

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Ивановский государственный химико-технологический университет»

На правах рукописи



ЛАТЫПОВА АДЕЛЬ РИШАТОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ
ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРОАНИЛИНА НА
ОСНОВЕ Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/C, Pd/SiO₂**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени

Кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор Лефедова О.В.

Тверь – 2021

СОДЕРЖАНИЕ		Стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ		4
ВВЕДЕНИЕ		5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ		12
1.1 Каталитически активные материалы на основе металлов		12
1.1.1 Получение каталитически активных материалов на основе металлов		12
1.1.2 Физико-химические закономерности формирования каталитически активных частиц		22
1.1.3 Взаимосвязь структуры, физико-химии каталитически активных материалов с их активностью		29
1.2 Обзор метал-содержащих гетерогенных систем, катализирующих процессы жидкофазной гидрогенизации нитроароматических соединений		40
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ		47
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ		50
2.1 Материалы и реактивы, используемые в работе		50
2.2 Методики получения носителей		51
2.2.1 Методика получения немодифицированного кремнезема		51
2.2.2 Методика получения органомодифицированного кремнезема		52
2.2.3 Методика получения модифицированного γ -Al ₂ O ₃		53
2.2.4 Методика получения палладий-содержащих материалов		53
2.3 Физико-химические методы анализа, используемые в работе		54
2.3.1 Импульсная хемосорбция водорода		54
2.3.2 Температурно-программируемое восстановление		55
2.3.3 Температурно-программируемая десорбция аммиака		56
2.3.4 Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота		57
2.3.5 Рентгенофазовый анализ		57
2.3.6 ИК-Фурье спектроскопия		57
2.3.7 Сканирующая электронная микроскопия		58
2.3.8 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения		58
2.3.9 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия		58
2.3.10 Рентгенофлуоресцентный анализ		59
2.3.11 Газовая хроматография		60
2.4 Методика кинетического эксперимента		61
2.4.1 Описание схемы кинетической установки		61
2.4.2 Методика проведения кинетического эксперимента		64

2.4.3	Методы обработки результатов кинетического эксперимента	64
2.5	Активность полученных палладий-содержащих материалов в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина	65
2.5.1	Динамика изменения активности палладий-содержащих материалов	65
2.5.2	Данные кинетики гидрогенизации 4-нитроанилина по исходному соединению и продукту реакции – 1,4-фенилендиамину	71
3.	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	77
3.1	Закономерности восстановления оксида палладия водородом	77
3.2	Динамика изменений структурных и физико-химических характеристик палладий-содержащих материалов	79
3.2.1	Динамика изменений кислотных свойств носителей	80
3.2.2	Динамика изменений химического состава поверхности носителей и палладий-содержащих материалов	84
3.2.3	Динамика изменений физической удельной площади поверхности и пористости палладий-содержащих материалов	96
3.2.4	Динамика изменений электронного состояния палладия в композитах, использованных для катализа жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина	103
3.2.5	Динамика изменений удельной площади поверхности, дисперсности и размера частиц палладия в композитах	107
3.3	Управление каталитической активностью композитов через дизайн поверхности стабилизирующей матрицы носителя	113
4.	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	127
	ПРИЛОЖЕНИЕ	144

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТЕМ/ПЭМ – High resolution transmittance electron microscopy, просвечивающая электронная микроскопия

XPS/РФЭС – X-ray photoelectron spectroscopy, рентгенофотоэлектронная спектроскопия

EXAFS – Extended X-Ray Absorption Fine Structure, спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения

ПГК Pd – полиядерные гидроксокомплексы палладия

TPR/ТПВ – Temperature-programmed reduction, температурно-программируемое восстановление

XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure, спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения

TG-DТА/ТГ-ДТА – Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer, термогравиметрический/ дифференциальный термический анализ

TPD/ТПД – Temperature-programmed desorption, температурно-программируемая десорбция

TOF – turnover frequency, частота оборотов, с^{-1}

SMSI – Strong metal support interaction, сильное взаимодействие металл-носитель

DDAO – N,N-диметилдодециламин N-оксид

АРТМОС/АПТМОС – аминопропилтриметоксисилан

TEOS/ТЭОС – тетраэтоксисилан

FTIR – Fourier-transform infrared spectroscopy, ИК-Фурье-спектроскопия

SEM/СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

r – каталитическая активность, $\text{ммоль}_{\text{водорода}} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

$W_{\text{выход амина}}$, % - массовая доля продукта в реакционной смеси

$k_{4\text{-НА}}$ – константы скорости гидрогенизации по 4-нитроанилину, $\text{ммоль}_{4\text{-НА}} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1}$

$k_{\text{ФДА}}$ – константы скорости гидрогенизации по 1,4-фенилендиамину, $\text{ммоль}_{\text{ФДА}} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1}$

ВВЕДЕНИЕ

Материалы различной пористости и структуры представляют большой интерес из-за их широкого применения в различных областях – прежде всего, в адсорбционных и каталитических процессах. Производство и разработка каталитически активных материалов – актуальное и интенсивно развивающееся направление, затрагивающее интересы современной неорганической, органической, физической химии, так как до ~ 90 % всех процессов в современной химической промышленности протекают с участием катализаторов. В сфере современного материаловедения предъявляются все более конкретные требования к структурным и физико-химическим характеристикам материалов в целях повышения эффективности и экологической чистоты промышленных процессов при снижении энергоемкости и материальных затрат. Это обуславливает развитие теории синтеза неорганических, гибридных и композитных материалов с заданными характеристиками, а также поиск взаимосвязи между характеристиками материалов и областями их практического применения. Это крайне важно для развития теоретических принципов подбора материалов под конкретные задачи. Одной из таких задач является поиск и создание эффективных каталитических систем [1-6].

Наиболее важными характеристиками любой каталитической системы является активность, стабильность работы катализатора (срок жизни), его селективность по отношению ко всем возможным продуктам реакции. Известно, что в промышленных процессах стабильность работы каталитически активных материалов играет важную роль. Увеличение срока службы катализатора является важной задачей при планировании и организации химических производств, именно поэтому данная проблема находится в фокусе академических и технологических исследований по сей день. Причин потери активности катализатора достаточно много: смывание металла с матрицы носителя, агломерация металлических частиц, наличие примесей в исходном соединении и в реакционной смеси, отравление

активных центров водяным паром, уменьшение площади поверхности из-за блокировки центров продуктами и шлаками, а также вследствие протекания процесса рекристаллизации и пр. [7-10]. Можно полагать, что выявление и понимание взаимосвязей между дезактивацией активных центров и изменениями в структурных и физико-химических свойствах каталитически активных материалов позволит обоснованно подойти к разработке способов получения высокоэффективных каталитических систем. Задачи определения причин дезактивации, а также взаимосвязи каталитической активности с физико-химическими характеристиками и структурой материалов, обладающих каталитической активностью, все еще требуют систематического накопления экспериментальных данных, что позволит в будущем научно обоснованно подходить к подбору физико-химических и структурных характеристик материалов на основании теоретических представлений.

Актуальность работы и степень разработанности темы:

Нитроанилины и его замещенные являются важнейшими продуктами промышленности тонкого органического синтеза. При гидрогенизации данного класса соединений получают ароматические амины широкого спектра применения, в частности, в качестве красителей различных марок, стабилизаторов волокон, в производстве синтетических смол и пр.

Наиболее перспективным способом получения ароматических аминов является каталитическая гидрогенизация замещенных нитроанилинов с использованием катализаторов на основе палладия. Однако, на данный момент времени, причины стабильности работы палладиевых катализаторов, взаимосвязь активности со структурой, физико-химическими свойствами под воздействием различных факторов в условиях гидрогенизации остаются не раскрытыми и практически не обсуждаются в литературе.

В связи с этим, проведение сравнительного анализа результатов систематических исследований новых систем, типа $\text{Pd/SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ с

известными системами: Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/C_{АР-Д}, Pd/SiO₂ представляет интерес с теоретической и практической точек зрения.

В работе обсуждается взаимосвязь структуры, строения и физико-химических характеристик палладий-содержащих материалов с их каталитическими свойствами в процессе гидрогенизации 4-нитроанилина на основе полученных экспериментальных данных.

Основные результаты исследования получены в рамках проекта, поддержанного Российским научным фондом «Каталитические системы в процессах получения синтетического топлива и его компонентов», № 18-79-10157.

Цель и задачи исследования:

Целью настоящей работы являлось установление взаимосвязи между структурой материалов на основе палладия, нанесенного на твердофазные матрицы (SiO₂, γ -Al₂O₃, C_{АР-Д}) с их физико-химическими свойствами и каталитической активностью в процессе жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина.

Для достижения поставленной цели решались следующие взаимосвязанные задачи:

1. Получение материалов Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/C_{АР-Д}, Pd/SiO₂, Pd/SiO₂-C₃H₆-NH₂, Pd/ γ -Al₂O₃ с γ -Al₂O₃ обработанным 15% водным раствором HNO₃ методом осаждения из солянокислого раствора тетрахлоропалладата (II) водорода.
2. Определение структурных характеристик полученных материалов.
3. Определение физико-химических характеристик полученных палладий-содержащих материалов, а также их каталитической активности в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина.
4. Определение основных параметров процесса жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина в растворе 2-пропанола при различных содержаниях Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/C_{АР-Д}, Pd/SiO₂ катализаторов.

5. Анализ основных взаимосвязей структурных и физико-химических характеристик полученных Pd-содержащих катализаторов с параметрами процесса конверсии 4-нитроанилина до 1,4-фенилендиамина.

Научная новизна. В процессе выполнения данного диссертационного исследования впервые получены следующие важные результаты:

- синтезированы палладий-содержащие материалы методом водно-щелочного гидролиза тетрахлорпалладата водорода на таких стабилизирующих матрицах, как $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. 15% водным раствором HNO_3 ;

- изучены кинетические закономерности жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина в присутствии каталитически активных палладий-содержащих материалов: $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{C}_{\text{AP-д}}$, $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. HNO_3 ;

- установлены параметры строения и пространственной структуры палладий-содержащих материалов: $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{C}_{\text{AP-д}}$, $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. HNO_3 и их взаимосвязь с каталитической активностью палладиевых композитов;

- установлены физико-химические характеристики палладий-содержащих материалов: $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{C}_{\text{AP-д}}$, $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. HNO_3 и их взаимосвязь с каталитической активностью палладиевых композитов.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Полученные результаты могут быть использованы для развития научно-обоснованных подходов к подбору эффективных и стабильных каталитических систем для процессов гидрогенизации. Высокая точность и надежность определения значений физико-химических и структурных характеристик синтезированных каталитически активных материалов позволит использовать их в качестве справочных данных.

Полученные экспериментальные данные будут включены в учебно-методические пособия, посвященные описанию современных адсорбционных

методов и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии в изучении поверхности, как неорганических гибридных носителей, так и гетерогенных катализаторов на их основе.

Личный вклад автора заключается в постановке цели, задач работы, в получении палладий-содержащих материалов, в проведении экспериментальных методов исследования (РФЭС, ТПР H_2 , ТПД NH_3 , импульсная хемосорбция водорода, ИК-Фурье спектроскопия, кинетические эксперименты, газохроматографический анализ), в проведении расчетов, расшифровке результатов физико-химических методов исследования, в анализе и обобщении полученных результатов, написании и подготовке к публикации научных статей и тезисов докладов.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается использованием комплекса независимых методов исследования, подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных на современном высокоточном оборудовании, и публикациями в рецензируемых научных журналах.

Апробация результатов исследования подтверждается имеющимися публикациями, а также выступлениями на конференциях: IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы», 21-26 мая 2017 года, г. Новосибирск. Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века», 15-20 мая 2017 года, г. Иваново. Всероссийская молодёжная конференция с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов", РХТУ им. Д.И. Менделеева, 30 ноября – 1 декабря 2017 года, г. Москва. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level", 20-23 мая 2018 года, г. Москва. Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века», 16-28 апреля 2018 года, г. Иваново. Всероссийская научная конференция «Фундаментальные науки – специалисту нового века» 13-24 апреля 2019 года, г. Иваново.

Благодарности. Автор искренне благодарен научному руководителю доктору химических наук, профессору Лефедовой Ольге Валентиновне за неизменную поддержку и неоценимую помощь на всех этапах работы. Автор выражает глубокую признательность и благодарность д.х.н., доц. Вашурину А.С., д.х.н., доц. Долуде В.Ю., к.х.н., доц. Быкову А.В. за ценные научные консультации при обсуждении отдельных экспериментальных результатов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий и/или индексирующихся в международных базах цитирований Scopus и WoS и тезисах 6 докладов в материалах конференций различного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения; трех глав, заключения, списка литературы и приложения. Общий объем диссертации 157 страниц, включая 39 таблиц, 113 рисунков. Список использованных источников литературы содержит 157 наименований.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Получение палладий-содержащих материалов методом водно-щелочного гидролиза тетрахлорпалладата водорода в присутствии матриц γ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 обр. HNO_3 , $\text{C}_{\text{AP-д}}$, SiO_2 - C_3H_6 - NH_2 , как надежный способ синтеза палладий-содержащих материалов, обладающих каталитической активностью.

2. Взаимосвязь между параметрами строения и пространственной структуры палладий-содержащих материалов: $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{C}_{\text{AP-д}}$, Pd/SiO_2 - C_3H_6 - NH_2 , $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. HNO_3 и их каталитической активностью в гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола.

3. Взаимосвязь между концентрацией сильных кислотных центров Льюиса на поверхности матрицы носителя и каталитической активности палладиевой фазы. Наличие сильных кислотных центров Льюиса во многом определяет высокую каталитическую активность и дальнейшую динамику ее снижения в ходе эксплуатации палладий-содержащих материалов в качестве катализирующих агентов в процессе гидрогенизации 4-нитроанилина.

4. Способ управления концентрацией кислотных центров Льюиса материалов и каталитической активностью через химический состав поверхности стабилизирующей матрицы носителя палладиевой фазы. В частности, включение в структуру поверхности носителя аминопропильных групп увеличивает каталитические свойства палладий-содержащего кремнезема благодаря большей концентрации кислотных центров Льюиса.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Каталитически активные материалы на основе металлов

1.1.1 Получение каталитически активных материалов на основе металлов

При постановке задачи синтеза катализаторов крайне важно изучение литературы, касающейся данного вопроса. От выбора методики получения материала зависят его структура, активность, экономическая рентабельность, что в итоге предопределяет перспективность внедрения катализатора в технологии промышленности тонкого органического синтеза.

В данном разделе рассмотрены некоторые методы получения катализаторов, наиболее часто встречающиеся в научной периодике. Также проведена сравнительная оценка о взаимосвязи метода синтеза, выбора исходных реагентов со структурой и активностью получаемых катализаторов.

Состав нанесенных катализаторов, часто обсуждаемых в литературе, очень прост и включает два компонента – металл и носитель. Однако, всего лишь изменяя структурные характеристики активной фазы (дисперсность, форма частиц металла, распределение металла внутри зерен носителя) и носителя (размер зерна, пористость, удельная поверхность), можно создать набор катализаторов для широкого спектра окислительно-восстановительных процессов [3-6].

Нельзя не сказать и об экологической проблеме производства катализаторов, как одной из самых загрязняющих промышленных отраслей [11, 12]. Поэтому целесообразно начать обсуждение с проблемы выбора исходного сырья. Авторами статьи [13] для синтеза катализаторов были взяты три различных предшественника – трис(этилендиамин) никеля (III), ацетат никеля (II) и нитрат никеля (II). Металл наносили на оксид кремния, который после пропитки раствором соли никеля обрабатывали ультразвуком. Материал сушили 24 часа при 110 °С на воздухе и затем 4 часа обжигали при 500 °С. Сравнительный анализ удельной поверхности носителя и

катализаторов показал, что при синтезе с использованием трис(этилендиамина) никеля, нитрата никеля и ацетата никеля удельная поверхность изменялась незначительно – на 11, 10 и 9%, соответственно. Наибольшие удельная площадь металлической поверхности и дисперсность металла были обнаружены у катализатора, полученного из органической соли (5% Ni/SiO₂-EN), тогда как для катализаторов из нитрата (5% Ni/SiO₂-NI) и ацетата никеля (5% Ni/SiO₂-AC) значения удельных площадей металлической поверхности и дисперсность металла были практически одинаковы (таблица 1).

Таблица 1. Характеристики катализаторов из разных предшественников [13]

Материал	S, м ² /гр.	S _{металл} , м ² /гр.	D, %	(H ₂) ммоль/гр.
SiO ₂	375,7	-	-	-
5% Ni/SiO ₂ -EN	333,6	156	3,6	90,5
5% Ni/SiO ₂ -NI	336,4	50,9	11,0	29,6
5% Ni/SiO ₂ -AC	342,9	48,5	11,6	28,2

Авторы работы не делают никаких предположений о влиянии строения предшественника на каталитические и структурные свойства катализаторов. Однако, предоставленные результаты показывают лучшую результативность по конверсии гидрирования нитробензола и селективности по анилину (таблица 2). Исходя из особенностей строения молекул каждого из предшественников, можно предположить, что благодаря наличию внешней и внутренней координационных сфер, молекулы трис(этилендиамин) никеля крупнее и при адсорбции, экранируя друг друга, более равномерно распределяются по поверхности.

Таблица 2. Данные кинетики гидрирования нитробензола [13]

Катализатор	Растворитель	T, °C	P, атм	r, моль/(ч*г)
Ni-5/SiO ₂ -EN	Этанол	90	10	-
Ni-5/SiO ₂ -NI				0.26
Ni-5/SiO ₂ -AC				0.26

На основании приведенных результатов, а также анализа данных ряда работ [14-17], посвященных получению катализаторов из соответствующих органических солей металлов, можно заключить, что металлоорганические соединения позволяют получать катализаторы с физико-химическими и структурными характеристиками, обеспечивающими высокие показатели активности и селективности (таблицы 1-3).

Таблица 3. Данные по конверсии и селективности гидрирования нитробензола [13]

Катализатор	Конверсия, % (НБ)	Селективность, %			
		А	НЗ	АБ+ГАБ	АЗОБ
Ni-5/SiO ₂ -EN	100	98,7	-	-	-
Ni-5/SiO ₂ -NI	20,1	58,1	35,1	1,9	4,9
Ni-5/SiO ₂ -AC	19,6	56,5	36,7	1,7	5,1

Однако, использование металлоорганических соединений в промышленности сопровождается рядом экологических проблем. Это загрязнение окружающей среды различными компонентами синтеза – предшественниками активной фазы, а также органическими растворителями [18, 19]. Также следует принимать во внимание необходимость энергозатрат на дополнительные промышленные блоки очистки катализаторов от органических растворителей и дальнейшую переработку/утилизацию органических отходов. В связи с этим, поиск методов получения эффективных катализаторов, использующих экологически более безопасные соединения, крайне важен и актуален.

Работа [8], посвященная изучению активности и дезактивации палладиевых катализаторов, полученных из ацетата, нитрата и хлорида палладия, может служить еще одним примером. В качестве носителей были взяты кремнезем MCM-41 и SiO₂ для хроматографии. MCM-41 является высокоупорядоченной мезопористой модификацией кремнезема с гексагональной двухмерной структурой пор [20]. Катализаторы получали методом пропитки по влагоемкости носителей. После обработки носителей растворами предшественников, материалы сушили при 110°C в течение ночи

и прокачивали при 500°C в течение 2 часов. Снимки полученных катализаторов с просвечивающей электронной микроскопии приведены на рисунке 1.

Как можно видеть, распределение и размер частиц Pd зависели, как от выбора прекурсора, так и носителя (таблица 4). Для обоих носителей наиболее равномерное распределение металла и большая дисперсность были получены из хлорида палладия (рисунок 1).

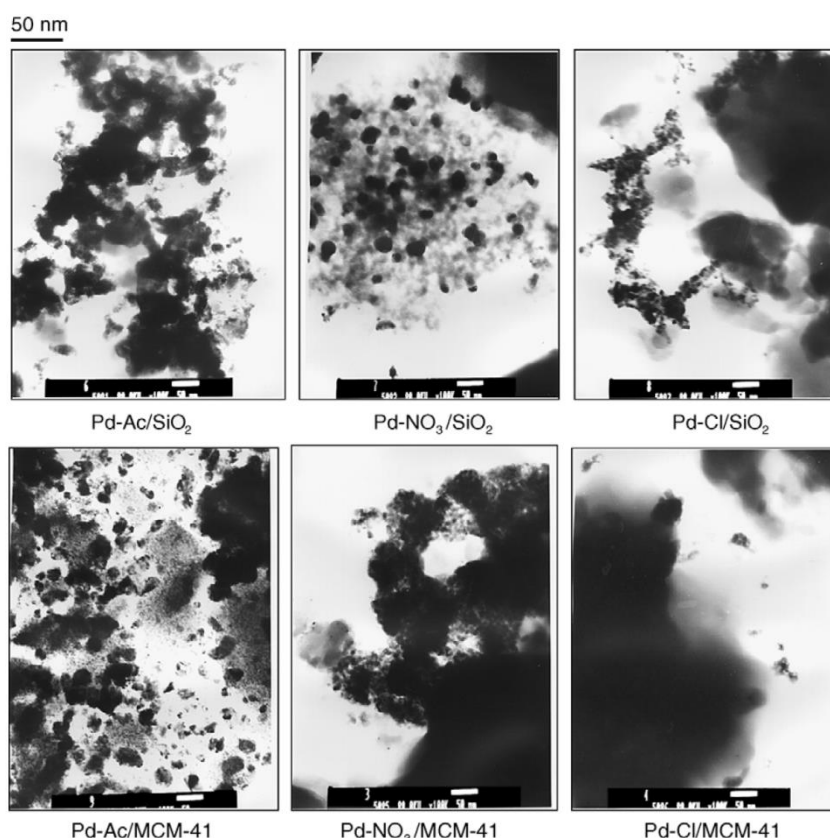


Рисунок 1. ТЕМ микрофотографии палладиевых катализаторов [8]

По данным импульсной хемосорбции CO, большие значения дисперсности были у катализаторов, нанесенных на MCM-41 (таблица 4). Это легко объяснить большей удельной поверхностью носителя MCM-41. Однако, если сравнивать пару Pd-Ac/SiO₂ и Pd-Ac/MCM-41, при использовании ацетата палладия в качестве предшественника при нанесении палладия на SiO₂ был получен более дисперсный катализатор.

И на снимке ТЕМ для Pd-Ac/SiO₂ металл распределён более равномерно (рисунок 1). Следовательно, даже при использовании носителя с

оптимальными текстурными характеристиками, неправильный выбор предшественника активных фаз может привести к результату хуже ожидаемого.

Таблица 4. Данные по структуре и активности палладиевых катализаторов [8]

Катализатор	D, %	Размер частиц PdO, нм	S _{ВЕТ} носителя, м ² /г	k·10 ³ моль/(мин·г)
Pd-Ас/SiO ₂	22.0	5.1	716	5.0
Pd-NO ₃ /SiO ₂	17.7	6.3		4.0
Pd-Cl/SiO ₂	26.1	4.3		8.5
Pd-Ас/MCM-41	17.7	6.3	921	4.1
Pd-NO ₃ /MCM-41	18.2	6.2		4.0
Pd-Cl/MCM-41	30.2	3.7		8.3

В целом, работ, посвященных синтезу катализаторов методом пропитки, крайне много [8, 13-17, 21-28], т.к. данные катализаторы отличаются высокие наблюдаемые скорости реакции и простота их получения. Однако, анализ данных литературы свидетельствует о том, что наиболее эффективными и стабильными являются катализаторы, полученные методом осаждения [29-34]. Метод осаждения может быть использован для получения катализаторов практически на любом носителе [29-34]. В статье [35] описан синтез катализатора 1% Pd/MgO, полученного добавлением водного раствора Pd(NO₃)₂ к носителю, суспензированному в растворе гидроксида натрия. После промывки, катализатор сушили в течение ночи при 383 К. и затем восстанавливали в токе водорода в диапазоне температур от 298 до 673 К. Авторы заключили, что в данных условиях синтеза дисперсность катализаторов не зависела от температуры восстановления.

Авторы работ [34, 36-38] получали катализаторы на оксиде цезия (IV). Используя методы РФЭС и EXAFS, авторы сделали выводы о том, что на поверхности носителя присутствовали большие количества ионов Pd²⁺ даже после восстановления при 773 К. Также, было сделано предположение о том,

что при высоких значениях pH при синтезе катализаторов возникает сильное взаимодействие ионов металлов с поверхностью носителя.

