 1–31.
67. *Jiang H.-L., Xu Q.* J. Mater. Chem. 2011. v. 21. №36. p. 13705–13725.
68. *Sankar M., Dimitratos N., Miedziak P.J., Wells P.P., Kiely C.J., Hutchings G.J.* Chem. Soc. Rev. 2012. v. 41. №24. p. 8099–8139.
69. *Singh A.K., Xu Q.* ChemCatChem. 2013. v. 5. №3. p. 652–676.
70. *Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новотор-*

- цев В.М. Успехи химии. 2014. т. 83. №8. с. 718–732.
71. Wu D., Kusada K., Kitagawa H. Sci. Technol. Adv. Mater. 2016. v. 17. №1. p. 583–596.
72. Huang C., Yang X., Yang H., Huang P., Song H., Liao S. Appl. Surf. Sci. 2014. v. 315. p. 138–143.
73. Tang M., Mao S., Li M., Wei Z., Xu F., Li H., Wang Y. ACS Catal. 2015. v. 5. №5. p. 3100–3107.
74. Chen J., Liu X., Zhang F. Chem. Eng. J. 2015. v. 259. p. 43–52.
75. Suppino R.S., Landers R., Cobo A.J.G. Appl. Catal. A: Gen. 2016. v. 525. p. 41–49.
76. Zhang J., Gao K., Wang S., Li W., Han Y. RSC Adv. 2017. v. 7. №11. p. 6447–6456.
77. Mitra A., Jana D., De G. Ind. Eng. Chem. Res. 2013. v. 52. №45. p. 15817–15823.
78. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Лихолобов В.А. Изв. АН. Сер. хим. 2017. №4. с. 673–676.
79. Hronec M., Fulajtarová K., Liptaj T. Appl. Catal. A: Gen. 2012. v. 437–438. p. 104–111.
80. Hronec M., Fulajtarová K., Mičušík M. Appl. Catal. A: Gen. 2013. v. 468. p. 426–431.
81. Hronec M., Fulajtarová K. Catal. Commun. 2012. v. 24. p. 100–104.
82. Coq B., Figueras F. J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. v. 173. №1–2. p. 117–134.
83. Gallezot P., Richard D. Catal. Rev. Sci. Eng. 1998. v. 40. №1–2. p. 81–126.
84. Santori G.F., Casella M.L., Ferretti O.A. J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. v. 186. №1–2. p. 223–239.