Весьма значимыми представляются результаты работ П.А. Симонова и А.В. Романенко [39, 40], касающиеся синтеза палладиевых катализаторов на оксидах кремния, вольфрама, таллия, ниобия, ванадия, титана, цезия, церия, галлия, индия, хрома, железа, а также алюминия. Кроме этого, в качестве носителей также были взяты соли сульфата бария, фосфата и фторида кальция. Авторы, используя гидролитическое осаждение палладия на суспензированный носитель, изучили закономерности процесса синтеза катализатора, а также влияние последовательности формирования и осаждения активной фазы палладия (таблица 5).

Таблица 5. Условия синтеза катализаторов [39]

Способ	Краткое описание условий синтеза	T, °C	pH	Размер частиц, нм
1	Добавление раствора H_2PdCl_4 к суспензии носителя в растворе Na_2CO_3	20	8	2,3
2	Смешение растворов Na_2CO_3, H_2PdCl_4 и последующее введение смеси в суспензию носителя в воде	20	6	4,1
3	Добавление раствора Na_2CO_3 к суспензии носителя в растворе H_2PdCl_4	20	8	2,0

Как следует из приведенных данных, способы синтеза 1 и 3 дают схожие по дисперсности катализаторы. Особенностью данного варианта синтеза является образование не мономерных, а полиядерных гидроксокомплексов палладия (ПГК Pd), которые более медленно, но прочно закрепляются на поверхности носителя и, как правило, формируют только корочковые структуры [41, 42].

Доля содержания ПГК среди других комплексных соединений палладия возрастала с увеличением pH среды в процессе осаждения [42], при этом также наблюдался рост степени использования зерна катализатора. По

данным микроскопии, вне зависимости от выбора носителя, метод осаждения ПГК Pd позволяет получать высокодисперсные катализаторы (рисунок 2).

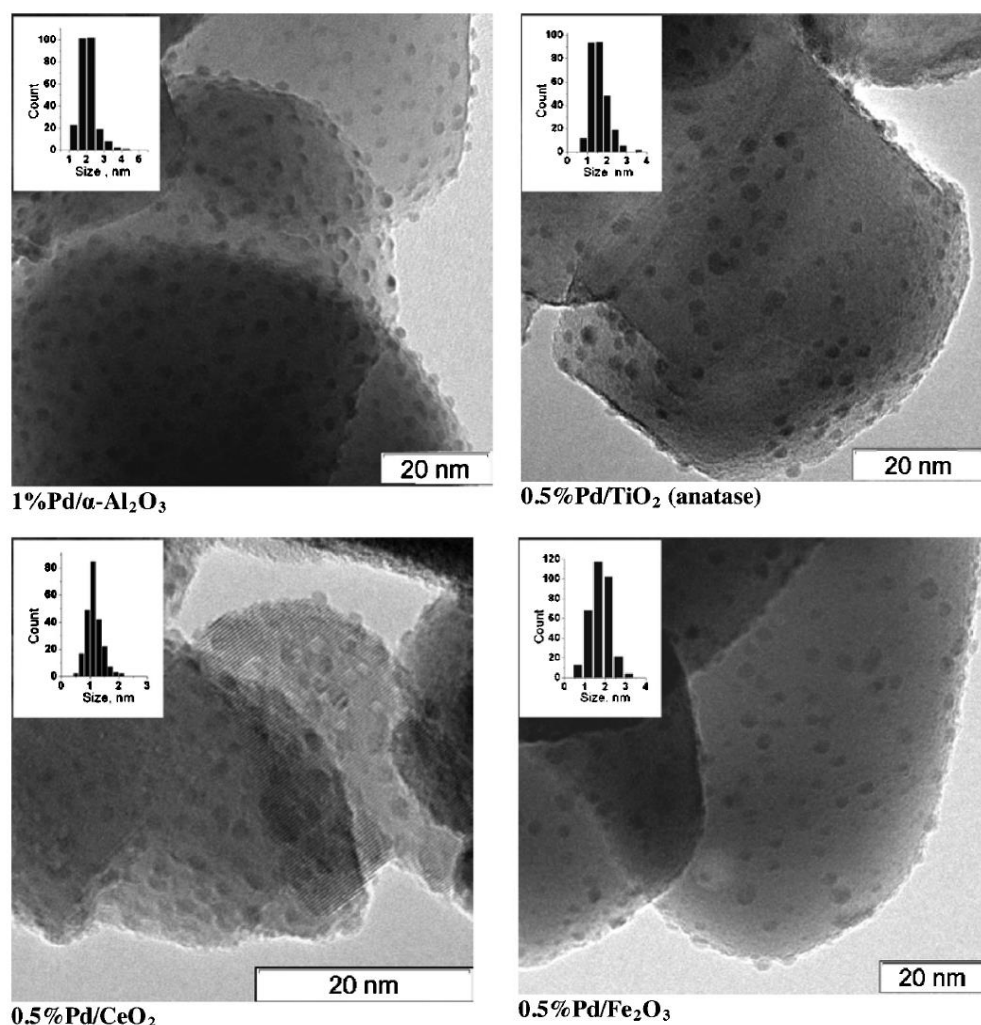


Рисунок 2. Палладиевые катализаторы, полученные методом осаждения ПГК-Pd [32]

Относительно недавно появился способ фотоосаждения палладиевых катализаторов, описанный в работе Амальрикопеску и Бозон-Вендура [43]. Металлические частицы палладия осаждали на SnO₂ путем облучения суспензированного носителя в водном растворе нитрата палладия. Средний размер частиц составил 4,5 нм. Важно отметить, что при использовании диоксида кремния и гамма оксида алюминия закрепления металла не происходило.

Интересный метод для получения монодисперсных частиц палладия в наномасштабном диапазоне на взвешенных SiO₂-частицах в смеси этанол / толуол, так называемый, контролируемый коллоидный синтез (ККС), был

разработан А. Беком и др. [23]. Суть метода заключалась в том, что на поверхности коллоидных частиц SiO_2 получали адсорбционный слой, обогащенный этанолом, толщиной около 1 нм. Этанол служил восстановителем для ионов Pd^{2+} , диффундирующих из жидкого раствора, обогащенного толуолом, в межфазный слой. Авторы работы [23] ожидали, что частицы металла под равномерным воздействием восстановителя, будут формироваться с одинаковой скоростью и будут равномерно распределены вдоль поверхности носителя (рисунок 3).

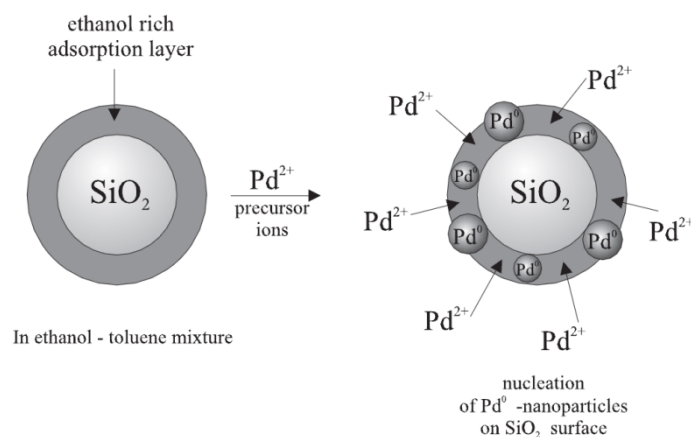


Рисунок 3. Контролируемый коллоидный синтез (ККС), описанный в [23]

Сравнение катализатора, полученного методом ККС, с аналогичной системой Pd/SiO_2 , и обычным способом (пропитка, прокалывание, восстановление в токе H_2), показало, что более узкое распределение частиц по размерам было достигнуто с помощью метода ККС. Каталитическая активность в гидрировании бензола была примерно одинакова для обоих образцов.

Определенную популярность приобрели материалы со структурой ядро@оболочка. Например, в работе [1] был получен катализатор $\text{Pt}@\text{SiO}_2$ для проведения высокотемпературных каталитических реакций (рисунок 4). Наночастицы $\text{Pt}@\text{SiO}_2$ были получены путем полимеризации диоксида кремния вокруг поверхности наночастиц платины с использованием темплатного золь-гель процесса. В коллоидный раствор Pt с pH 10-11 вводили контролируемое количество тетраэтоксисилана, разбавленного

метанолом для инициирования полимеризации диоксида кремния, а также содержащего тетрадецилтриметиламмоний бромид (ТТАВ) – темплата пористого пространства.

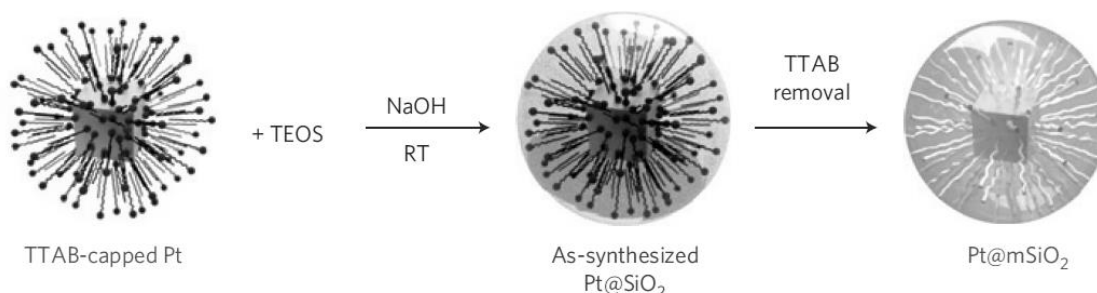


Рисунок 4. Схема синтеза частиц Pt@SiO₂ [1]

Синтезированный Pt@SiO₂ прокаливали при 350 °С в течение 2 часов на воздухе для удаления поверхностно-активных веществ ПАВ – ТТАВ. Снимки с просвечивающей электронной микроскопии, подтверждающие образование структуры ядро@оболочка, приведены ниже (рисунок 5).

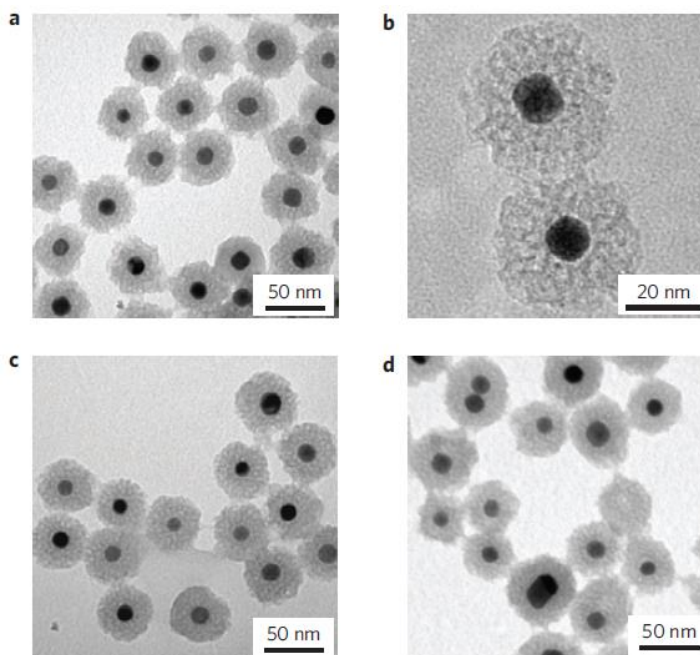


Рисунок 5. Изображения ПЭМ наночастиц Pt@SiO₂ после прокаливания при 350 °С (а, b), 550 °С (с) и 750 °С (d) [1]

Активность катализатора изучали в процессе окисления монооксида углерода. В качестве катализатора сравнения были взяты наночастицы платины, стабилизированные бромидом тетрадецилтриметиламмония (ТТАВ) (рисунок 6).

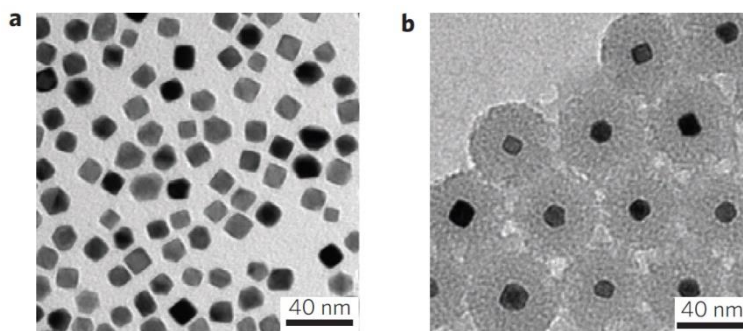


Рисунок 6. Изображения ПЭМ наночастиц а) Pt-TTAB, б) Pt@SiO₂ [1]

Так, если стабилизированные частицы Pt используют в процессах с температурным режимом до 270 °С, то покрытие частиц слоем кремнезема позволило придать катализатору Pt@SiO₂ большую термическую стабильность и использовать его при температурах выше 300 °С (рисунок 7).

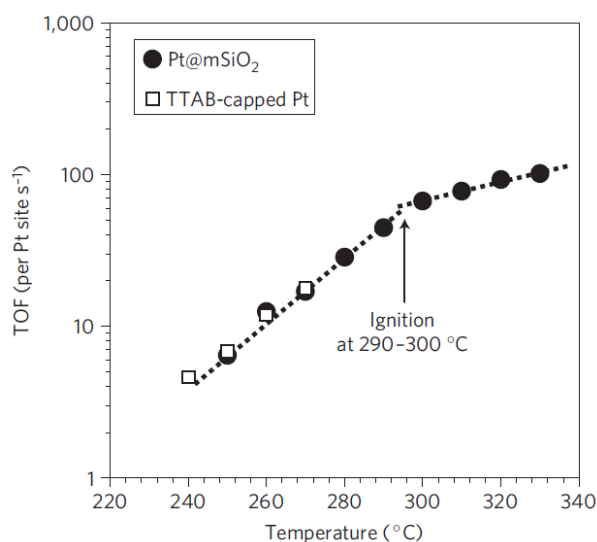


Рисунок 7. Активность катализаторов Pt-TTAB, Pt@SiO₂ в окислении СО при различных температурах [1]

Несмотря на то, что по активности Pt@SiO₂ не превзошел отдельные частицы Pt, показатели активности катализатора были не ниже, чем у наночастиц платины. Таким образом, очевидно, что не только природа металла определяет активность катализатора и поэтому выбор металла, соединения предшественника, природа и структура носителя, а также метод синтеза следует учитывать при подборе катализатора.

1.1.2 Закономерности формирования каталитически активных частиц палладия в ходе восстановления PdO водородом

Определяющую роль в катализе играет каталитическая фаза и ее структура. При этом для развития фундаментальных основ целенаправленного синтеза катализаторов крайне важно раскрытие физико-химических закономерностей формирования активных центров, связи между ними и строением каталитической фазы.

На данный момент стадии непосредственного синтеза и сушки достаточно широко исследованы [2, 4, 8, 14-17, 21, 23-28, 30, 32, 33, 41, 42, 44]. Тогда как процесс восстановления и активации металлической фазы все еще полностью раскрыт, несмотря на множество опубликованных работ по данной теме [29, 44-60]. Во многом, недостаточная степень изученности закономерностей восстановления оксидов металлов кроется в трудностях реализации экспериментов непосредственно *in situ*. Данная задача требует совмещения различных методов исследования, что далеко не всегда возможно. Некоторые методы исследования, такие как рентгенофотоэлектронная спектроскопия, в силу определенных требований к физическим параметрам камеры съемки (вакуум, определенная температура и т.д.) не могут гарантировать достоверность получаемых результатов из-за вклада сторонних процессов (присутствие сторонних веществ, газов, увеличение энтропии, тепловые эффекты адсорбции газов и паров на изучаемых материалах и т.д.).

В связи с этим анализ закономерностей восстановления оксидов металлов приходится проводить по оценке изменений в соединениях после тех или иных обработок или процессов. Так, например авторы работы [46] анализировали процесс восстановления оксида палладия с помощью данных спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия) и рентгеноструктурного анализа.

Процедура эксперимента описана следующим образом. Образец обрабатывали газовой смесью 1% O₂/N₂ (скорость потока 50 мл/мин) при

600°C в течение 1 часа. Рамановские спектры записывали после охлаждения образца до 30°C также в атмосфере 1% O₂/N₂. Далее образец продували азотом и снимали спектры после обработки различными газовыми смесями (рисунок 8).

Общий спектр комбинационного рассеяния (рисунок 8) показал, что процессы восстановления и окисления легко протекают уже при комнатной температуре. На первый взгляд, на спектрах видно полное отсутствие оксида палладия после обработки водородом. Однако авторы высказывают предположение, что Рамановская спектроскопия свидетельствует о восстановлении мелких частиц (менее 5 нм). Тогда как дать четкую информацию о состоянии более крупных частиц не представляется возможным.

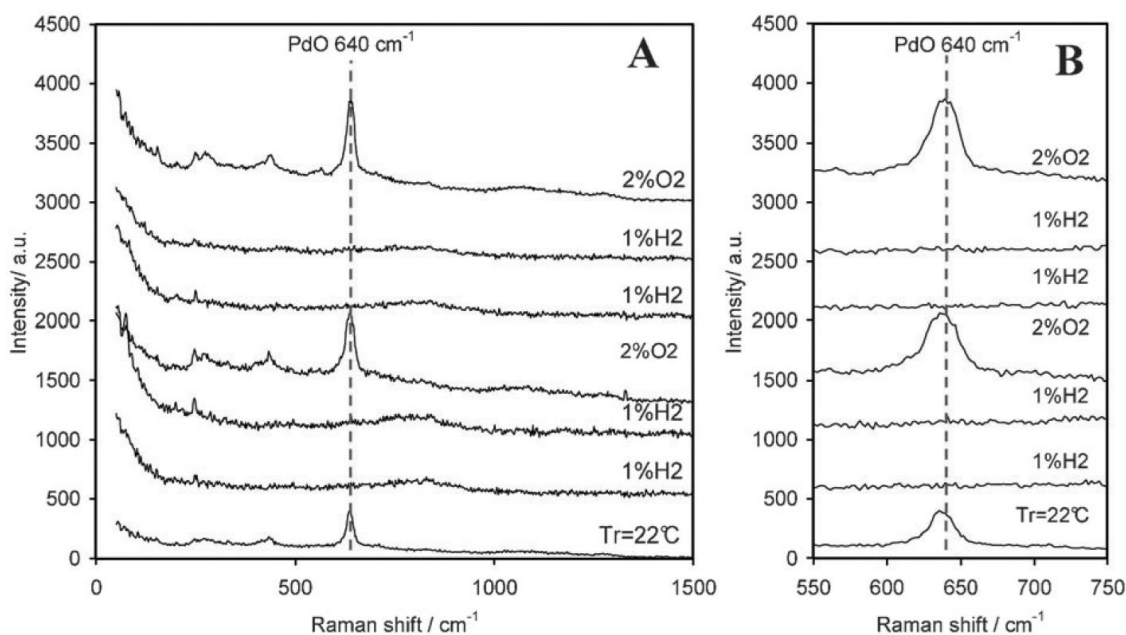


Рисунок 8. А - Рамановские спектры образца, обработанного разными газовыми смесями, В - увеличение основной полосы PdO

В связи с этим был проведен рентгеноструктурный анализ в условиях нагрева. Согласно дифрактограмме, полученной в атмосфере H₂/N₂ (рисунок 9), восстановление при 50°C действительно протекает не полностью. Снижение содержания оксида палладия наблюдается между 50 и 100°C и завершается между 100 и 150°C.

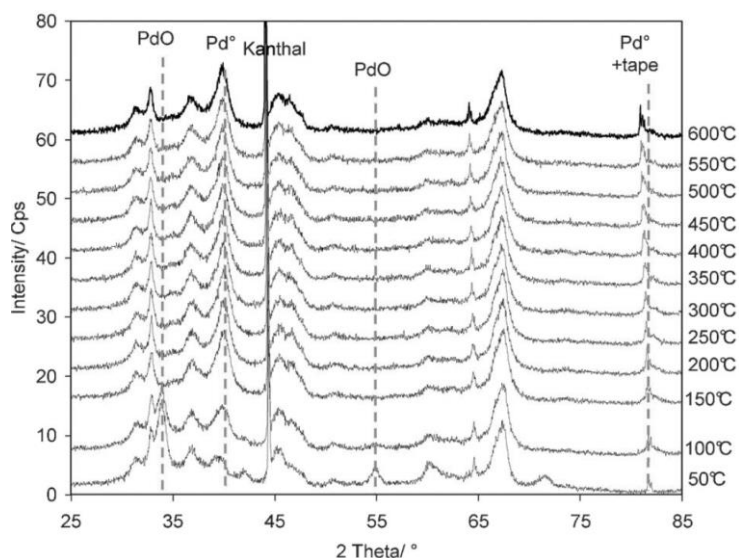


Рисунок 9. Дифрактограмма после восстановления под 2% H_2/He

Для более комплексного исследования авторы также провели температурно-программируемое восстановление предварительно восстановленного палладиевого катализатора для оценки влияния низкой температуры окружающей среды на процесс восстановления (рисунок 10).

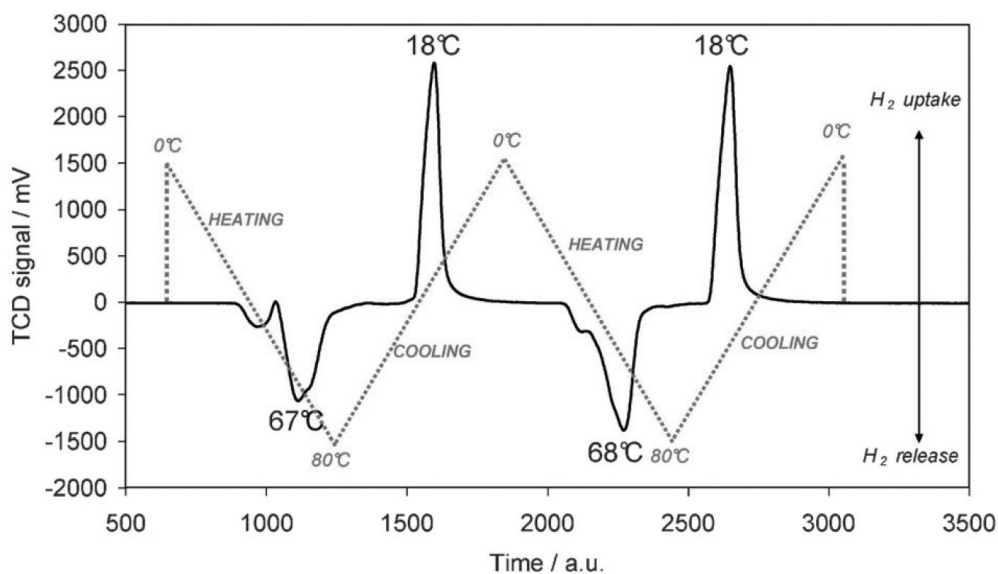


Рисунок 10. H_2 -TPR профили на интервале температур 0–80 °C

На рисунке 10 показано изменение сигнала H_2 во время двух циклов нагрева от 0 до 80°C и охлаждения от 80 до 0°C, соответственно. Во время нагревания, при 68°C наблюдали выделение водорода, что, вероятно, свидетельствует о разрушении ранее сформировавшегося гидрида палладия, тогда как при охлаждении в точке 18°C происходило поглощение водорода.

Авторы предполагают, что в данном случае кристаллиты палладия поглощают H_2 с образованием фазы PdH.

В другой работе [47] докладывается об исследовании процесса восстановления Pd/ γ -Al₂O₃. По данным временно-разрешенных XANE спектров было установлено, что восстановление PdO с помощью H₂ разделено на три этапа. Причем расход водорода на восстановление оксида палладия измеряется по экспоненциальной зависимости от времени процесса, что указывает на первый порядок реакции. Однако, при накоплении некоторого количества на поверхности металлического палладия, порядок реакции сменялся на нулевой. По мнению авторов, Ключевую роль на этой стадии должна играть диффузия атомов кислорода.

- 1) Адсорбция водорода: $H_2 \xrightleftharpoons{K_A} H_2^{(a)}$
- 2) Восстановление поверхностного оксида палладия с образованием поверхностного Pd^o: $PdO^* + H_2^{(a)} \xrightarrow{k_1} Pd^* + H_2O$
- 3) Диффузия атомов кислорода между поверхностным Pd^o и внутренним PdO: $Pd^* + PdO \xrightarrow{k_2} PdO^* + Pd$

Как правило, для большинства металлов скорость восстановления оксидов определяется уравнением первого порядка [48, 49]. Линейно ориентированное расположение атомов O в кристаллической структуре PdO [50] способствуют более быстрой миграции кислорода. В другой работе [51] представлены данные по кинетике восстановления водородом оксида палладия на диоксиде титана. Исследование проводили посредством совмещенного термогравиметрического и дифференциального термического (ТГА/ДТА) анализа.

Термограммы (ТГА/ДТА) (рисунок 11) показывают двухэтапный процесс. Первым этапом в процессе является индукционный период, где наблюдается небольшое, но заметное увеличение веса, в течение которого происходит адсорбция водорода, образование гидроксида палладия. В ходе второго этапа адсорбированный водород реагирует с частицами PdO с

образованием воды, что отражает существенное падение массы. Эта стадия имеет быструю кинетику с порядком реакции 0,55 и нулевым по отношению к PdO и H₂, соответственно.

При адсорбции водорода на оксиде палладия происходит формирование гидроксильных групп на поверхности палладия, которые, в дальнейшем, более легко образуют молекулы воды, облегчая протекание процесса восстановления PdO в Pd⁰. Классическое представление химизма процесса образования воды в ходе восстановления оксидов металлов можно представить следующими уравнениями [45, 52-54]:

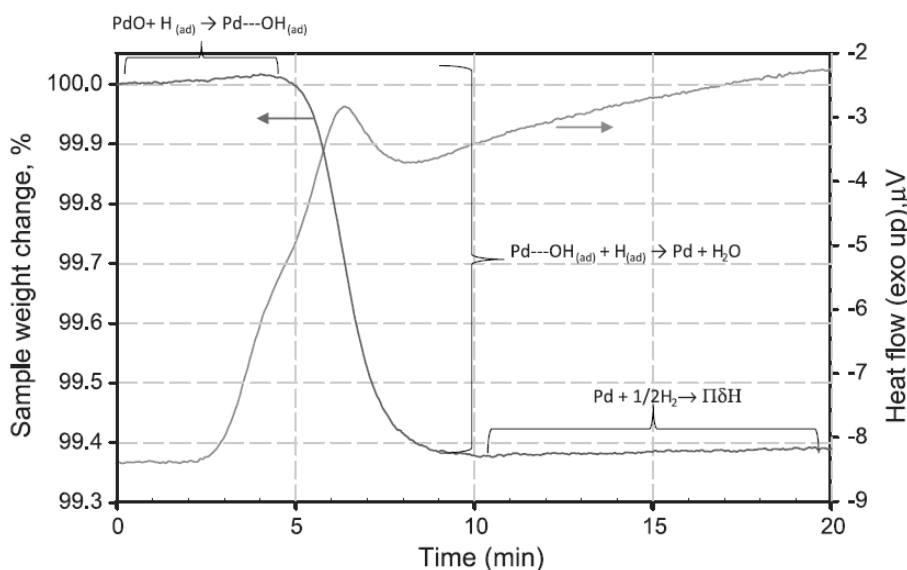
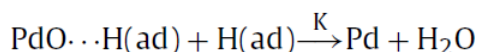
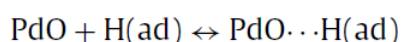
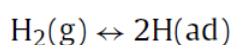


Рисунок 11. Термограмма ТГА/ДТА для 3% PdO/TiO₂, изотермический цикл при 30°C, продувочный газ: 2% H₂ в аргоне

Кинетика процесса восстановления также зависит от количества загрузки палладия на носителе. Согласно данным ТГА для катализаторов с различным содержанием палладия увеличение времени индукции является линейным в зависимости от количества загруженного Pd (рисунок 12).

Авторы установили, что увеличение концентрации водорода в смеси влияет на время индукции (рисунок 13). При увеличении содержания H₂ до 50 об. % время насыщения материала водородом уменьшилось в ~1,5 раза,

тогда как уменьшение содержания H_2 до 2 об. % увеличило время насыщения более чем в 5 раз.

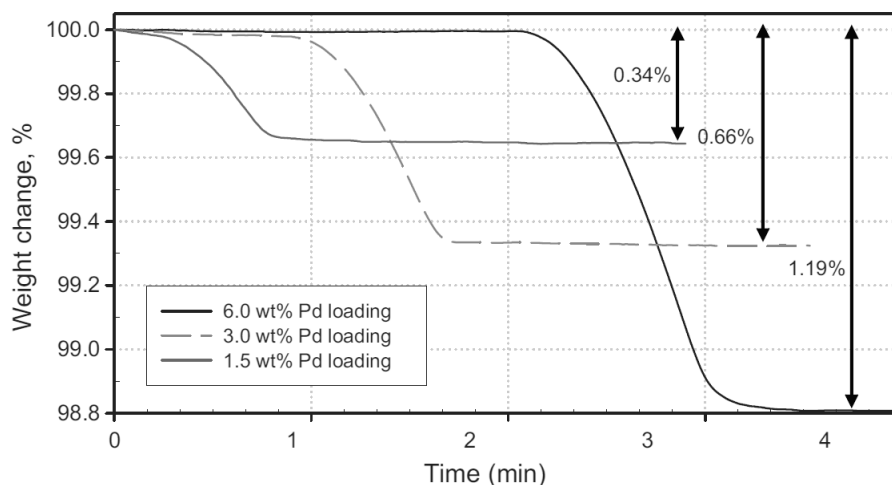


Рисунок 12. Данные ТГА по изменению массы PdO/TiO_2 при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в токе смеси 10 об.% H_2/Ar

При этом, скорость восстановления во всех трех случаях была примерно одинаковой – $10 \cdot 10^{-4}\text{ c}^{-1}$ (2 об. % H_2), $9.97 \cdot 10^{-4}$ (10 об. % H_2) c^{-1} , $9.60 \cdot 10^{-4}\text{ c}^{-1}$ (50 об. % H_2).

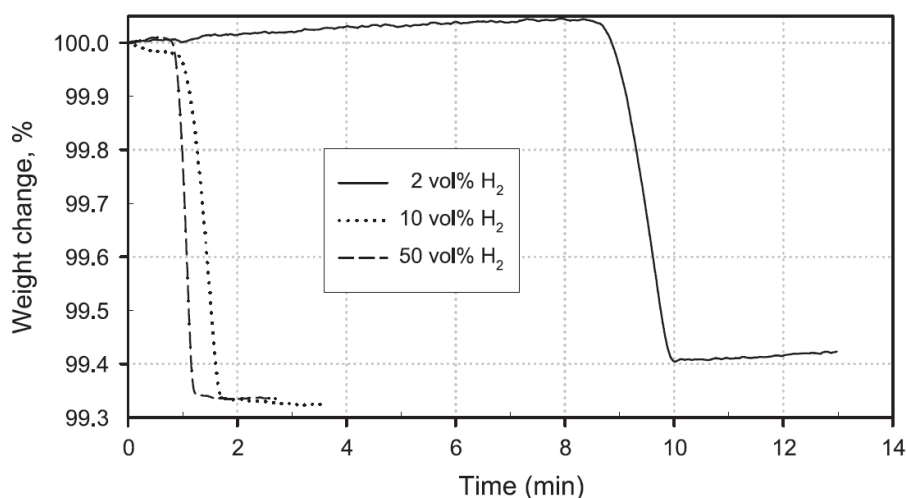


Рисунок 13. Термограмма ТГА 3% PdO/TiO_2 при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в токе смеси 10 об.% H_2/Ar

Также в статье приводятся данные о влиянии температуры на кинетику восстановления оксида палладия (рисунок 14). Как можно видеть, изменение температуры, также как и изменение концентрации водорода, не влияло на скорость восстановления. Однако время индукции увеличилось в ~ 2 раза при проведении активации при $80\text{ }^\circ\text{C}$.

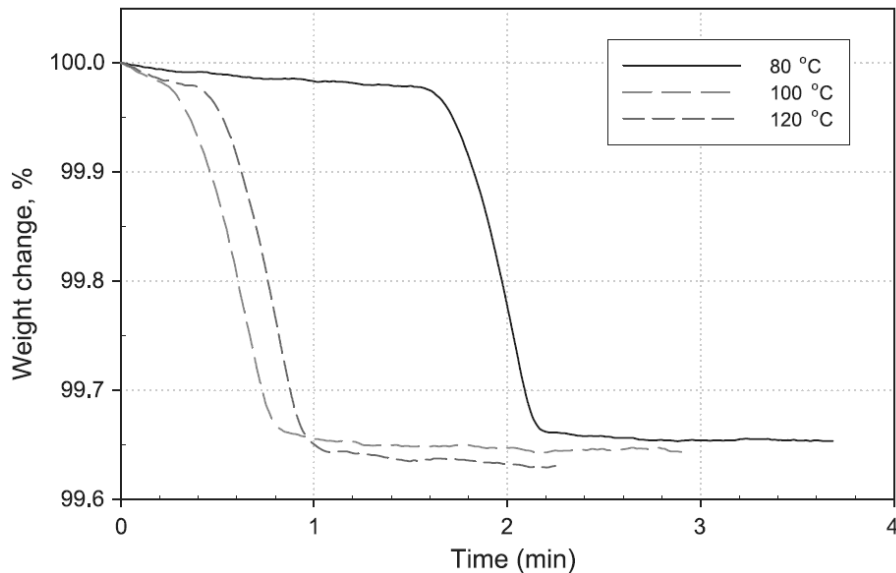


Рисунок 14. Термограмма ТГА PdO/TiO₂ в токе смеси 10 об.% H₂/Ar при 80 °С, 100 °С и 120 °С

Разница в экспериментах при 100 °С и 120 °С была не столь заметна. В связи с этим, авторы делают вывод, что лимитирующей стадией процесса восстановления оксида палладия является адсорбция водорода, его накопление и формирование гидроксильных групп на поверхности оксида металла. О гидроксильном состоянии поверхности сообщается для различных оксидных полупроводников, таких как NiO, SnO₂ и ZnO [55-59]. Авторы статьи [58] в ходе исследования закономерностей восстановления водородом тонких пленок оксида палладия установили факт гидроксильного состояния оксида палладия по РФЭ-спектрам (рисунок 15).

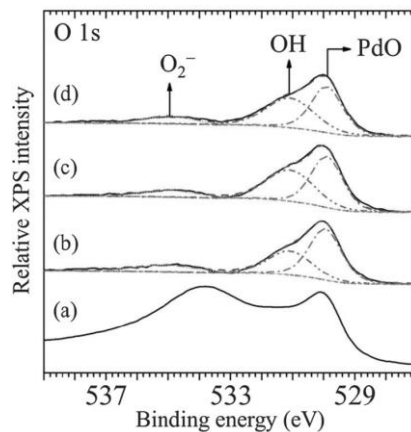


Рисунок 15. РФЭ-спектры O 1s для PdO после обработки водородом при 25 и 50°С. (a) и (b) – спектры O 1s до и после вычитания сигнала Pd 3p_{3/2}; (c) и (d) – спектры O 1s для установления влияния обработки водородом при 25 °С и 50°С

По данным имеющегося в научной литературе экспериментального задела, каталитическая фаза, как правило, представляет собой многофазную систему, где последнее обстоятельство во многом способно определять физико-химию и структуру каталитически активных частиц. В связи с этим, в совокупности с анализом опубликованных работ, посвященных закономерностям восстановления металлической фазы, также необходимо провести обобщение современного состояния научной задачи по исследованию взаимосвязей структуры, физико-химии металлических частиц с их каталитической активностью.

1.1.3 Взаимосвязь структуры, физико-химии каталитически активных материалов с их активностью

Нанесенные катализаторы представляют собой широко распространенный тип катализаторов, в котором высокодисперсный компонент (металл, его оксид или соль) распределен на поверхности носителя. Такие материалы обладают собственным набором характеристик, варьируя которые можно различным образом влиять на катализируемый процесс. Важнейшими характеристиками катализатора являются его каталитическая активность и селективность, которые непосредственно связаны со структурой и физико-химическими характеристиками материала. В данном разделе приведены результаты аналитического обзора литературы, посвященной вопросу влияния физико-химических характеристик и структуры нанесенных катализаторов на кинетику катализируемых процессов.

Впервые предположения о влиянии структуры катализаторов на их активность появились еще в начале XX столетия, когда Тейлор в своей публикации [61] высказал мысль о том, что *«только некоторая доля поверхности катализатора активна, и ее можно определить с помощью катализируемой реакции»*. Позже, был введен термин *«структурно-чувствительной реакции»* в связи с чем, возникла концепция *«структурной чувствительности»* [62]. В зависимости от того, зависит ли частота оборотов

катализатора (TOF) или скорость реакции от структуры катализатора или нет, все реакции стали разделять на «структурно-чувствительные» или «структурно-нечувствительные».

На основании данных TPR (температурно-программируемое восстановление, ТПВ), TPD (температурно-программируемая десорбция, ТПД), XPS (рентгенофотоэлектронная спектроскопия, РФЭС), EXAFS (спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения), XANES (спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения) и пр., было выяснено, что влияние структуры на кинетику различных процессов особенно ярко проявлялось при изменении кристаллической решетки металла за счет увеличения ее дефектности; при изменении размера частиц, особенно в диапазоне от 1 до 5 нм; а также при разбавлении активной фазы вторым металлом, т.е. в случае использования сплавов или биметаллических катализаторов [63].

Для более удобного изучения влияния различных факторов на активность катализаторов и кинетику реакций, представления о них были объединены в понятия геометрических и электронных эффектов. Однако геометрические и электронные эффекты практически не могут быть рассмотрены как независимые параметры. Например, увеличение размера металлических частиц приводит к изменениям в топологии участков поверхности, в кристаллической структуре, а, следовательно, и в электронном состоянии поверхностных атомов. При изучении только электронного эффекта, как правило, идет речь о взаимодействии незаполненной d-орбитали металлов с молекулярными орбиталями исходных соединений и продуктов.

Несколько больший интерес вызывает геометрический эффект. В ранних работах [64-67] отмечалось, что для некоторых реакций требуется более одного поверхностного атома и желательно образование их объединений или ансамблей. На основании этих идей возникла модель активных ансамблей Н.И. Кобозева для нанесенных катализаторов, суть

которой в том, что скорость является функцией вероятности нахождения ансамбля из n свободных атомов и соседних атомов, на которых может происходить химическая адсорбция реагентов и образование активированного комплекса.

Исследования синтеза аммиака на нанесенных железных катализаторах показали, что зависимость активности катализатора (A) от числа нанесенных атомов металла (N) носит экстремальный характер (рисунок 16).

Дальнейшее развитие этой теории позволило установить интервалы значений размеров ансамблей атомов – частиц металла на поверхности носителя, при которых, как правило, наблюдались критические изменения в активности катализатора. Для большинства этот интервал составил от 1 до 10 нм [68, 69].

В качестве примера, доказывающего справедливость данного утверждения, можно проанализировать результаты, опубликованные в статьях [4, 70, 71]. В работе рассмотрена реакция гидрогенолиза метилциклопентана и n -гексана на родиевых катализаторах, нанесенных на γ - Al_2O_3 , характеризующийся различным средним размером частиц металла (таблица 6).

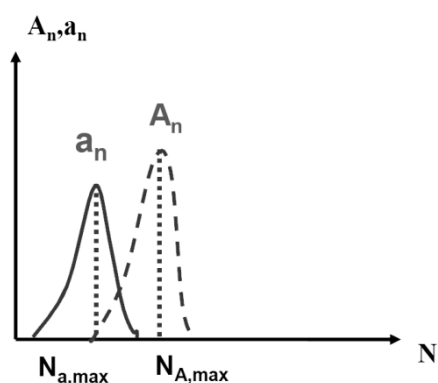


Рисунок 16. Максимумы активности и удельной активности катализатора при определенном числе нанесенных атомов

При изменении размера частиц катализатора с 1 нм до 3 нм значение показателя ТОФ (частота оборотов или число циклов каталитического превращения за единицу времени) существенно возрастает, а затем снижается на 30% при переходе к частицам металла с размерами 13 нм. При использовании реагента, кардинально отличающегося от метилциклопентана строе-

нием молекулы – n -гексана, зависимость частоты оборотов катализатора (ТОФ) от размера кластеров металла носит хаотичный характер. Авторы

объяснили такую зависимость, предположив различную координацию н-гексана относительно поверхности катализатора.

Интересный вывод о влиянии размера частиц на процесс гидрирования галогензамещенных нитробензолов и α , β -ненасыщенных альдегидов был сделан авторами работы [4]. Активность реакции увеличивалась с ростом размера частиц, что авторы объясняли высокими значениями теплот адсорбции водорода на больших размерах частиц и смещением равновесия в сторону образования продуктов реакции.

Таблица 6. Влияние размера частиц Rh на кинетику гидрогенолиза [4, 70, 71]

Катализатор	Процесс	Условия реакции	Размер частиц	TOF, ч ⁻¹
Rh/ γ -Al ₂ O ₃	гидрогенолиз метилциклопентана	T=493K, P(H ₂)=94 кПа	<1 нм	43
			1.2 нм	192
			1.4 нм	306
			3.0 нм	510
			13 нм	360
Rh/ γ -Al ₂ O ₃	гидрогенолиз н-гексана	T=493K, P(H ₂)=93кПа	<1 нм	185
			1.2 нм	98
			1.4 нм	116
			3.0 нм	67
			13 нм	65

В настоящее время все большую популярность приобретают полиметаллические составы, где допирующие элементы используются для улучшения свойств синтезируемых катализаторов. За последние десятилетия добавление Sn, Re или Ir к металлам платиновой группы привело, например, к появлению новых поколений катализаторов риформинга с более продолжительным временем работы, а также лучшей селективностью в процессах изомеризации и ароматизации [72]. При этом, как с практической, так и с теоретической точек зрения, актуальной проблемой является научное обоснование выбора компонентов для модификации чистого металла. В связи с этим активно обсуждаются такие вопросы, как наличие межчастичного взаимодействия разных элементов в общих кластерах, поверхностной

сегрегации одного из компонентов, особенностей распределения каждого элемента на поверхности носителя.

Анализ данных литературы [72, 73] показал, что наличие или отсутствие взаимодействий между частицами металлов в биметаллических катализаторах зависит исключительно от способа нанесения. Возникновение сегрегации одного компонента сплава на поверхность, а также его влияние на каталитические свойства в настоящее время доказано.

Значительно сложнее дело обстоит с теорией распределения частиц двух и более металлов на поверхности носителя. На данный момент есть только предположения, согласно которым из-за наличия активных центров различной энергии, а также плоскостей с низким индексом, изломов, ребер и углов, распределение элементов возможно по наиболее предпочтительным участкам поверхности [4]. Однако, экспериментальных доказательств этого предположения пока недостаточно. Даже такие современные виды спектроскопии, как EXAFS и XANES пока не могут дать однозначный ответ на интересующий вопрос. При появлении нанесенных катализаторов возник новый фактор влияния на стабильность и каталитическую активность - взаимодействие металл-носитель.

Носитель играет важную роль в термической стабильности, активности и в изменении других характеристиках катализаторов. Подложка является не только носителем активной фазы, но также может повышать дисперсность металлов и подавлять спекание частиц при высокой температуре [74]. Эффект SMSI («Strong metal support interaction», сильное взаимодействие металл-носитель) в основном включает электронное взаимодействие и внутреннюю диффузию металла в подложку.

Вид и степень взаимодействия металлов с носителем зависят от многих факторов, в том числе от вида носителя, содержания и природы самого металла, его метода нанесения [4, 75-80]. Результаты исследований о взаимодействии носителя с металлом дополняют представления о подходах к

разработке новых катализаторов с высокими производительностью и стабильностью работы.

Н.А. Дескинс и др.[79], решая проблему получения стабильных катализаторов, изучали адсорбцию и связывание платины на поверхности оксида алюминия при различных температурах. Согласно полученным данным, с ростом температуры наблюдался рост коэффициента диффузии атомов платины в объем матрицы носителя (рисунок 17а). Также, используя теорию функционала плотности, авторы работы [79] выяснили, что связывание Pt с поверхностными атомами кислорода носителя, может быть обусловлено переносом заряда между оксидом алюминия и атомом палладия с образованием слабой ковалентной связи. При низких температурах атом платины более прочно связывается с поверхностью носителя (рисунок 17b, site 1). Это объясняет, почему процесс спекания затруднен при низкой температуре. При более высокой температуре атомы платины гораздо более подвижны и могут перемещаться по разным областям поверхности через мостиковые связи с кислородом (рисунок 17b, site 2), что способствует образованию кластеров и более крупных металлических частиц.

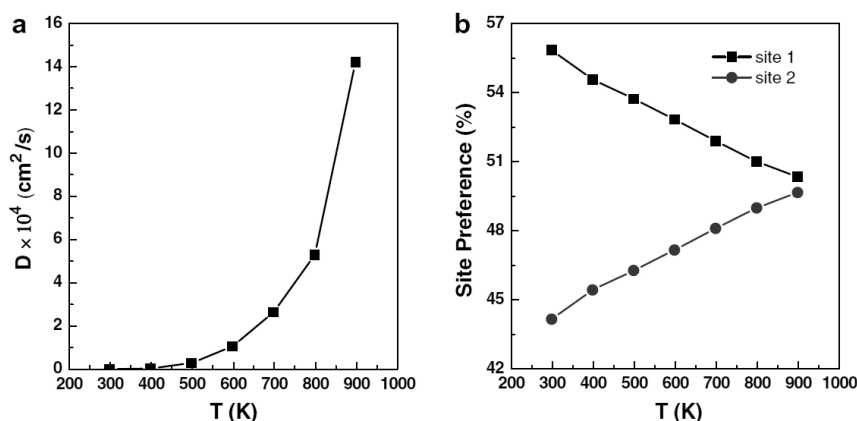


Рисунок 17. Результаты эксперимента Монте-Карло: (а) коэффициент диффузии адсорбированного атома Pt в зависимости от температуры и (б) % занятости центров 2-х типов адсорбированным атомом Pt в зависимости от температуры

Авторы статьи [80] изучали взаимодействие палладия и платины с γ -Al₂O₃. Согласно исследованиям А.С. Ивановой и др., для катализатора Pd/ γ -Al₂O₃ частицы палладия были почти полностью покрыты тонким слоем оксида алюминия, что привело к образованию так называемой структуры

«ядро-оболочка». В зависимости от температуры прокаливания катализатора в диапазоне 450-1200°C, химическое состояние активного компонента переходило к состоянию, содержащему две фазы: «нуль-валентного палладия» – Pd⁰ и PdO. При этом, в зависимости от соотношения химических состояний Pd⁰ и PdO, взаимодействие палладия с носителем усиливалось (Pd⁰ > PdO) или ослабевало (Pd⁰ < PdO). После прокаливания катализатора при 1200 °C авторы работы, наблюдали значительные потери взаимодействия палладия с носителем из-за заметного роста размера частиц металла. Все эти выводы были сделаны на основании комплексного исследования катализаторов методами ТЕМ, РФЭС и TPR (рисунки 18-20).

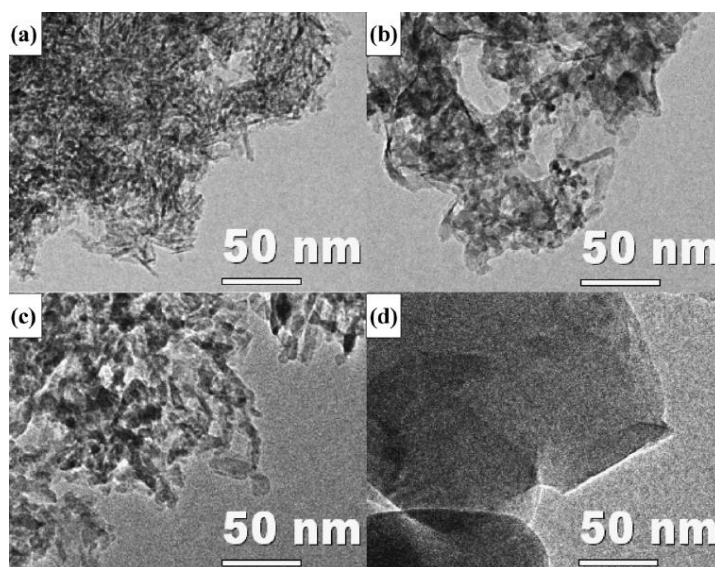


Рисунок 18. Морфология катализаторов а) Pd/ γ -Al₂O₃-450; б) Pd/ γ -Al₂O₃-800; в) Pd/ γ -Al₂O₃-1000 и г) Pd/ γ -Al₂O₃-1200 [80]

Модельное разложение РФЭС-спектров Pd 3d (рисунок 19) показало, что на поверхности всех образцов палладий присутствовал в нескольких химических состояниях – металлическом «нуль валентном» состоянии – Pd⁰ и окисленных формах PdO и PdO/Pd.

Согласно данным авторов работ [81-89] палладий, нанесенный на γ -Al₂O₃, может существовать в трех формах (Pd⁰, PdO и PdO₂) или в их различных комбинациях. Энергии связи линии Pd 3d в этих соединениях находятся в узких диапазонах, равных E_b (Pd 3d_{5/2}) = 335.1-335.4 eV для Pd⁰ [81-83], E_b (Pd 3d_{5/2}) = 336.3-336.8 eV [84, 89] для PdO/Pd⁰, E_b (Pd 3d_{5/2})

$=336.6-337.2$ eV [85, 86] для PdO и E_b (Pd 3d $_{5/2}$) = 337.8-337.9 eV для PdO $_2$ [88].

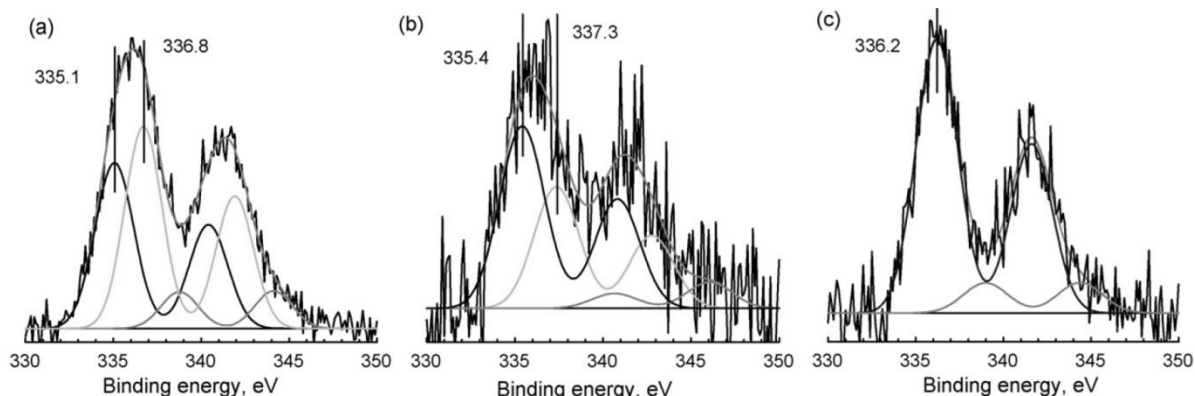


Рисунок 19. РФЭ-спектры подуровня Pd 3d для катализаторов: (a) Pd/ γ -Al $_2$ O $_3$ (800)-800, (b) Pd/ γ -Al $_2$ O $_3$ (800)-1000, (c) Pd/ γ -Al $_2$ O $_3$ (800)-1200 [80]

Состояния палладия с повышенными энергиями ~ 340.5 eV, авторы соотнесли с палладием, введенным в решетку оксида алюминия в качестве поверхностного алюмината.

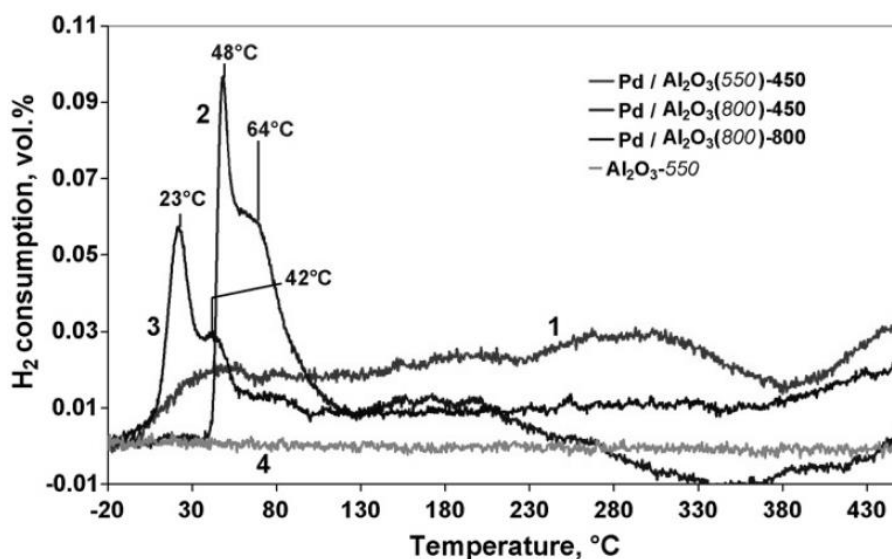


Рисунок 20. Профили температурно-программного восстановления палладиевых катализаторов, кальцинированных при различных температурах [80]

Вид профиля TPR (рисунок 20, кривая 3) позволяет сделать предположения о закономерностях формирования металлического палладия в процессе его восстановления и, в частности, оценить количество промежуточных состояний палладия до его полного перехода в состояние Pd 0 . Результаты анализа РФЭ-спектров и профилей TPR в целом согласуются между собой, так как на профиле TPR для Pd/ γ -Al $_2$ O $_3$ -800 катализатора видно два четких

пика, которые могут отвечать двум химическим состояниям палладия. Реакции их восстановления происходят при 23 и 42 °С, а широкий пик около 80 °С может отвечать восстановлению пленки PdO на металлическом палладии.

Другие кривые, приведенные на рисунке профиля TPR, отражают влияние температуры предварительного прокаливания носителя на состояние нанесенного металла. Из приведенных данных следует, что палладий на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, предварительно обожженного при температуре 450 °С, практически не восстанавливается. Это согласуется с предположением авторов о том, что металл находится в связанном состоянии из-за сильного взаимодействия металл-носитель.

Форма и степень взаимодействия благородных металлов с матрицей носителя зависят от многих факторов, в том числе от содержания благородного металла [80, 90-92], видов подложки [92], методов приготовления [93-95] и пр. В.Г. Пападакис и др. [95] провели исследование катализаторов на основе благородных металлов, а именно, платины, палладия и родия, нанесенные на различные подложки, такие как TiO_2 , ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 . Активность данных катализаторов изучалась в процессе окисления этилена до диоксида углерода (рисунок 21).

В результате исследований было установлено значительное влияние носителей на характеристики металлических катализаторов. По мнению авторов работы, значительное изменение частоты оборотов (TOF) на различных катализаторах не может быть связано со структурной чувствительностью процесса, а объясняется взаимодействием между кристаллитами металла и носителем. Согласно [96], эти эффекты обусловлены электронными взаимодействиями на границе раздела металл-подложка, вызванными различными уровнями Ферми двух твердых тел в контакте.

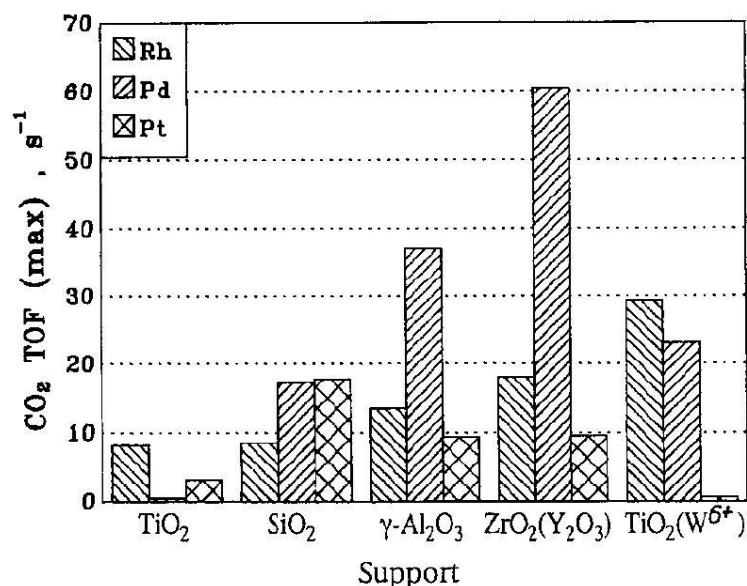


Рисунок 21. Сравнение активности катализаторов окисления этилена при 320 °С [95]

Особенно это актуально для очень мелких металлических частиц (< 20 Å), когда большая часть атомов металла находится близко к межфазной границе с носителем. Кроме этого, из данных, приведенных в работе [95], известно, что носители, такие как TiO₂ (W⁶⁺) и ZrO₂ (8% Y₂O₃), характеризуются большой емкостью по отношению к кислороду. При этом возможна миграция атомов кислорода по поверхности частиц родия, что положительно сказывается на каталитической активности металла.

При рассмотрении гистограммы, приведенной на рисунке 21, в совокупности с данными по дисперсности (таблица 7), становится очевидным, что палладий наиболее эффективен и универсален, как катализатор, из предложенных трех металлов. Причем, наибольшая активность наблюдалась для катализаторов, нанесенных на гамма оксид алюминия и смешанный «оксид циркония-оксид иттербия». Учитывая, что эти материалы характеризуются кристаллической структурой, можно предположить, что данный параметр структуры положительно сказывается на активности частиц нанесенного палладия. Родий более активен только при нанесении на неорганическую матрицу на основе оксидов титана. Тогда как платина достигает такого же показателя активности, как и палладий, только для Pt/SiO₂.

Таблица 7. Структурные характеристики катализаторов [95]

металл	Дисперсность				
	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	TiO ₂	TiO ₂ (W ⁶⁺)	γ-Al ₂ O ₃	SiO ₂
Rh	0.44	0.1	0.3	1.0	0.65
Pt	0.44	0.0	1.0	0.68	0.54
Pd	0.37	0.33	0.33	0.61	0.65

Авторы работы [95], с учетом анализа приведенных результатов, объяснили низкую эффективность платины во всех остальных случаях тем, что хемосорбционная способность и активность Pt значительно подавляется при нанесении на металлсодержащую матрицу – титан, алюминий и цирконий. Таким образом, скорость окисления этилена может быть значительно изменена при подборе наиболее эффективной пары для катализатора «металл-носитель».

1.2. Обзор метал-содержащих гетерогенных систем, катализирующих процессы жидкофазной гидрогенизации нитроароматических соединений

Среди наиболее известных каталитических систем, отмечается повышенный интерес к нанесенным палладиевым катализаторам, так как они доступнее и дешевле по сравнению с платиновыми катализаторами. Однако при этом, как правило, характеризуясь близкими значениями активности, в ряде случаев имеют более высокие показатели селективности [4, 8, 9, 97-105]. В качестве примера на рис. 4-7 приведены кинетические кривые, характеризующие процесс гидрогенизации нитробензола на палладиевых и платиновых катализаторах, нанесенных на стекловолокно [103]. Можно заключить, что при близких значениях наблюдаемых скоростей (таблица 8), анализ гидрогенизата показал разные результаты по селективности процесса на платиновом и палладиевом катализаторах (рисунок 22).

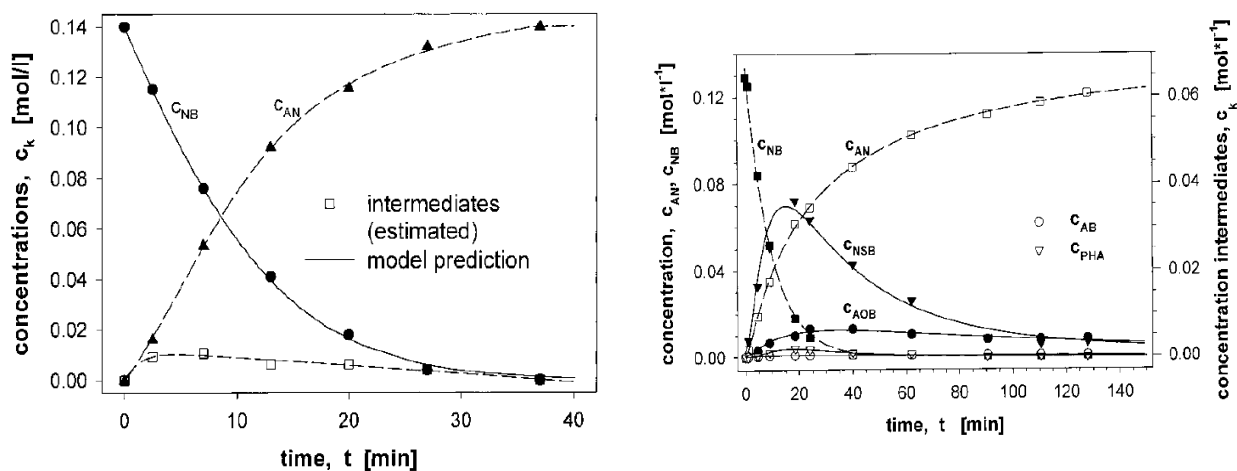


Рисунок 22. Концентрационные кинетические кривые гидрогенизации нитробензола на 1) 0.2% Pd/GF и 2) 0.2% Pt/GF, 50 °C, 7 атм., 2-пропанол [103]

При гидрировании на катализаторе Pt/GF (GF – стекловолокно) были обнаружены такие продукты неполного восстановления, как нитрозобензол, фенилгидроксиламин, азо- и азоксибензол, тогда как в реакционной смеси с катализатором Pd/GF был зафиксирован только анилин.

Таблица 8. Данные кинетики гидрирования нитробензола на платиновом и палладиевом катализаторах, нанесенных на стекловолокно [103]

катализатор	растворитель	T, °C	P, атм	Конверсия	Селективность	г, ммоль/(м*г)
0.2% Pd/GF	2-пропанол- вода	50	7	100	100	45
0.2% Pt/GF		50	7	100	41	41

В последнем случае, на основании расчета материального баланса, авторы работы не исключают и присутствия малых количеств промежуточных продуктов. Аналогичные результаты по селективности были получены для различных платиновых и палладиевых катализаторов, нанесенных, как на активированные угли, так и на более специфические носители, например, углеродные нанотрубки [105-111]. В качестве примера приведены иллюстрации из публикаций авторов работ [109-112] (рисунки 23-25).

Авторы отмечают образование фенилгидроксиламина (рисунок 23) и азоксибензола (рисунок 24). Интересно отметить, что при увеличении содержания металла в катализаторе количество образующегося азоксибензола снижалось, а селективность по анилину возрастала.

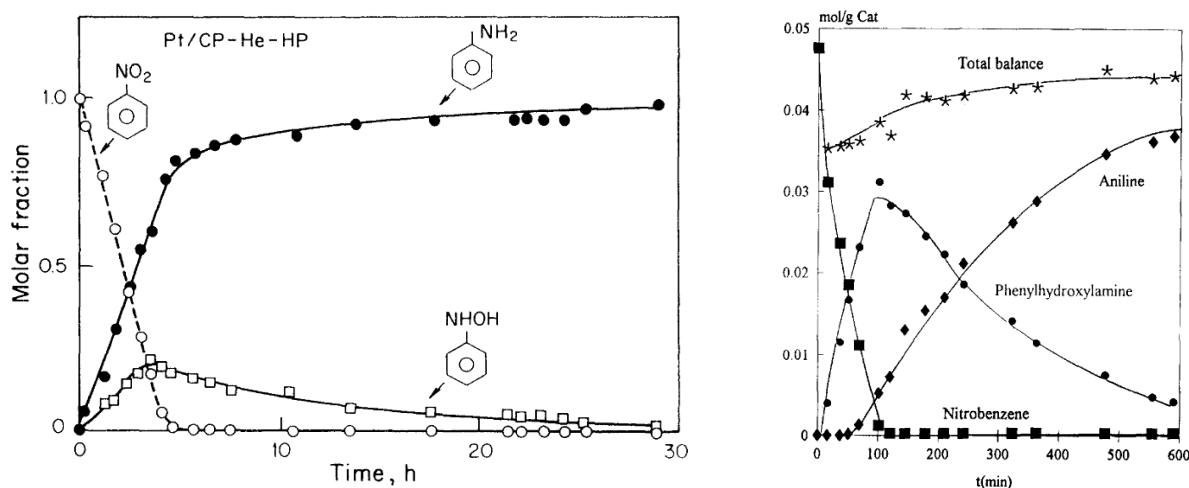


Рисунок 23. Концентрационные кинетические кривые гидрогенизации нитробензола на катализаторе: 1) Pt/C_{GA} 298K, 1 атм. Н₂; 2) Pt/C_{G2} 273K, 1 атм. Н₂, этанол [109, 110]

Этот факт доказывает, что на селективность реакции оказывает не только природа металла, но и его структурные и физико-химические характеристики.

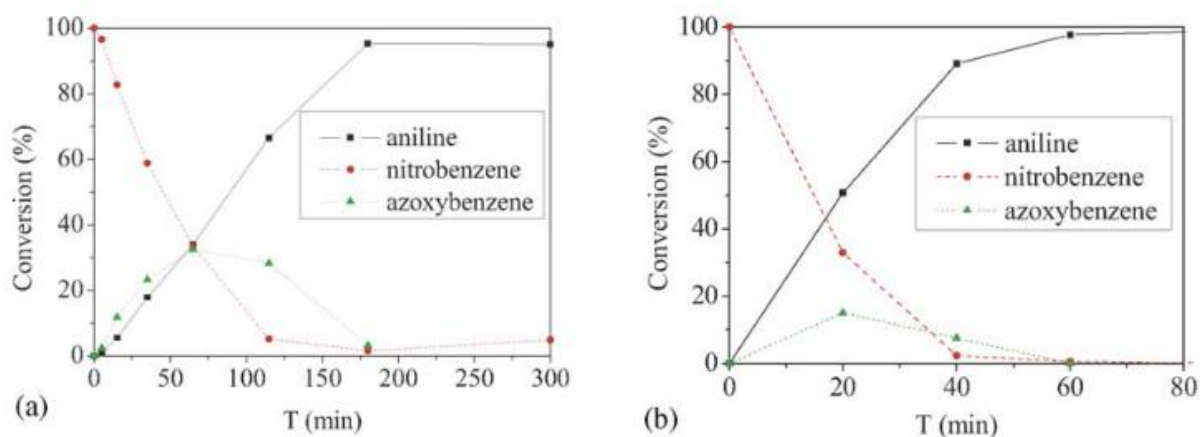


Рисунок 24. Концентрационные кинетические кривые гидрогенизации нитробензола на а) 1% и б) 3% Pt/CNT, 298K, 1 атм. H_2 , этанол [111]

Особенно большое количество продуктов неполной гидрогенизации нитрогруппы (нитрозобензол, азоксибензол и гидразобензол) наблюдалось при использовании катализатора Pt/MnO₂ (рисунок 25). Это может свидетельствовать о значительной роли носителя в изменении каталитических свойствах металла и селективности катализатора в целом. В данном случае влияние носителя может быть обусловлено свойствами марганца как химически активного элемента, обладающего широким набором степеней окисления: 0, +2, +3, +4, +6, +7.

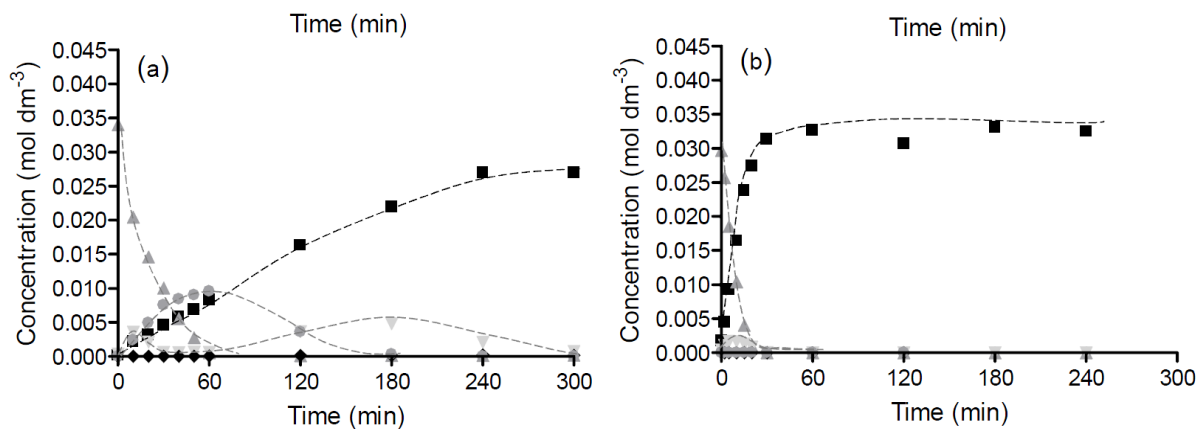


Рисунок 25. Концентрационные кинетические кривые гидрогенизации нитробензола на а) Pt/MnO₂ б) Pd/MnO₂ 298K, 1 атм. H_2 , метанол [112]

(▲) нитробензол; (▼) нитрозобензол; (■) анилин; (●) азоксибензол; (◆) гидразобензол

Помимо металлов платиновой группы – платины, палладия, родия и рутения, в процессах гидрогенизации также широкое применение находят золото, никель, медь, железо. Золотые катализаторы, в зависимости от

выбора носителя, могут обладать различной активностью и селективностью в гидрогенизации нитробензола (рисунок 26).

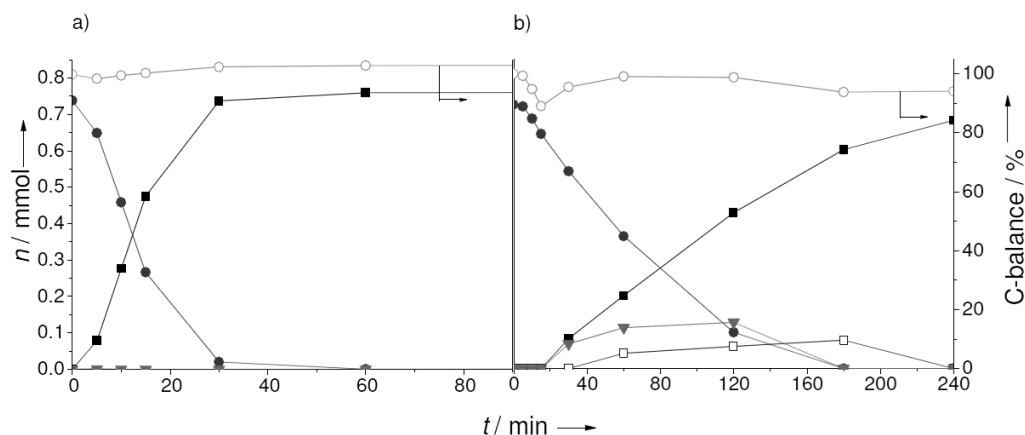


Рисунок 26. Концентрационные кинетические кривые гидрогенизации нитробензола на а) Au/TiO₂; б) Au/CeO₂ 373К, 10 атм. H₂, толуол [113].

Обозначения: ● нитробензол; ▼ азоксибензол;

□ азобензол; ■ анилин и ○ баланс

Согласно данным литературы, никелевые катализаторы при правильном подборе носителя, методе синтеза, а также условий проведения реакции могут конкурировать с катализаторами на основе драгоценных металлов (рисунок 27) [98], хотя по селективности безусловным преимуществом все-таки обладают палладий и рутений. Однако, достаточно обнадеживающие каталитические показатели и доступность никеля, меди, железа и кобальта объясняют популярность исследования свойств катализаторов на их основе [13, 114-125]. Химическое восстановление железной и чугунной стружкой нитроароматических соединений относится к очень давней практике [120, 121, 123].

Из-за большого расхода восстановителя и, как следствие, высокой плотности отходов железа, оказывающих негативное воздействие на экологию в промышленных районах, возникла необходимость перехода к более экологически безопасным технологиям, базирующимся на гетерогенном катализе [126, 127]. К тому же, восстановление нитробензола железной стружкой относится к периодическим технологиям, тогда как в современной промышленности все чаще реализуются непрерывные процессы гидрирования водородом.

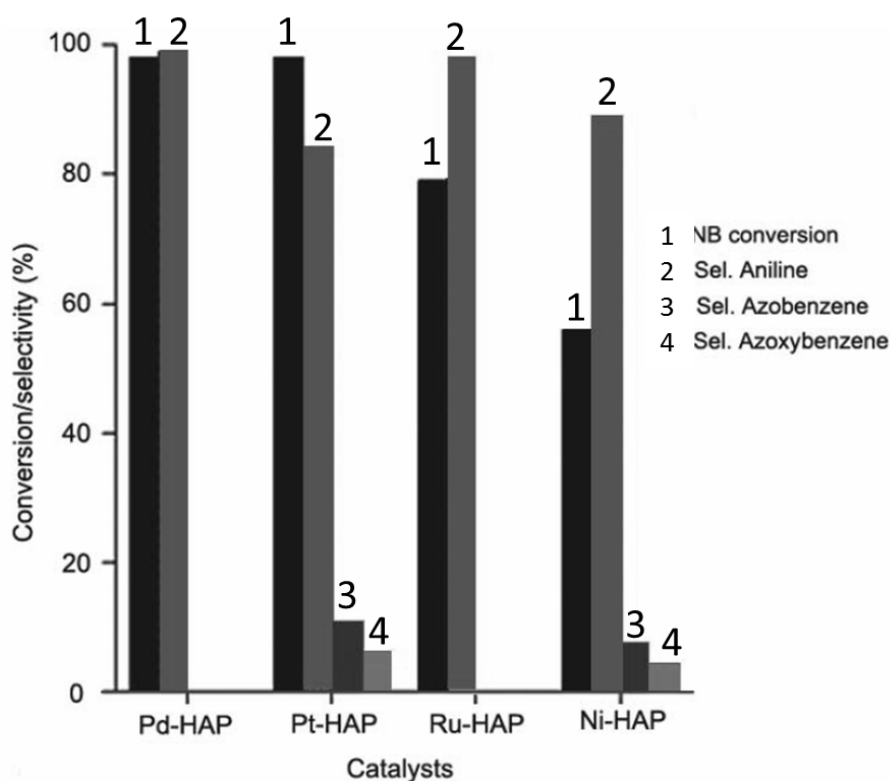


Рисунок 27. Гидрогенизация нитробензола на металлах, нанесенных на гидроксиапатит [98]

Тем не менее, железо не потеряло своей актуальности и все еще находит свое применение, как каталитически активный компонент катализаторов. Так авторы [123] получили частицы типа ядро@оболочка с оксидом железа, покрытым азот-модифицированными слоями графена, показавшими при гидрогенизации нитробензола высокие значения выхода анилина, а также устойчивость перед окислением (рисунок 28). Оригинальность данной работы заключается в том, что активная фаза катализатора покрыта слоями графена. Данное решение, по мнению авторов, позволило повысить селективность по конкретным продуктам при гидрировании различных структурно разнообразных и функционализированных нитроаренов.

В таблице 9 сведены данные по кинетике гидрирования нитробензола на различных катализаторах, использующих никель, медь, кобальт и железо как активную фазу [7, 13, 114-125, 128]. Наиболее перспективными из существующих каталитических материалов для высокотемпературных процессов являются никелевые катализаторы. Имеются интересные сведения

и о новых кобальтовых нанокompозитах [116], полностью и селективно восстанавливающих нитробензол до анилина при давлениях водорода не выше 20 атм. и температуре - 180 °С.

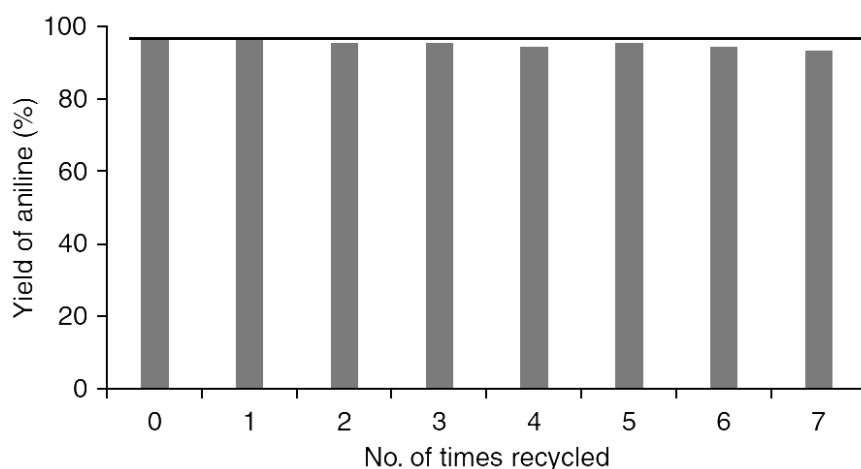


Рисунок 28. Гидрогенизация нитробензола на 4,5% Fe₂O₃@NGr/C в тетрагидрофуране при 120°C, 50 атм. H₂ [123]

Анализируя данные по конверсии и селективности можно заключить, что катализаторы на основе никеля, меди, кобальта и железа могут быть достаточно эффективными. Однако важно заметить, что все реакции проводились при высоких давлениях и температурах, что экономически и технически усложняет реализацию технологических решений. Аналитический обзор работ, посвященных исследованию кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации нитробензола на различных гетерогенных катализаторах, позволяет сделать вывод о том, что основные стадии превращений нитрогруппы во всех случаях сохраняются. Следует подчеркнуть, что активность и селективность различных катализаторов во многом зависят не только от выбора металла, но и от способа приготовления катализатора. Данный аспект обуславливает необходимость рассмотрения влияния способа приготовления катализатора на его структурные характеристики и активность.

Таблица 9
 Данные кинетики гидрирования нитробензола на различных катализаторах

Катализатор	Растворитель	Т, °С	Р, атм	Конверсия, % (НБ)	Селективность, %				
					А	другое	НЗ	АБ+ГАБ	АЗОБ
16% Ni/TiO ₂ [7]	H ₂ O	80	65	28.4	100	-	-	-	-
60% NiO/MCNT [65]	толуол	100	10	100	90	-	-	-	-
		120		100	97	-	-	-	-
		140		100	99	-	-	-	-
		100		100	20	-	-	-	-
60% NiO/C [65]		120		100	27	-	-	-	-
		140		100	39	-	-	-	-
				100	98.7	0	-	-	-
Ni-5/SiO ₂ -EN [16]									
Ni-5/SiO ₂ -Ni [16]	этанол	90	10	20.1	58.1	0	35.1	1.9	4.9
Ni-5/SiO ₂ -AC [16]				19.6	56.5	0	36.7	1.7	5.1
Ni Raney [16]				45.7	67.8	0.2	23.6	1.3	7.1
5% Cu/C [68]	н-гептан	45	40	20	1.5	0	0	0	0
1.5% Ru-5%Cu/C [71]				30	17.5	0	0	0	0
Fe-Phen/C-800 [64]	THF-H ₂ O	40	25	>99	98	2	-	-	-
Co ₃ O ₄ /NGr@C [58]	THF-H ₂ O	110	50	>99	95	5	-	-	-
Co-N _x /C-800-AT [59]	2-пропанол	180	20	100	97	3			

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ

В целом, обзор методов получения каталитически активных материалов на основе металлов дает основания рассматривать метод осаждения, как наиболее перспективный в связи с сочетанием таких преимуществ, как простота реализации, более прочное закрепление металла в матрице носителей и гибкость в управлении. Также, на основании приведенного обсуждения опубликованных в научной периодике работ, крайне важной задачей представляется исследование каталитически активных материалов на основе металлов, полученных по наиболее экологичным методикам. Фундаментальная база по каталитически эффективным материалам, полученным без использования органических растворителей и прекурсоров, крайне важна для обоснования актуальности дальнейшей разработки технологии их получения в промышленных масштабах с последующим внедрением на отечественные производства.

Обзор работ по теме механизма восстановления показал, что было предпринято немало попыток детализировать химизм процесса. С достаточной достоверностью установлено, что процесс восстановления оксида палладия протекает, как минимум, через одну промежуточную форму – гидроксिलированный оксид палладия. Однако, учитывая сложную природу гидроксидов металлов, вопрос о количестве и строении таких форм, остается пока открытым.

За последние двадцать лет большое внимание исследователей было уделено влиянию структуры металлических частиц на их каталитические свойства. Несмотря на существование ряда традиционных представлений о взаимосвязи дисперсности, размера частиц металла, удельной площадью поверхности катализатора и его каталитической активностью, периодически публикуются работы, доказывающие, что физико-химические характеристики могут играть не меньшую роль. Однако, сложность разделения этих двух обобщенных факторов затрудняется, так как их практически невозможно рассмотреть независимо друг от друга. Например,

увеличение размера металлических частиц приводит к изменениям в топологии участков поверхности, в кристаллической структуре, а, следовательно, и в электронном состоянии поверхностных атомов. От последнего могут зависеть химическое состояние металла, эффекты взаимодействия между металлической фазой и матрицей носителя, кислотно-основные свойства катализатора в целом. В связи с этим, проведение исследований взаимосвязей структуры, физико-химии каталитически активных материалов с их активностью с обобщенным анализом результатов все еще актуально.

На основании обзора литературы по метал-содержащим гетерогенным системам, катализирующим процессы жидкофазной гидрогенизации нитроароматических соединений можно заключить, что палладий – наиболее универсальный металл, подходящий на роль каталитического агента, как в мягких условиях проведения процесса, так и при высоких температуре и давлении. Были рассмотрены различные металлы, используемые в катализе, такие как: платина, родий, золото, палладий, никель, кобальт, железо и медь. При грамотном подборе стабилизирующей матрицы платина, рутений, родий и палладий вполне способны конкурировать между собой, но, в целом, наиболее лучшие результаты по активности и селективности наблюдались для палладия.

На основании проведенного литературного обзора были определены цели и задачи настоящей работы – установление взаимосвязи структурных и физико-химических характеристик каталитически активных палладиевых материалов на различных неорганических и гибридных матрицах (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{C}_{\text{АР-Д}}$, $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. HNO_3) с каталитической активностью в процессе жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола. В качестве каталитически активного компонента использовали палладий, т.к. по данным литературы он наиболее хорошо себя зарекомендовал в качестве каталитической фазы. Выбор носителей связан с их широким применением в промышленности в

настоящее время. В качестве метода синтеза было выбрано гидролитическое осаждение полиядерных гидроксокомплексов палладия, как один из наиболее надежных методов синтеза, позволяющих получать катализаторы с заданным количеством металла, распределенного, как правило, по поверхности зерна носителя в виде наночастиц.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и реактивы, используемые в работе

Таблица 10. Используемые реактивы и материалы

№ п/п	Наименование	Формула	Содержание основного вещества, марка
Реагенты			
1	хлорид палладия	$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ТУ 2625-048-00205067-2003 (Pd не менее 59% мас. дол.)
2	тетраэтоксисилан	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	Вектон, Ч
3	аминопропилтри-метоксисилан	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$	Sigma-Aldrich, ХЧ
4	N,N-диметилдодециламин N-оксид	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$	Sigma-Aldrich, ХЧ
5	4-нитроанилин	$(\text{NO}_2)-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$	Вектон, ЧДА
6	1,4-фенилендиамин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	Вектон, ЧДА
7	натрий углекислый, безводный	Na_2CO_3	Вектон, ХЧ
8	аммиак водный	NH_4OH	Вектон, ЧДА
9	азотная кислота, 56%	HNO_3	Вектон, ХЧ
10	соляная кислота, 38 %	HCl	Вектон, 'ОСЧ 20-4'
11	2-пропанол	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Вектон, ХЧ
12	этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Вектон, ХЧ
13	водород	H_2	99.999%
14	гелий	He	99.999%
15	аргон	Ar	99.998%
16	смесь аммиака в гелии	3% NH_3/He	NH_3 99.999% He 99.999%
17	смесь водорода в аргоне	10% H_2/Ar	H_2 99.999% Ar 99.998%
18	дистиллированная вода	H_2O	ГОСТ 6709-72, удельная электропроводность - не более 0.5 мСм/м
Носители			
1	гамма оксид алюминия	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Вектон, ЧДА
2	гамма оксид алюминия, обработанный 15% раствором HNO_3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{HNO}_3)$	-
3	кремнезем	SiO_2	-
4	органомодифицированный кремнезем	$\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$	-
5	уголь	$\text{C}_{\text{AP-Д}}$	ГОСТ 8703-74

В работе использовали хлорид палладия (II) ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 59 % массовых долей Pd). Тетрахлоропалладиевую кислоту (H_2PdCl_4) получали растворением $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 0.2М растворе соляной кислоты. В качестве носителей были использованы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, уголь типа АР-Д (ГОСТ 8703-74), а также два материала на основе диоксида кремния, синтезированных золь-гель методом. Снимки со сканирующего электронного микроскопа для носителей приведены в ПРИЛОЖЕНИИ, рисунки 1-4. Другие реагенты были особо чистого или аналитического качества и использовались без дополнительной очистки. Для синтеза катализатора были использованы газы высокой чистоты (Ar 99.998%; H_2 99.999%).

2.2 Методики получения носителей

В качестве одного из трех носителей был использован кремнезем, который предварительно был синтезирован золь-гель методом. Данное решение обусловлено тем, что оксид кремния обладает всеми необходимыми качествами для носителя катализатора – высокой термической стабильностью, достаточной механической прочностью и химической инертностью. К тому же возможности золь-гель синтеза очень широки в плане варьирования как структурных, так и физико-химических свойств материалов и могут быть использованы для фундаментального исследования влияния химии поверхности на каталитические свойства наносимых каталитических фаз. В данном исследовании были использованы два материала на основе оксида кремния – это немодифицированный кремнезем, полученный по классической методике Штобера и органомодифицированный кремнезем, полученный по разработанной методике темплатным золь-гель синтезом [129-137].

2.2.1 Методика получения немодифицированного кремнезема

Для получения сферических наночастиц диоксида кремния 700 мл дистиллированной воды смешали с 500 мл 2-пропанола в круглодонной

трехгорлой колбе, используемой в качестве реакционной ячейки. Затем вводили 200 мл тетраэтоксисилана и перемешивали смесь в течение получаса. Далее порционно вводили 50 мл раствора аммиака в течение 2 часов и оставляли реакционную смесь на 30 мин. При постоянном перемешивании 450-650 об./мин. Далее образовавшийся золь отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C.

2.2.2 Методика получения органомодифицированного кремнезема

Кремнезем, модифицированный аминопропиловыми функциональными группами получали по следующей методике. Первоначально готовили эмульсию. Для этого 104 мл воды и 16 мл этанола смешивали при перемешивании при 1500 об./мин. После добавления в систему 4.8 мл N,N-диметилдодециламин N-оксида (DDAO) наблюдалось образование эмульсии. Ультразвуковое воздействие в течение 5 минут (ультразвуковая ванна 36-42 кГц, 200 Вт) использовалось для интенсификации процесса образования эмульсии, а затем смесь перемешивали в течение 30 минут. Для гомогенизации реакционной смеси добавляли еще 0.2 мл поверхностно-активного вещества (DDAO). В подготовленную эмульсию добавляли 0.8 мл аминопропилтриметоксисилана (APTMOС) для начала синтеза частиц. После этого раствор перемешивали в течение 10 минут при температуре 60°C. Затем добавляли первую порцию (1 мл) тетраэтоксисилана (TEOS) и наблюдали помутнение раствора. Затем начинается образование суспензии и появляется опалесценция реакционной смеси, после чего добавляли последнюю часть TEOS (1 мл). Раствор перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. В итоге получали вязкий стабильный коллоид белого цвета, который даже в течение длительного времени не переходил в гель. Метод вакуумной фильтрации применялся на мембране с размером пор равным 0.2 мкм для отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды. Сушку материалов проводили в вакуумной печи при давлении 0.4 бар и температуре 100°C. Перемешивание и контроль температуры проводили с

использованием магнитной мешалки Ulab US-1500A со скоростью перемешивания 1500 об./мин.

2.2.3 Методика получения модифицированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Для получения модифицированного гамма оксида алюминия готовили 15% водный раствор азотной кислоты. В растворе суспензировали 1 г. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и выдерживали суспензию на перемешивании (700 об./мин.) в течение 30 мин. После материал отфильтровывали и сушили при 300°C в сушильном шкафу в течение одного часа. Полученный материал использовали для синтеза 5% палладиевого катализатора по методике, описанной в разделе 2.3 Методика синтеза нанесенных катализаторов [134].

2.2.4 Методика получения палладий-содержащих материалов

Палладиевые катализаторы получали путем добавления по каплям раствора 3.3мМ PdCl_2 ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 0.2 М HCl) в течение 5 минут к порошкообразному носителю, суспензированному в водном 0.8М растворе Na_2CO_3 [129-137]. Смесь растворов и носителя перемешивали со скоростью 700 об./мин. в течение 3 часов при 35°C . Катализатор отфильтровывали, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 150°C на воздухе. Катализатор восстанавливали в токе водорода при 250°C в течение 1 часа. Общая схема процесса отражена на рисунке 29.

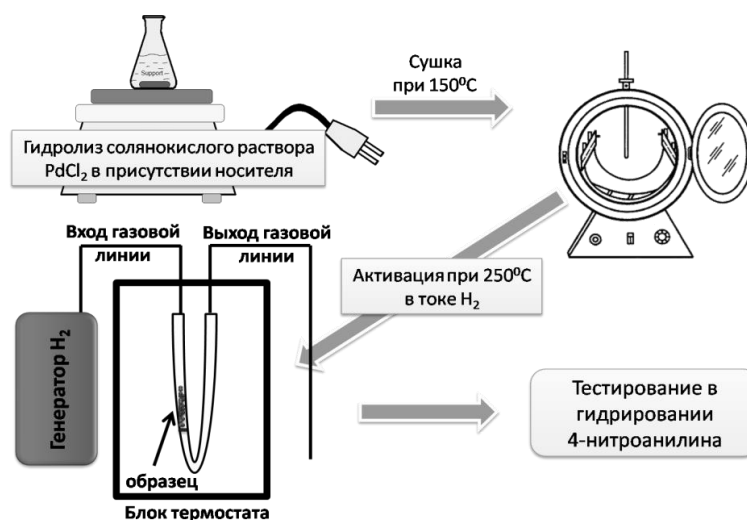


Рисунок 29. Синтез нанесенных катализаторов

2.3 Физико-химические методы анализа, используемые в работе

2.3.1 Импульсная хемосорбция водорода

Анализ импульсной хемосорбции проводили с целью определить химически активную площадь поверхности, дисперсность металла и активный размер частиц путем применения импульсного титрования образца химически активным газом. Спектры получали на приборе фирмы Micromeritics AutoChem HP 2950. Перед анализом образец дегазировали в процессе нагрева до 150°C со скоростью 10°C/мин. Затем при помощи газовой петли-дозатора через образец пропускали порции определенного количества газовой смеси 10% H₂-Ar и детектировали изменение в количестве водорода в смеси после пропускания. Измерения проводили каждые 0.1 с. Каждое следующее дозирование производили через 20 минут и общее количество вводов составило 15 раз. Суть метода заключается в том, что водород расходуется, взаимодействуя с активными центрами. После того, как активные участки полностью отреагировали, и количество дискретно подаваемого газа не изменяется, количество хемосорбированных молекул представляет собой разницу между общим количеством вводимого газ-реагента и количеством, которое не реагирует с активными участками образца. Объем каждого импульса газа определяется объемом контура. Для вычисления дисперсности используется следующее уравнение:

$$D = 100 \cdot \left(\frac{V_s \cdot SF_{calc}}{W_s \cdot 22400} \right) \cdot GMW_{calc} \quad (3)$$

где

D = дисперсность (%);

V_s = объем сорбированного газа (см³);

SF_{calc} = рассчитанный коэффициент стехиометрии;

Рассчитанный коэффициент стехиометрии зависит как от индивидуального стехиометрического фактора, так и от числа молей активного металла.

W_s – это вес образца (г);

GMW_{calc} = молекулярный вес на грамм образца (г/г-моль);

Рассчитанный молекулярный вес на грамм образца представляет собой средневзвешенное число молей активного металла:

$$GMW_{calc} = \frac{W_{atomic}}{F} \quad (4)$$

где

W_{atomic} - молекулярная масса металла (г/моль);

F – массовая доля металла в образце (г);

Эффективную площадь поверхности металла на грамм образца рассчитывали по уравнению:

$$SA_{metal} = \left(\frac{V_s}{W_s \cdot 22400} \right) \cdot (SF_{calc}) \cdot (6,023 \cdot 10^{23}) \cdot (SA_{calc}) \quad (5)$$

А размер активных частиц по уравнению:

$$APS = \frac{6}{(D_{calc}) \cdot \left(\frac{W_s}{GMW_{calc}} \right) \cdot (6,023 \cdot 10^{23}) \cdot (SA_{calc})} \quad (6)$$

где

D_{calc} – это рассчитанная плотность (г/см³);

SA_{calc} = расчетная удельная площадь поверхности (на грамм металла).

Последний параметр рассчитывается по формуле:

$$SA_{calc} = \left(\frac{F \cdot SA}{W_{atomic}} \right) \cdot GMW_{calc} \quad (7)$$

где

SA_{calc} – расчетная площадь поперечного сечения, нм²;

SA – площадь поперечного сечения для металла, нм²;

2.3.2 Температурно-программируемое восстановление

Закономерности восстановления металлической фазы изучали методом температурно-программированного восстановления (TPR). В ходе линейного нагрева образца со скоростью 5°С/мин до 300°С в токе газовой смеси 10% H₂/Ar каждую секунду производятся измерения на детекторе

теплопроводности. По зависимости от интенсивности сигнала детектора от температуры можно оценить количество переходных состояний, и температуры, при которых происходило их образование.

2.3.3 Температурно-программируемая десорбция аммиака

Метод температурно-программированной десорбции (TPD) направлен на определение количества и силы кислотных центров, доступных на поверхности катализатора на основании данных о количестве десорбированного газа при различных температурах.

Суть метода заключается в том, что анализируемый образец, после предварительной процедуры дегазации, был обработан постоянным потоком анализируемого газа, который реагировал с определенными активными центрами. Далее запускается температурная программа линейного нагрева образца в условиях продувки инертным газом-носителем. По достижении определенной температуры сообщенная энергия достигает энергии активации, нарушая связь между адсорбатом и адсорбентом, и, приводит к десорбции молекул аммиака. Десорбированные молекулы в потоке инертного газа-носителя попадают на детектор, который измеряет концентрацию газа. Объем десорбированных молекул в сочетании со стехиометрическим фактором и температурой, при которой происходит десорбция, дают количество и кислотность Льюисовских центров.

Количественное определение кислотных центров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводили с использованием автоматического анализатора хемосорбции AutoChem HP 2950 марки Micromeritics. Испытуемые образцы помещали в U-образную трубку в муфельной печи, дегазировали в потоке гелия при 900°C и затем обрабатывали постоянным потоком смеси NH_3/He с содержанием аммиака 3 об.%. Избыток аммиака с поверхности удаляли потоком гелия при 25°C . Анализ проводили при нагревании образцов со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке гелия от температуры окружающей среды до 900°C .

2.3.4 Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота

Такие текстурные характеристики, как удельная поверхность катализаторов и распределение пор по размерам устанавливали методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы получали на анализаторе площади поверхности и распределения пор по размерам: BECKMAN COULTER™ SA 3100™ (COULTER CORPORATION, Miami, Florida), оснащенный прибором подготовки образцов: BECKMAN COULTER™ SA-PREP™ (COULTER CORPORATION, Miami, Florida). Математическую обработку данных производили в рамках адсорбционных моделей Брунауэра-Эммета-Теллера, Ленгмюра, t-plot. Распределение пор по размеру было построено на основании расчетов по уравнению Гаркинса-Юра.

2.3.5 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре высокого разрешения Bede D`System фирмы Bede Scientific Instruments Ltd, Великобритания ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), позволяющим получать дифрактограммы порошковых материалов с высоким угловым разрешением. Для управления дифрактометром, накопления данных и фазового анализа порошков использовали персональный компьютер.

2.3.6 ИК-Фурье спектроскопия

Для определения качественного состава поверхности катализатора проводилась ИК-спектроскопия диффузного отражения с применением ИК-Фурье-спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония), оборудованного приставкой диффузного отражения DRS-8000 (Simadzu, Япония). В качестве фонового образца было использовано зеркало материала оптической системы приставки DRS-8000. Все спектры регистрировались в диапазоне волновых чисел $450\text{-}5000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

2.3.7 Сканирующая электронная микроскопия

Структура, морфология и химический состав поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Vega TESCAN (Чехия), оснащенного энергодисперсионным анализатором EDS (EDAX, EDX). Вакуум в рабочей камере составлял $10^{-3} \div 10^{-4}$ торр., ускоряющее напряжение 5 кВ, плотность тока 7 пА, рабочее расстояние 15 мм.

2.3.8 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Структурные свойства образцов исследовались с помощью электронного микроскопа в режиме просвечивающей высокоразрешающей электронной микроскопии (ПВРЭМ, High resolution transmittance electron microscopy – HRTEM). Модель микроскопа JEOL JEM-2200FS, ускоряющее напряжение 200кВ. Разрешающая способность: по точкам: 0.19 нм; по решетке: 0.1 нм; в режиме картирования: 0.2 нм. Для анализа элементного состава применялась электронная микроскопия в режиме энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС, Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDXS).

2.3.9 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были получены с использованием катода MgK α ($h\nu = 1253.6$ эВ) с помощью спектрометра ES-2403 (производитель: Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия), оснащенного полусферическим анализатором энергии PNOIBOS (производство «SPECS GmbH», Германия) и рентгеновским источником XR-50 (SPECS, Германия). Мощность рентгеновского излучения поддерживалась автоматически на уровне 250 Вт. Также была применена низковольтная электронная пушка для нейтрализации зарядки образца, которая происходит в диэлектриках из-за медленного возмещения потери части электронов вызываемой рентгеновскими лучами. Спектры записаны при давлении не выше 10^{-8} Па с

предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме (не выше 10^{-6} Па) образцов. Съемка обзорных спектров была выполнена с шагом энергии 0.5 эВ, а спектры высокого разрешения были записаны с шагом энергии 0.05 эВ. Образцы дегазировали за 180 мин до исследования.

Данный метод основан на измерении кинетической энергии электронов выбитых из образца под действием рентгеновских лучей определенной энергии. Результат съемки образца представляет собой спектр – график зависимости интенсивности потока эмитированных электронов от энергии связи этих электронов в образце, которую рассчитывают по классической формуле [138]:

$$E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}} + \phi, \text{ где} \quad (8)$$

$E_{\text{св}}$ – энергия связи электрона на энергетическом подуровне;

$E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия электрона;

$h\nu$ – энергия рентгеновского кванта;

ϕ – работа выхода материала спектрометра.

Затем по спектру проводят качественный, определение химических сдвигов аналитических подуровней элементов, и количественный, определение концентраций атомов на поверхности, анализ. Особую важность для катализа данный метод представляет тем, что является поверхностно чувствительным. Математическое моделирование пиков палладия проведено в соответствии с учетом параметров Pd 3d подуровня [139, 140].

2.3.10 Рентгенофлуоресцентный анализ

Содержание палладия в объеме материала образцов определяли с использованием рентгеновского флуоресцентного спектрометра "SPECTROSCAN SW-D3" при 60 кВ и 40 мА с Мо-анодом, LiF-кристаллизатором и SZ-детектором. Анализы проводили по линии Co K и серии стандартов, приготовленных путем смешивания 1 г носителя с 10-20 мг стандартных соединений. Время сбора данных было постоянным и составляло 10 с.

Таблица 11. Содержание палладия в образцах катализаторов

Катализатор	линия	кристалл	содержание, %
5 wt.% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	L α	LiF 200	4.89
4 wt.% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	L α	LiF 200	3.84
3 wt.% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	L α	LiF 200	2.90
5 wt.% Pd/SiO ₂	L α	LiF 200	4.92
4 wt.% Pd/SiO ₂	L α	LiF 200	3.95
3 wt.% Pd/SiO ₂	L α	LiF 200	2.94
5 wt.% Pd/C	L α	LiF 200	4.95
4 wt.% Pd/C	L α	LiF 200	3.99
3 wt.% Pd/C	L α	LiF 200	2.89

По данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии, количества металла в катализаторах оказались близкими к ожидаемым значениям 5%, 4% и 3% (таблица 11) [129].

2.3.11 Газовая хроматография

Качественный и количественный анализ реакционной смеси проводился с помощью газового хроматографа Кристалл 5000М производства Хроматэк, Россия. Хроматограф оснащен пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. Разделение компонентов смеси проводили на капиллярной колонке ВР (1.60 м · 0.32 мм · 1.0 мкм). Температура деструкции фазы колонки составляла 400°C. Перед использованием колонка была кондиционирована в токе гелия в температурном диапазоне от 25 до 200°C со скоростью подъема температуры 8°C/мин и затем выдержана при 200°C до стабилизации фона.

Хроматографирование проводят при следующих условиях:

- условия разделения изотермические;
- температура термостата 300°C;
- температура испарителя 250°C;
- температура детектора 300°C;
- газ-носитель гелий;

- давление гелия на входе 0.135 МПа;
- объемные расходы газов:
 - гелий на сплит 40 мл/мин;
 - гелий на поддув в детектор 30 мл/мин;
 - водород 30 мл/мин;
 - воздух 250 мл/мин;
- объем вводимой пробы 1.0 мкл;
- продолжительность анализа 10 мин.

Для качественного (по времени выхода компонента) и количественного (по площади пиков) определения компонентов реакционной смеси были использованы эталоны чистых веществ

Площади пиков рассчитываются аппаратно с применением входящей в комплект поставки с хроматографом программы «Хроматэк аналитик».

2.4 Методика кинетического эксперимента

2.4.1 Описание схемы кинетической установки

При проведении кинетического опыта был использован статический метод проведения реакции гидрогенизации в закрытой системе при постоянном давлении водорода с интенсивным перемешиванием жидкой фазы. Такая схема эксперимента позволяет определять наблюдаемые скорости реакции с высокой надежностью, а условия проведения эксперимента обеспечивали исключение влияния внешнего массопереноса на наблюдаемые скорости реакций. Блок-схема установки для исследования кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации приведена на рисунке 30. Основным элементом каталитической установки является каталитический реактор жидкофазной гидрогенизации, который состоит из сосуда с крышкой, на которой расположены штуцера для подачи и отвода водорода, дозировки раствора гидрируемого соединения, отбора проб реакционной массы, лопастная мешалка со специальным магнитно-жидкостным уплотнением. Конструкция реактора обеспечивает:

- надежную герметичность реакционного пространства;
- возможность подачи в реактор, как твердого гидрируемого соединения, так и его раствора без нарушения герметичности;
- отбор проб реакционной среды без остановки перемешивания и торможения реакции гидрогенизации;
- непрерывное измерение количеств водорода, поглощенного в ходе реакции гидрогенизации;
- возможность разнообразных продувок всех газовых линий каталитической системы, как инертным газом, так и водородом.

Отдельные узлы каталитического реактора выполнены из титана и нержавеющей стали и соединены с помощью прокладок из эластичной кислото-маслостойкой резины, что позволяло проводить исследования с использованием различных катализаторов и растворителей. Привод перемешивающего устройства состоит из электродвигателя с регулируемым числом оборотов, вала и муфты. Водород из электролизера с источником питания подают в реактор через систему кранов, регулирующих направление газовых потоков. Газовые бюретки позволяют непрерывно измерять количества поглощенного в реакции водорода с погрешностью не выше 0.2 см^3 на каждые 100 см^3 газа. Для поддержания изотермического режима реактор помещают в термостат, который обеспечивает точность поддержания температуры не ниже $\pm 0.2 \text{ К}$.

Перед проведением эксперимента собранная система продувалась водородом, поступающим в реактор из электролизеров. После герметизации реактора, катализатор насыщали водородом до прекращения его поглощения активной поверхностью катализатора, осуществляли ввод гидрируемого соединения в реактор и начинали фиксировать поглощение водорода во времени волюмометрическим методом. Измеряемые объемы поглощенного водорода предварительно приводили к нормальным условиям в соответствии с уравнением объединенного газового закона (1):

$$V_{\text{норм}}(H_2) = \frac{V_{\text{оп}}(H_2) * P_{\text{оп}} * 298}{T_{\text{оп}} * 760} \quad [\text{см}^3/\text{с}] \quad (1)$$

В качестве кинетической характеристики активности катализаторов использовали значения наблюдаемой скорости поглощения водорода, которое рассчитывали по формуле (2):

$$r_{H_2}^0 = \frac{\Delta V_{\text{норм}}(H_2)}{22400 \Delta t} \quad (\text{моль/с}) \quad (2)$$

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных показала, что погрешности в определении величин скоростей были не выше 10 %.

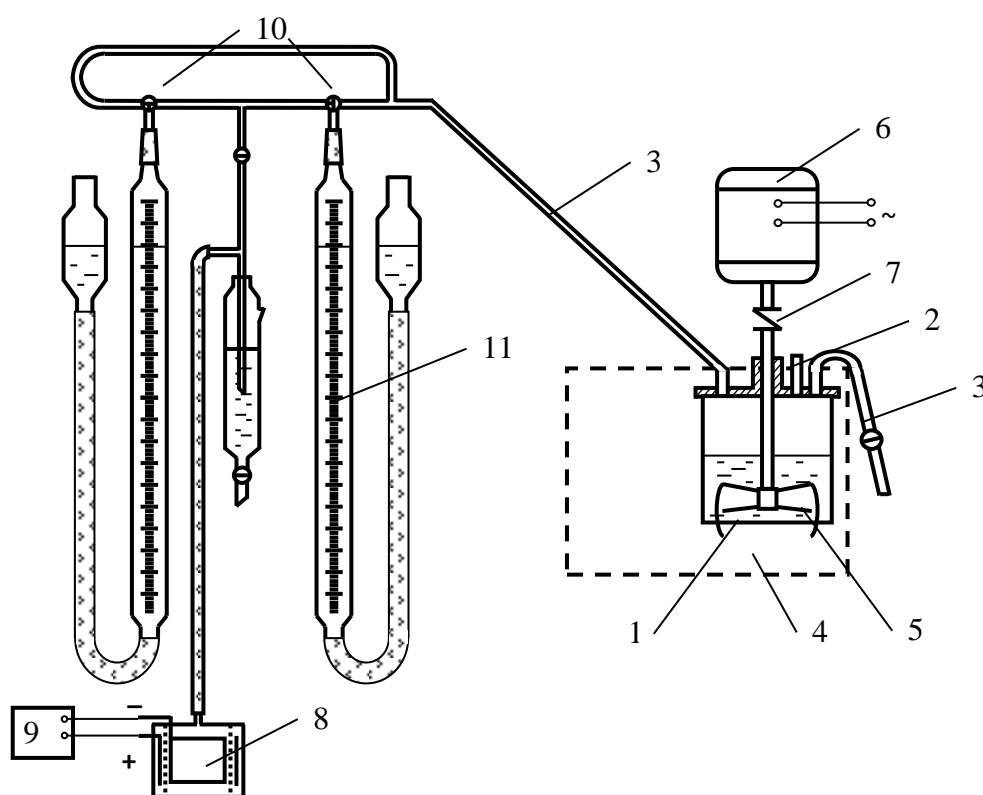


Рисунок 30. Блок-схема кинетической установки

- 1 - реактор; 2 - система отбора проб; 3 - газоотвод; 4 - жидкостной термостат; 5 - вал; 6 - двигатель; 7 - соединяющая муфта; 8 - электролизеры; 9 - источник питания; 10 - трехходовые краны; 11 - бюретки для измерения объемов расходуемого водорода

2.4.2 Методика проведения кинетического эксперимента

Изучение активности и стабильности синтезированных катализаторов проводили в условиях модельной реакции гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава. Для этого навеску катализатора (0.3 г.) и аликвоту растворителя (100 мл.) помещали в реактор. После герметизации системы, реактор термостатировали до температуры 25°C и продували водородом из электролизеров в течение 15 минут. Затем проводили процедуру предварительной обработки катализатора водородом в условиях перемешивания (3 000 об./мин.) и непрерывной подачи водорода в реактор в течение 15 минут. Далее реактор открывали, вводили навеску 4-нитроанилина (0.5 г.), закрывали, герметизировали, удаляли воздух продувкой реактора водородом в течение 10 минут и начинали эксперимент с момента включения перемешивания. После того, как поглощение водорода прекращалось, считалось, что реакция завершена. Затем в реактор вводили новую навеску 4-нитроанилина (0.5 г.) и проводили в точности такой же опыт, не меняя катализатор. На каждой навеске катализатора всего было последовательно восстановлено 5 навесок 4-нитроанилина, т.е. 2.5 грамм всего. Также в процессе гидрогенизации 4-нитроанилина в определенные моменты времени производился отбор проб реакционной смеси для качественного и количественного анализа методом газовой хроматографии. Для каждого катализатора кинетический опыт повторяли не менее 3 раз. Для расчета наблюдаемых скоростей реакции использовали весь массив полученных экспериментальных данных.

2.4.3 Методы обработки результатов кинетического эксперимента

В качестве кинетической характеристики активности катализаторов использовали значения наблюдаемой скорости поглощения водорода, рассчитанные из зависимости количеств поглощенного водорода от времени. Значения количеств поглощенного водорода за фиксированный промежуток времени измеряли волюмометрическим методом и обрабатывали с учетом

коридора погрешностей измерений в доверительном интервале 0.95 сглаживающей сплайн-функцией с последующей сплайн-интерполяцией в интервалах времени не более 0.2 с. Проведенный статистический анализ свидетельствует о том, что использованные методики кинетического эксперимента и обработки полученных результатов обеспечивали погрешность в определении наблюдаемых скоростей реакции не более 5%.

2.5 Активность полученных палладий-содержащих материалов в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина

2.5.1 Динамика изменения активности палладий-содержащих материалов

В работе проведен анализ активности синтезированных катализаторов в гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава при 303К и атмосферном давлении водорода по кривым поглощения водорода в ходе реакции (рисунки 31-41) [129, 130, 133-136].

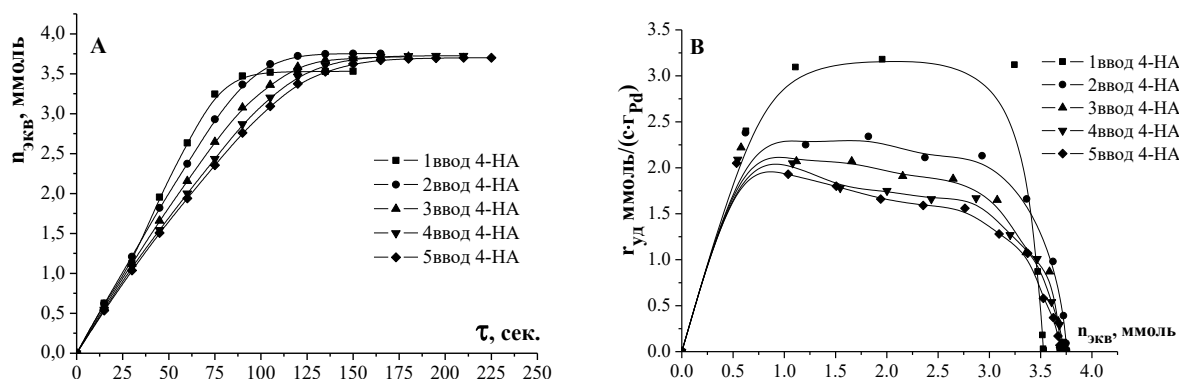


Рисунок 31. (А) Кинетические кривые поглощения водорода в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на 5% Pd/ γ -Al₂O₃ в водном растворе 2-пропанола (0.68 мол.д.). T = 298К, m_(cat) = 0.3 ± 0.05 г., m_(NA) = 0.5 ± 0.05 г.

(В) Зависимость наблюдаемой скорости от количества поглощенного водорода

Поскольку гидрогенизация 4-нитроанилина не протекала в отсутствие катализатора, скорость расхода водорода была принята за значения, соответствующие активности катализаторов. Выбор объектов исследования позволил сделать выводы о влиянии, как структурных характеристик частиц металла, так и природы носителя. Как можно видеть, 4-нитроанилин полностью превращался в 1,4-фенилендиамин.

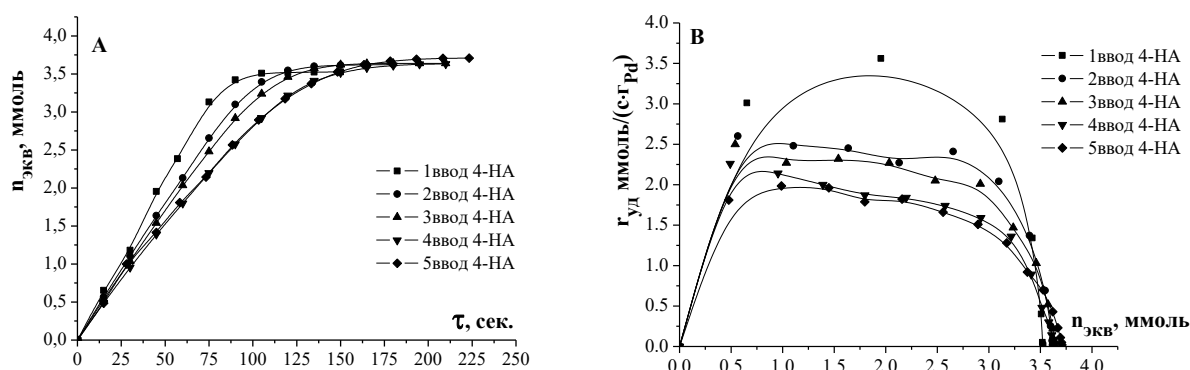


Рисунок 32. (А) Кинетические кривые поглощения водорода в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на 4% Pd/ γ -Al₂O₃ в водном растворе 2-пропанола (0.68 мол.д.). T = 298K, $m_{(cat)} = 0.3 \pm 0.05$ г., $m_{(NA)} = 0.5 \pm 0.05$ г
(В) Зависимость наблюдаемой скорости от количества поглощенного водорода

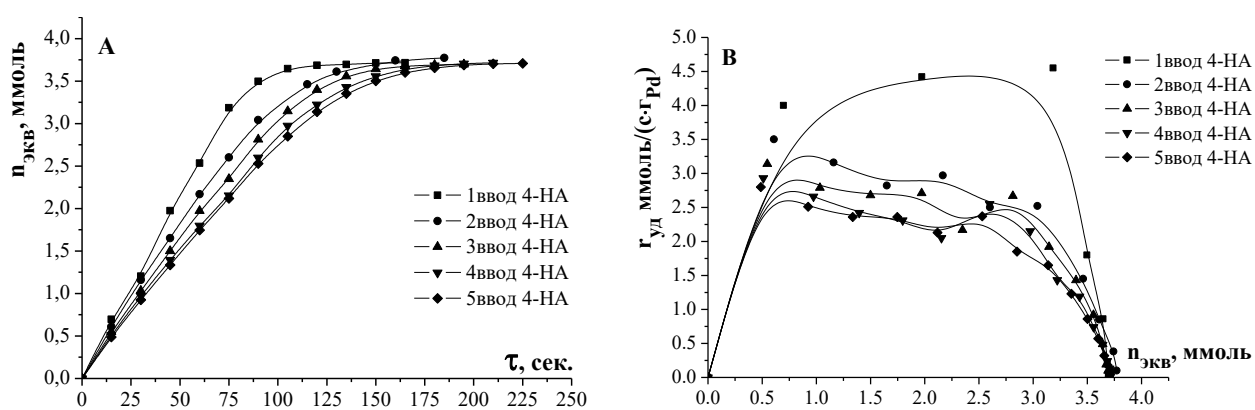


Рисунок 33. (А) Кинетические кривые поглощения водорода в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на 3% Pd/ γ -Al₂O₃ в водном растворе 2-пропанола (0.68 мол.д.). T = 298K, $m_{(cat)} = 0.3 \pm 0.05$ г., $m_{(NA)} = 0.5 \pm 0.05$ г. (В) Зависимость наблюдаемой скорости от количества поглощенного водорода

Катализаторы на углеродном носителе и гамма оксиде алюминия близки по показателям активности, тогда как палладий на кремнеземе заметно им уступал. С целью, выяснения устойчивости работы и сохранения активности катализаторов в гидрогенизации 4-нитроанилина был использован прием повторных вводов исходного реагента (таблицы 12-14) [129].

Оценка изменения активности палладиевых катализаторов на гамма-оксиде алюминия в условиях повторных вводов 4-нитроанилина показала, что на катализаторе 5% Pd уже на 3 вводе скорость упала на ~ 16 % от начальной, а на 5 вводе на ~ 24 %. На катализаторах 4% и 3% Pd/ γ -Al₂O₃ скорость снижалась на 28 % уже на 4 вводе. Таким образом, в ряду

катализаторов 5%, 4% и 3% Pd/ γ -Al₂O₃ за 5 последовательных циклов реакции активность снижалась на ~ 24 %, ~ 28 % и ~ 31 % от начальных значений. Хотя общее падение скорости реакции при уменьшении количества нанесенного металла очевидно, из графиков зависимости удельной скорости реакции от количества расходуемого водорода (рисунки 31-33 В) следует, что для всех трех катализаторов наибольшее падение скорости характерно после первого ввода, тогда как далее наблюдается сохранение активности катализаторов.

Таблица 12. Активность и стабильность палладиевых катализаторов, нанесенных на гамма-глинозем

№ ввода	Катализатор		
	5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	4% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃
	г, ммоль/(с·Г _{Pd})		
1	2.5	2.9	3.6
2	2.3	2.5	3.1
3	2.1	2.3	2.7
4	1.9	2.1	2.5
5	1.9	2.1	2.4

Причем, значения удельных скоростей на всех вводах тем выше, чем меньше было нанесено металла. Это в первую очередь связано с тем, что с уменьшением доли каталитической фазы степень использования единицы поверхности возрастает.

Таблица 13. Активность и стабильность палладиевых катализаторов, нанесенных на уголь AP-Д

№ ввода	Катализатор		
	5% Pd/C	4% Pd/C	3% Pd/C
	г, ммоль/(с·Г _{Pd})		
1	2.5	2.3	2.9
2	2.3	2.0	2.8
3	2.2	1.8	2.6
4	2.1	1.6	2.7
5	1.9	1.5	2.5

Скорость реакции на грамм нанесенного металла не значительно изменилась при переходе от 5% содержания Pd к 4 и 3% Pd/C (таблица 13).

Оценка изменения активности палладиевых катализаторов на углеродном носителе в условиях повторных вводов 4-нитроанилина показала, что на катализаторах 5% и 4% Pd скорость гидрогенизации упала почти в 1.5 раза, т.е. на ~ 24 и ~ 35 % на 5 вводе, а на катализаторе 3% Pd/C активность снизилась только на ~ 14%.

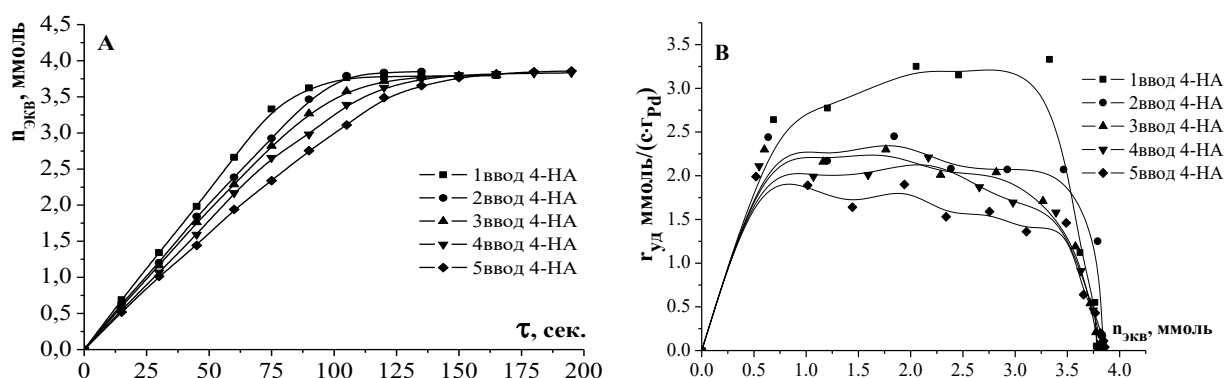


Рисунок 34. (А) Кинетические кривые поглощения водорода в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на 5% Pd/C в водном растворе 2-пропанола (0.68 мол.д.). $T = 298\text{K}$, $m_{(\text{cat})} = 0.3 \pm 0.05 \text{ г.}$, $m_{(\text{NA})} = 0.5 \pm 0.05 \text{ г.}$ (В) Зависимость наблюдаемой скорости от количества поглощенного водорода

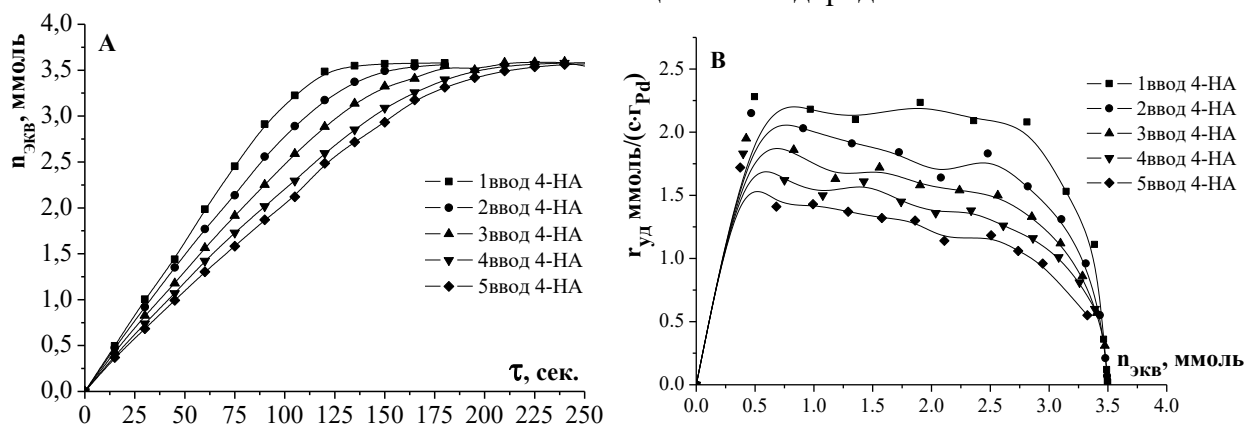


Рисунок 35. (А) Кинетические кривые поглощения водорода в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на 4% Pd/C в водном растворе 2-пропанола (0.68 мол.д.). $T = 298\text{K}$, $m_{(\text{cat})} = 0.3 \pm 0.05 \text{ г.}$, $m_{(\text{NA})} = 0.5 \pm 0.05 \text{ г.}$ (В) Зависимость наблюдаемой скорости от количества поглощенного водорода

Анализ зависимостей, приведенных на рисунках 34-36В, свидетельствует о том, что разница в значениях наблюдаемой скорости реакции между 1 и 2 вводами сокращается при переходе от 5% Pd/C к 3% Pd/C и есть тенденция сохранения активности катализаторов с меньшим содержанием палладия. Катализатор 4% Pd/C несколько выбивается из

общей закономерности роста активности при уменьшении количества наносимого металла. Общая средняя скорость реакции за 5 вводов на катализаторе 4% Pd/C немного ниже по сравнению с 5% Pd/C: 2.2 ммоль/(с·г_{Pd}) и 1.8 ммоль/(с·г_{Pd}).

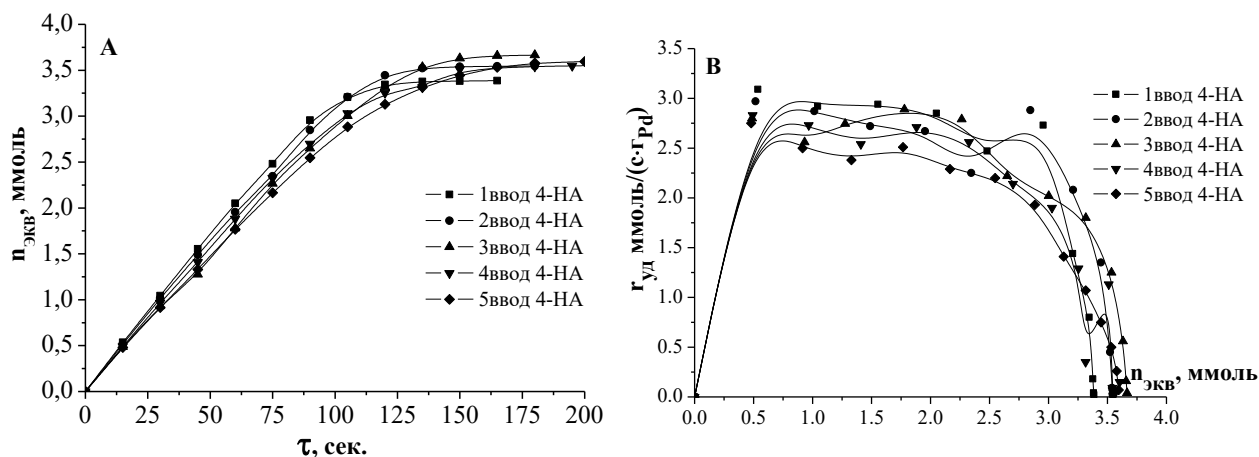


Рисунок 36. (А) Кинетические кривые поглощения водорода в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на 3% Pd/C в водном растворе 2-пропанола (0.68 мол.д.). $T = 298\text{K}$, $m_{(\text{cat})} = 0.3 \pm 0.05$ г., $m_{(\text{NA})} = 0.5 \pm 0.05$ г. (В) Зависимость наблюдаемой скорости от количества поглощенного водорода

Исходя из значений удельных скоростей гидрирования 4-нитроанилина на катализаторах, нанесенных на кремнезем, эффективность единицы металла, нанесенного на кремнезем тем выше, чем меньше металла было нанесено (таблица 14).

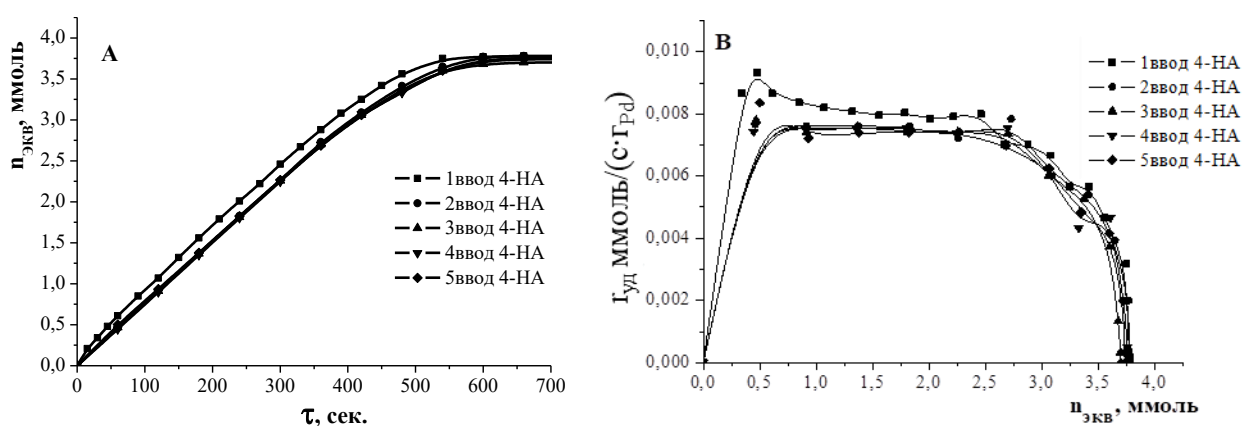


Рисунок 37. (А) Кинетические кривые поглощения водорода в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на 5% Pd/SiO₂ в водном растворе 2-пропанола (0.68 мол.д.). $T = 298\text{K}$, $m_{(\text{cat})} = 0.3 \pm 0.05$ г., $m_{(\text{NA})} = 0.5 \pm 0.05$ г. (В) Зависимость наблюдаемой скорости от количества поглощенного водорода

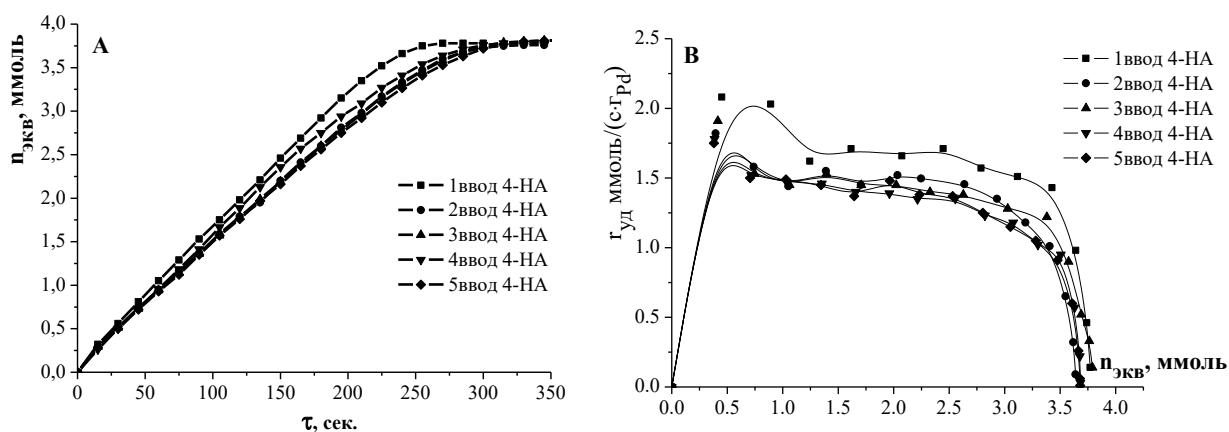


Рисунок 38. (А) Кинетические кривые поглощения водорода в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на 4% Pd/SiO₂ в водном растворе 2-пропанола (0.68 мол.д.). T = 298K, $m_{(cat)} = 0.3 \pm 0.05$ г., $m_{(NA)} = 0.5 \pm 0.05$ г. (В) Зависимость наблюдаемой скорости от количества поглощенного водорода

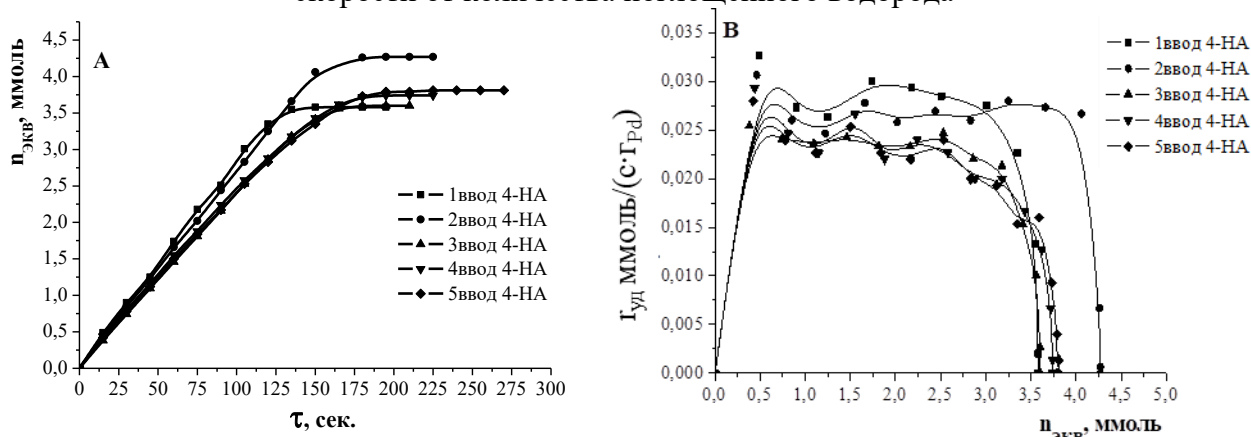


Рисунок 39. (А) Кинетические кривые поглощения водорода в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на 3% Pd/SiO₂ в водном растворе 2-пропанола (0.68 мол.д.). T = 298K, $m_{(cat)} = 0.3 \pm 0.05$ г., $m_{(NA)} = 0.5 \pm 0.05$ г. (В) Зависимость наблюдаемой скорости от количества поглощенного водорода

Катализаторы на кремнеземе уступают по активности катализаторам Pd/ γ -Al₂O₃ – в 4, 5 и 1.5 раза, и катализаторам Pd/C – в 5, 2 и 1.5 раза, но значительно превосходят их в стабильности. В ходе последовательных вводов 4-нитроанилина было выяснено, что за 3 цикла активность катализаторов 5%, 4% и 3% снизилась только на ~ 20%, ~ 17% и ~ 16% и более не менялась.

Для катализаторов 5% Pd/SiO₂ и 4% Pd/SiO₂ подобное снижение наблюдаемой скорости восстановления произошло только после 1 ввода, а при последующих четырех вводах 4-нитроанилина (2,3,4 и 5) изменений в активности уже не происходило.

Таблица 14. Активность и стабильность палладиевых катализаторов, нанесенных на кремнезем

№ ввода	Катализатор		
	5% Pd/SiO ₂	4% Pd/SiO ₂	3% Pd/SiO ₂
	r, ммоль/(с·г _{Pd})		
1	0.5	1.2	2.5
2	0.4	1.0	2.3
3	0.4	1.0	2.1
4	0.4	1.0	2.1
5	0.4	1.0	2.1

Для катализатора 3% Pd/SiO₂ наблюдаемая скорость после 1 ввода 4-нитроанилина упала на 8% и после 2 ввода на 16%.

Таким образом, на основании полученных зависимостей (рисунки 37-39В) можно считать, что наиболее стабильными катализаторами являются 5% и 4% палладий на кремнеземе.

2.5.2 Данные кинетики гидрогенизации 4-нитроанилина по исходному соединению и продукту реакции – 1,4-фенилендиамину

Результаты газохроматографического анализа проб, отобранных из реактора через определенные промежутки времени в ходе гидрогенизации, позволили построить концентрационные кривые по исходному соединению – 4-нитроанилину и продукту реакции – 1,4-фенилендиамину. По полученным хроматограммам был рассчитан выход 1,4-фенилендиамина в реакции гидрогенизации после каждого повторного ввода 4-нитроанилина (таблица 15). Во всех конечных пробах катализата по окончанию реакции в каждом вводе 4-нитроанилина следов исходного соединения обнаружено не было и конверсию гидрогенизации 4-нитроанилина считали полной (100%). Результаты кинетических исследований обрабатывали в координатах уравнений нулевого порядка. Константы скорости обобщены в таблицах 16-21, пример хроматограммы и кинетических кривых приведены в ПРИЛОЖЕНИИ, рисунки 5-8.

Таблица 15. Данные по выходу продукта гидрогенизации 4-нитроанилина – 1,4-фенилендиамина

Катализатор	W _{выход амина} , %				
	1 ввод	2 ввод	3 ввод	4 ввод	5 ввод
5% Pd/C	100	100	100	100	100
4% Pd/C	100	100	98	94	86
3% Pd/C	95	100	100	100	100
5% Pd/SiO ₂	100	100	100	100	100
4% Pd/SiO ₂	100	100	100	98	92
3% Pd/SiO ₂	100	100	100	100	100
5% Pd/γ-Al ₂ O ₃	100	100	100	100	100
4% Pd/γ-Al ₂ O ₃	100	99	101	100	93
3% Pd/γ-Al ₂ O ₃	99	100	101	99	101

Зависимость скоростей конверсии 4-нитроанилина и образования 1,4-фенилендиамина от количества металла, нанесенного на носитель, также в целом совпадала с ранее приведенной зависимостью для расхода водорода. В ряду катализаторов с содержанием металла 5%, 4% и 3% наблюдалось увеличение значений скоростей по 4-нитроанилину и 1,4-фенилендиамину, за исключением скоростей по 1,4-фенилендиамину на палладиевых катализаторах, нанесенных на уголь AP-Д.

Таблица 16. Константы скорости гидрогенизации по 4-нитроанилину в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава

№ ввода	Катализатор		
	5% Pd/γ-Al ₂ O ₃	4% Pd/γ-Al ₂ O ₃	3% Pd/γ-Al ₂ O ₃
	k _{4-НА} , ммоль _{4-НА} ·с ⁻¹ ·Г _{Рd} ⁻¹		
1	1.4	1.7	2.1
2	1.3	1.4	2.1
3	1.2	1.2	1.6
4	1.0	1.2	1.5
5	1.0	1.1	1.4

Для этой серии катализаторов, наблюдаемые значения образования скоростей 1,4-фенилендиамина были практически одинаковы и не зависели от

количества нанесенного металла. Снижение скорости гидрогенизации на 5%, 4%, 3% Pd/ γ -Al₂O₃ катализаторах к 5 вводу 4-нитроанилина составило ~30% (таблица 16). Скорость формирования 1,4-фенилендиамина снижалась на 8%, 30% и 40% для катализаторов 4% Pd/ γ -Al₂O₃, 5% Pd/ γ -Al₂O₃ и 3% Pd/ γ -Al₂O₃ (таблица 17).

Достаточно интересным представляется некоторый дисбаланс в количестве образованного 1,4-фенилендиамина (таблица 17). В частности, после 1 ввода конверсия 4-нитроанилина была полной, а выход продукта составил 99%, что может быть объяснимо за счет адсорбции 4-нитроанилина или 1,4-фенилендиамина с поверхностью катализатора.

Таблица 17. Константы скорости гидрогенизации по 1,4-фенилендиамину в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава

№ ввода	Катализатор		
	5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	4% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃
	k _{ФДА} , ммоль _{ФДА} /(с·Г _{Рd})		
1	0.9	1.0	2.1
2	0.9	1.0	1.3
3	0.6	1.1	1.3
4	0.6	0.9	1.0
5	0.6	0.9	1.2

При достижении некоторой величины адсорбции в условиях квазистационарного равновесия, уже к 3 вводу 4-нитроанилина в жидкой фазе наблюдался некоторый избыток продукта реакции (101%), что, видимо, связано с его десорбцией за счет вытеснения молекулами 4-нитроанилина или восстановления ранее прочно адсорбированного нитросоединения. Выход продукта на 4% Pd/ γ -Al₂O₃ после 5 ввода 4-нитроанилина (93%) также может быть связан с адсорбционной способностью катализатора, т.к. в последней пробе реакционной смеси следов 4-нитроанилина обнаружено не было.

Снижение скорости гидрогенизации на 5%, 4%, 3% Pd/C катализаторах к 5 вводу 4-нитроанилина составило ~15%, ~40% и ~18% (таблица 18).

Таблица 18. Константы скорости гидрогенизации по 4-нитроанилину в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава

№ ввода	Катализатор		
	5% Pd/C	4% Pd/C	3% Pd/C
	$k_{4\text{-НА}}, \text{ММОЛЬ}_{4\text{-НА}} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \Gamma_{\text{Pd}}^{-1}$		
1	1.3	1.4	1.9
2	1.5	1.4	1.8
3	1.3	1.2	1.8
4	1.1	1.1	1.3
5	1.1	0.9	1.6

Скорость формирования 1,4-фенилендиамина снижалась на 8%, 30% и 40% для катализаторов 4% Pd/C, 5% Pd/C и 3% Pd/C (таблица 19).

Таблица 19. Константы скорости гидрогенизации по 1,4-фенилендиамину в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава

№ ввода	Катализатор		
	5% Pd/C	4% Pd/C	3% Pd/C
	$k_{\text{ФДА}}, \text{ММОЛЬ}_{\text{ФДА}} / (\text{с} \cdot \Gamma_{\text{Pd}})$		
1	1.0	0.8	0.9
2	0.8	0.8	1.3
3	0.8	0.9	1.2
4	0.7	0.7	0.8
5	1.0	0.7	1.3

Выход продукта для 5% Pd/C в течение всех вводов был 100%. Для 4% Pd/C, при полном исчезновении из жидкой фазы 4-нитроанилина, установленные значения выхода продукта от ввода к вводу снизились от 100% до 86%. Тогда как при переходе к 3% Pd/C картина снова становилась более ясной и только после первого ввода в объеме жидкой фазы было зафиксировано количество 1,4-фенилендиамина, соответствующее выходу 95%. При последующих вводах 4-нитроанилина выход продукта был стабильно 100% (таблица 19).

Снижение скорости гидрогенизации на 5%, 4%, 3% Pd/SiO₂ катализаторах к 5 вводу 4-нитроанилина составило ~33%, ~22% и ~7%.

Скорость образования 1,4-фенилендиамина снизилась на 22% на 4% Pd/SiO₂ катализаторе, тогда как для 5% Pd/SiO₂ и 3% Pd/SiO₂, скорость была постоянной в пределах погрешности.

Согласно данным газохроматографического анализа, для 5% Pd/SiO₂ и 3% Pd/SiO₂ после каждого ввода 4-нитроанилина выход продукта, рассчитанный по количеству 1,4-фенилендиамина в жидкой фазе реактора, составил 100%. Из общей закономерности, также как и у предыдущих серий катализаторов на других носителях, исключение составил 4% Pd/SiO₂, на котором выход продукта упал после 4 ввода от 100% до 92%.

Таблица 20. Константы скорости гидрогенизации по 4-нитроанилину в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава

№ ввода	Катализатор		
	5% Pd/SiO ₂	4% Pd/SiO ₂	3% Pd/SiO ₂
	$k_{4\text{-НА}}, \text{ммоль}_{4\text{-НА}} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \Gamma_{\text{Pd}}^{-1}$		
1	0.3	0.8	1.7
2	0.3	0.7	1.4
3	0.3	0.7	1.5
4	0.3	0.7	1.4
5	0.3	0.7	1.2

Таблица 21. Константы скорости гидрогенизации по 1,4-фенилендиамину в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава

№ ввода	Катализатор		
	5% Pd/SiO ₂	4% Pd/SiO ₂	3% Pd/SiO ₂
	$k_{\text{ФДА}}, \text{ммоль}_{\text{ФДА}} / (\text{с} \cdot \Gamma_{\text{Pd}})$		
1	0.2	0.5	0.9
2	0.2	0.3	0.8
3	0.2	0.3	1.1
4	0.2	0.4	0.9
5	0.2	0.4	1.0

Помимо описанных кинетических экспериментов был проведен, так называемый «эксперимент Шелдона» [141, 142], широко известный в

зарубежной практике. Суть данного эксперимента заключается в проверке гипотезы возможного вклада растворенного палладия в процесс катализа, в случае вымывания металла с поверхности носителя и перехода металла в такое химическое состояние, при котором металл будет катализировать реакцию гомогенно. Методика эксперимента состояла в том, что кинетический опыт проводили до конверсии 4-нитроанилина примерно 50%. После этого реакцию прекращали. Содержимое реактора извлекали, отфильтровывали от катализатора, возвращали реакционную смесь и снова включали перемешивание и возобновляли подачу водорода. Если бы наблюдалось поглощение водорода, то можно было бы сделать заключение о протекании гомогенного катализа. Но для всех катализаторов было установлено отсутствие поглощения водорода и качественного изменения в составе реакционной смеси [130]. Последнее устанавливали с помощью газовой хроматографии.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Закономерности восстановления оксида палладия водородом

Для выяснения особенностей процесса активации нанесенных частиц металла в токе водорода в температурно-программируемом режиме были получены профили температурно-программируемого восстановления (TPR) для 5% и 3% палладиевых катализаторов на различных подложках (рисунок 40) [130].

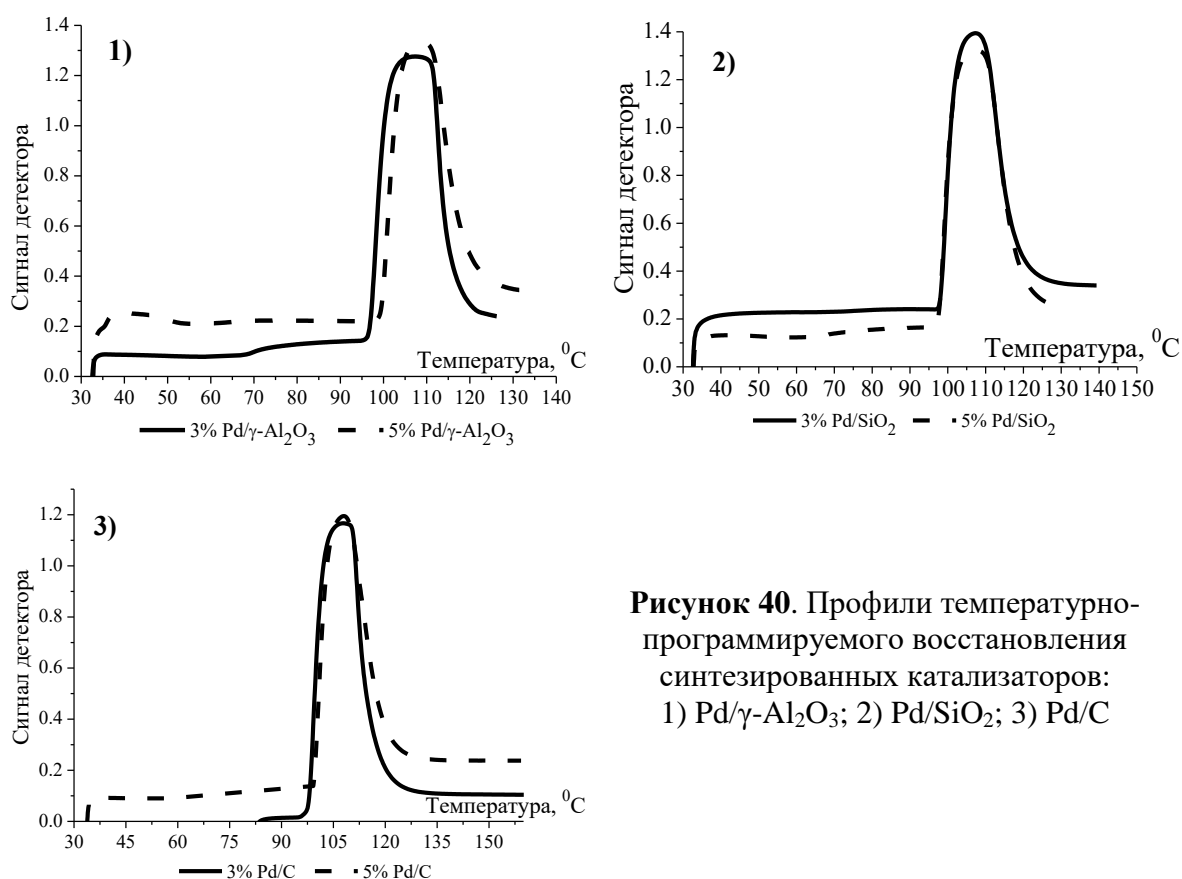


Рисунок 40. Профили температурно-программируемого восстановления синтезированных катализаторов: 1) Pd/γ-Al₂O₃; 2) Pd/SiO₂; 3) Pd/C

Наличие пологих вершущек пиков для 3% палладия на глиноземе и угле может свидетельствовать, что количество водорода, отвечающее точке экстремума, может быть больше, как в случае 3% Pd/SiO₂, где наблюдается небольшая разница в интенсивности пиков. Разложение пиков, как суммарный сигнал от набора компонентов, позволяет сделать предположение о множестве переходных состояний палладия в процессе его восстановления до металлического состояния (рисунки 41-43). Однако сегодня научная и справочная периодика не обладает достаточным набором экспериментальных

и справочных данных для определения этих состояний. На основании данных литературы можно с уверенностью утверждать только то, что первой стадией реакции восстановления оксида палладия является образование гидроксированного оксида [29, 44-60]. Многими исследователями экспериментально доказано, что наличие -ОН групп значительно облегчает процесс формирования металлических частиц. Таким образом, мы можем предполагать, что наличие модельных пиков связано с индукционным процессом накопления гидроксированного оксида палладия. Полностью решить данный вопрос, в перспективе, станет возможно при совмещении таких методов исследования, как рентгенофотоэлектронная спектроскопия и температурно-программируемое восстановление водородом.

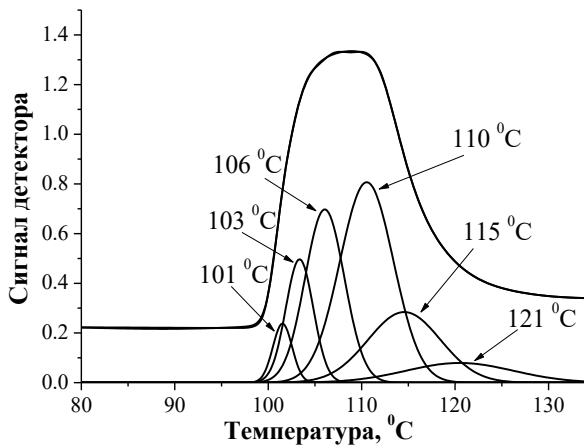


Рисунок 41. Модельное разложение TPR профиля 5% Pd/γ-Al₂O₃ катализатора

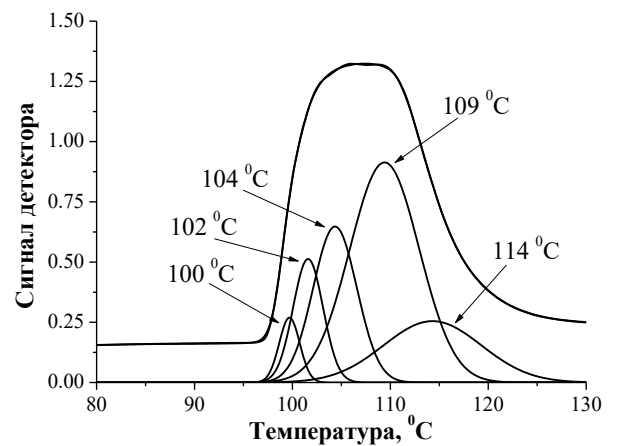


Рисунок 42. Модельное разложение TPR профиля 5% Pd/SiO₂ катализатора

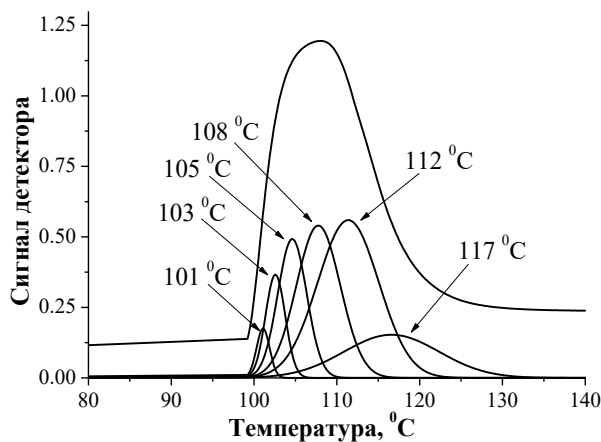


Рисунок 43. Модельное разложение TPR профиля 5% Pd/C катализатора

Начальное поглощение водорода с выходом на длинное плато может быть связано с тем, что реакция восстановления оксидов имеет свою кинетику, и данный процесс может некоторое время находиться в стационарном состоянии до тех пор, пока восстановление данных форм металла не пройдет полностью.

Согласно данным литературы, поглощение водорода связано с восстановлением пленок окисла палладия [80]. Дополнительную информацию можно получить из формы пика. Чем острее и уже пик поглощения, тем точнее определено количество водорода, провзаимодействовавшее с образцом при данной температуре. В случае пологий вершины пика следует предполагать, что значение количества водорода может быть несколько занижено. Отсутствие отрицательных пиков также свидетельствует о том, что путь восстановления оксида палладия не включает стадию образования и разложения гидридов палладия, характерных, как правило, для крупных агломератов металлических частиц [143-145].

Таким образом, здесь можно предполагать, что на всех катализаторах металлический палладий покрыт пленкой окисла PdO/Pd^0 , а также сам процесс восстановления протекает не меньше чем через 4-5 реакций с участием водорода. Таким образом, для более глубокой расшифровки результатов температурно-программируемого восстановления, как метода исследования гетерогенных катализаторов, требуется получение РФЭ-спектров катализаторов, как на стадии синтеза, так и на стадии активации. Кроме того, по полученным профилям можно заключить, что оптимальная температура восстановления палладия до металлического слабо зависит от размера восстанавливаемых частиц, а достаточная температура активации лежит в интервале значений $80\div 120^\circ\text{C}$ [146].

3.2 Динамика изменений структурных и физико-химических характеристик палладий-содержащих материалов

Исследование динамики изменений характеристик палладий-содержащих материалов до и после воздействия процесса жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава позволило изучить связь между активностью и такими параметрами, как физическая и каталитически активная удельная площадь

поверхности, дисперсность и размер палладиевых частиц. В особенности динамика изменений пористости и поверхностной концентрации металла палладий-содержащих материалов до и после использования в качестве катализирующего агента позволила выдвинуть предположения о процессах, приводящих к данным изменениям.

Для изучения динамики изменения структурных и физико-химических характеристик носителей, палладиевых композитов на их основе, взаимосвязи между структурными, физико-химическими характеристиками и наблюдаемыми скоростями катализируемого процесса жидкофазной гидrogenизации 4-нитроанилина были установлены концентрации центров Льюиса и их кислотность, химический состав поверхности и фазовый состав, удельные площади поверхности и пористость материалов, дисперсность и размер нанесенных частиц палладия, а также электронное состояние палладия до и после катализа.

3.2.1 Динамика изменений кислотных свойств материалов

Измерения температурно-программируемой десорбции аммиака показали, что каждая стабилизирующая матрица обладает отличным видом профиля, отражающего закономерности десорбции аммиака [130, 133-135] (рисунок 44).

Так как речь идет о взаимодействии изучаемых материалов с аммиаком – основанием по Льюису [147], то следует подчеркнуть, что далее обсуждение касается кислотных центров по Льюису. Из профилей TPD видно, что все материалы характеризуются кислотными центрами различной силы. Модельное разложение профилей TPD позволило рассчитать концентрации кислотных центров носителей и катализаторов (таблицы 22-24). Примеры модельного разложения приведены в разделе ПРИЛОЖЕНИЕ, рисунки 9-14.

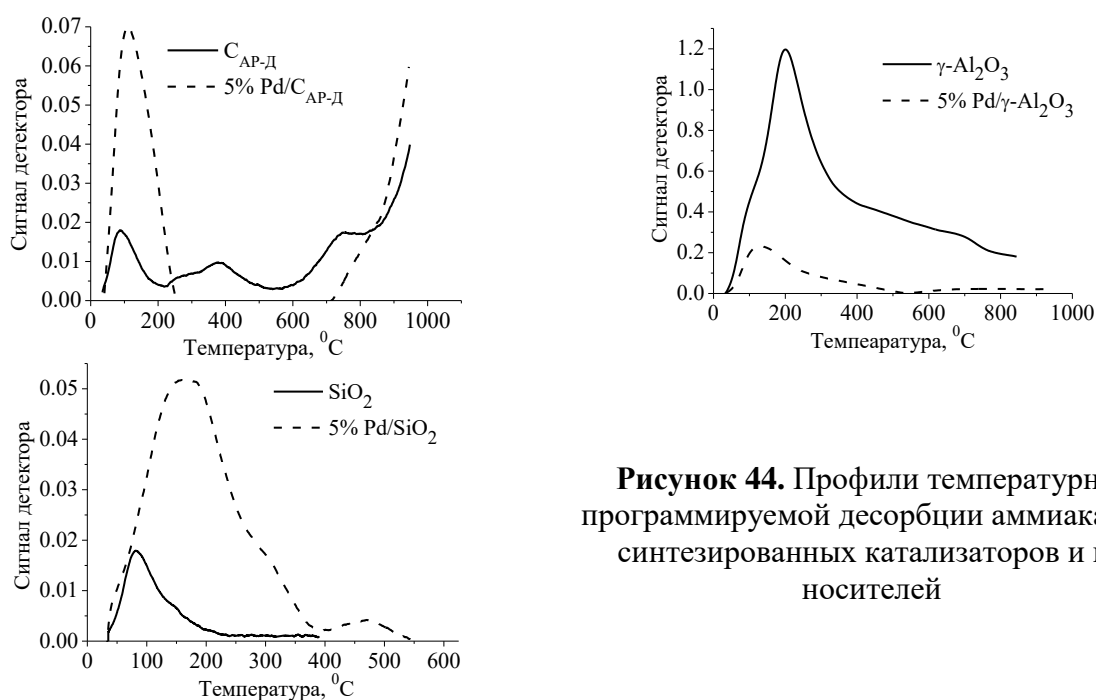


Рисунок 44. Профили температурно-программируемой десорбции аммиака для синтезированных катализаторов и их носителей

Таблица 22. Данные TPD NH_3 для катализаторов на угле

Уголь AR-D		5% Pd/C	
T, °C	Количество десорбированного NH_3 ммоль/г	T, °C	Количество десорбированного NH_3 ммоль/г
42	0.3	72	9.9
79	4.7	103	16.5
117	3.3	138	14.4
153	1.7	172	11.4
197	1.1	207	7.1
249	1.3	245	2.5
282	1.1	297	0.9
310	1.4	348	1.5
347	1.9	392	1.4
382	2.1	437	1.1
416	1.6	497	0.7
454	1.3	553	0.9
497	1.0		
545	0.8		

После процедуры закрепления палладия на углеродном носителе доля слабокислых центров значительно возрастает (пик около 110°C), а сильных

кислотных (пик около 400°C) несколько уменьшается. Сигналы с детектора после 600°C могут быть результатом фазовых изменений в процессе термической обработки углеродного материала при высоких температурах.

Таблица 23. Данные TPD NH₃ для катализаторов на оксиде алюминия

γ -Al ₂ O ₃		5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	
T, °C	Количество десорбированного NH ₃ ммоль/г	T, °C	Количество десорбированного NH ₃ ммоль/г
96	2043	89	39.9
142	2282	120	59.0
193	6756	155	57.1
246	4446	191	45.8
302	3151	228	33.6
359	2507	267	27.2
417	2209	308	22.8
473	2059	350	18.9
531	1897	392	14.7
590	1762	435	10.7
649	1622	480	6.0
708	1495	541	1.5
770	1154	603	4.3
835	1151	652	6.5
		699	7.4
		746	7.6
		793	7.5
		839	7.3
		886	7.1
		936	8.1

Полученные профили TPD аммиака показали, что большая часть хемосорбированного аммиака десорбируется с поверхности оксида алюминия в температурном диапазоне 200-900°C и, следовательно, носитель обладает значительным количеством сильных кислотных центров.

После осаждения палладий-содержащей фазы и ее восстановления до металлического палладия количество кислотных центров существенно снизилось. Суммарное количество десорбированного аммиака с 5% Pd/ γ -Al₂O₃ меньше в 3 раза (таблица 23), а сигнал с детектора в 6 раз (рисунок 44) [130, 133-135]. Такое изменение может быть результатом взаимодействия носитель-металл, сопровождающегося переходом электронов с металла на матрицу носителя. Смещение электронной плотности от металлической фазы к матрице носителя и способно снизить содержание кислотных центров по Льюису.

Достаточно неожиданно, при исследовании палладиевых катализаторов на кремнеземе, наблюдалось большое количество десорбированного аммиака с 5 % Pd/SiO₂ по сравнению с SiO₂ (рисунок 44, таблица 24).

Таблица 24. Данные TPD NH₃ для катализаторов на кремнеземе

SiO ₂		Pd/SiO ₂	
T, °C	Количество десорбированного NH ₃ ммоль/г	T, °C	Количество десорбированного NH ₃ ммоль/г
78	8.0	76	3.6
112	3.5	120	6.6
149	2.8	148	3.8
195	1.5	192	16.7
246	0.9	257	3.3
291	0.9	302	3.3
399	0.9	346	1.3
383	0.9	432	0.7
440	0.8	484	0.9

Согласно устоявшимся представлениям, поверхность кремнезема не отличается заметной кислотностью [148]. Объяснить, почему после нанесения палладия на матрицу, кислотные свойства полученного материала так сильно отличаются, можно с нескольких позиций. Это может быть

связано со способностью палладия образовывать аммиачные комплексы, которые при термической обработке разрушаются [149].

На основании данных, рассчитанных из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, можно предположить, что катализаторы на кремнеземе отличаются наличием заметного количества мезопор в 30 нм, позволяющим вместить определенное количество аммиака. Также нельзя исключать протекание процессов капиллярной конденсации. Согласно теориям Льюиса и Бренстеда-Лоури, с увеличением катионного окружения наблюдается оттягивание электронной плотности с поверхностных гидроксильных связей на катионы металла. Вследствие этого на атоме водорода повышается положительный заряд (кислотный центр по Льюису), а, следовательно, кислотность материала повышается [150].

3.2.2 Динамика изменений химического состава поверхности носителей и палладий-содержащих материалов

Изменения химического состава поверхности устанавливали методами ИК-Фурье и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Были получены ИК спектры диффузного отражения для палладиевых катализаторов на оксиде алюминия, кремнеземе и угле марки AP-Д до активации, после активации в токе водорода и после проведения пяти последовательных циклов жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина (рисунки 45, 50, 55, таблицы 25-27) [129-131]. А также были получены спектры высокого разрешения рентгенофотоэлектронной спектроскопии для детального анализа химического состояния поверхности палладий-содержащих материалов до и после их использования для катализа процесса гидрогенизации 4-нитроанилина (рисунки 46-49, 50-54, 56-59) [129-137]. Примеры обзорных РФЭ-спектров приведены в ПРИЛОЖЕНИИ, рисунки 15-20.

Характерная полоса поглощения оксида алюминия представляет собой широкую полосу между 1000 и 400 см^{-1} . Авторы работ [151, 152] доказали, что это объясняется растягивающей вибрацией связи Al-O-Al. Уширение

этой полосы обусловлено распределением вакансий между октаэдрическими и тетраэдрическими узлами и распространением колебаний частоты Al-O. Пик при 1045 см^{-1} отнесен к растяжению Al-O поверхностного компонента [151, 152].

Два пика между 1500 и 1370 см^{-1} относятся к химически адсорбированным примесям оксидов углерода или ионов гидрокарбоната [151]. Эти полосы наблюдаются и после восстановления палладия при 300°C , что указывает на трудность удаления данных молекул с поверхности катализаторов методом многократного промывания дистиллированной воды. ИК-спектры катализатора после реакции имеют очень слабые полосы при 1520 и 1386 см^{-1} . Широкая полоса 2100 см^{-1} для образцов $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ подтвердила наличие большого количества воды. Эта полоса исчезла после термообработки катализатора в потоке водорода при 300°C .

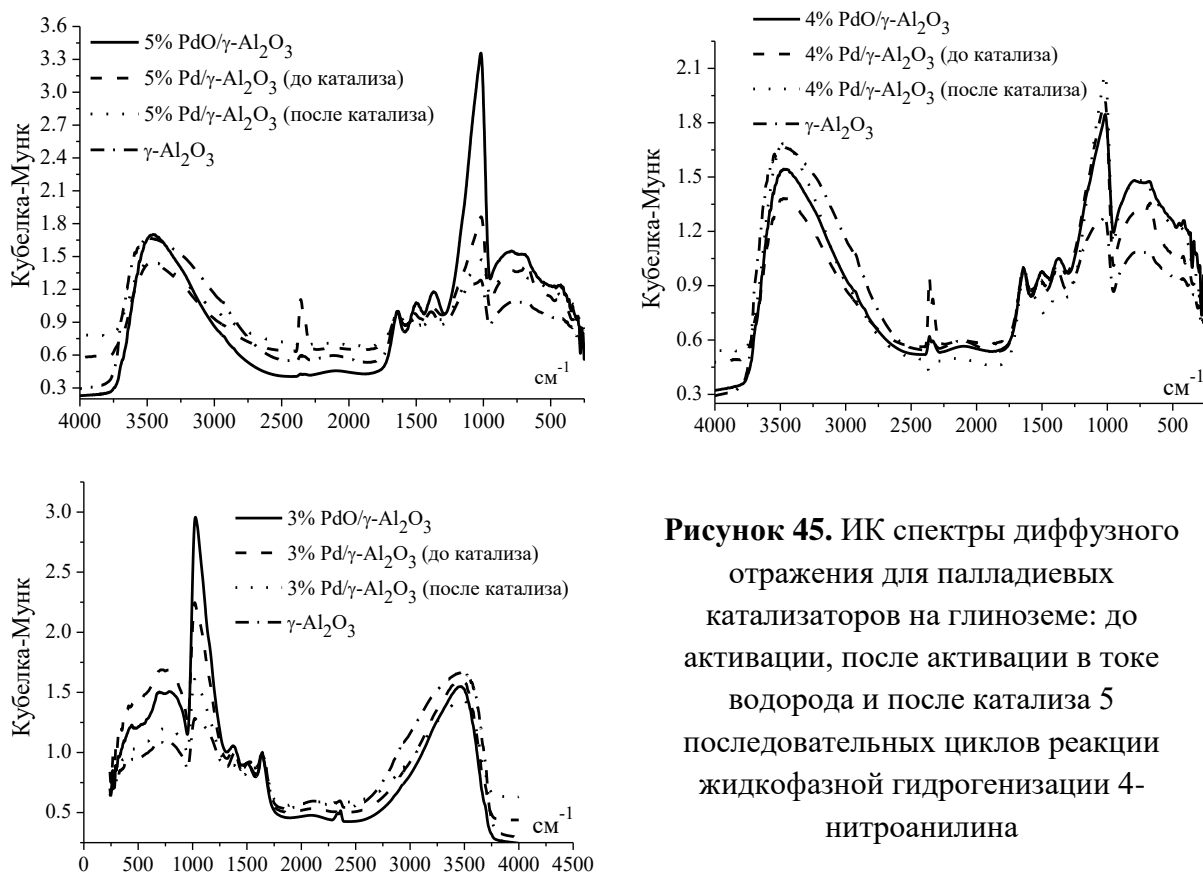


Рисунок 45. ИК спектры диффузного отражения для палладиевых катализаторов на глиноземе: до активации, после активации в токе водорода и после катализа 5 последовательных циклов реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина

Наложение полос вибрации связанных гидроксильных групп, изолированных –ОН групп и растягивающих колебаний адсорбированных молекул воды привело к появлению очень широкой полосы, центрированной вблизи 3470 см^{-1} [151].

Изучение химического состава поверхности методом РФЭС позволило более детально установить набор элементов и их химическое состояние.

Таблица 25. Расшифровка ИК-Фурье спектров катализаторов на гамма оксиде алюминия

Интерпретация	Волновое число, см^{-1}
<u>Al-O-Al</u>	400 ÷ 1000
<u>Al-O</u>	1045
O – H O	3470 ÷ 3600
H ₂ O	1640, 2100
CO ₂ или –HCO ₃ ⁻	1500 и 1370
CO ₂ (физ. сорб.)	2357

Помимо палладия было установлено присутствие углерода, кислорода, натрия, в отдельных случаях фтор, кальций и хлор, а также алюминий и кремний в катализаторах на соответствующих носителях – оксидах кремния и алюминия.

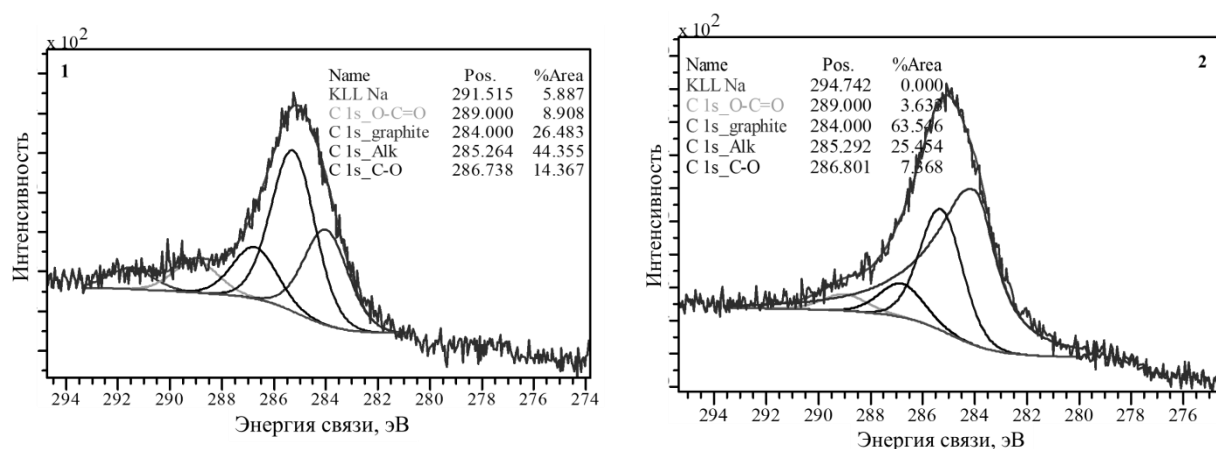


Рисунок 46. Состояние углерода по данным РФЭС на поверхности катализатора 5%Pd/ γ -Al₂O₃ до (1) и после (2) катализа

На поверхности всех катализаторов Pd/ γ -Al₂O₃ углерод присутствует в четырех состояниях – в алкановых связях, графите или саже и карбонате натрия, выраженном двумя пиками, отвечающими химическим связям -C-O и -C=O (рисунок 46). Очевидно, что присутствие карбоната натрия также подтверждается в спектрах высокого разрешения кислорода и натрия (рисунки 47-48).

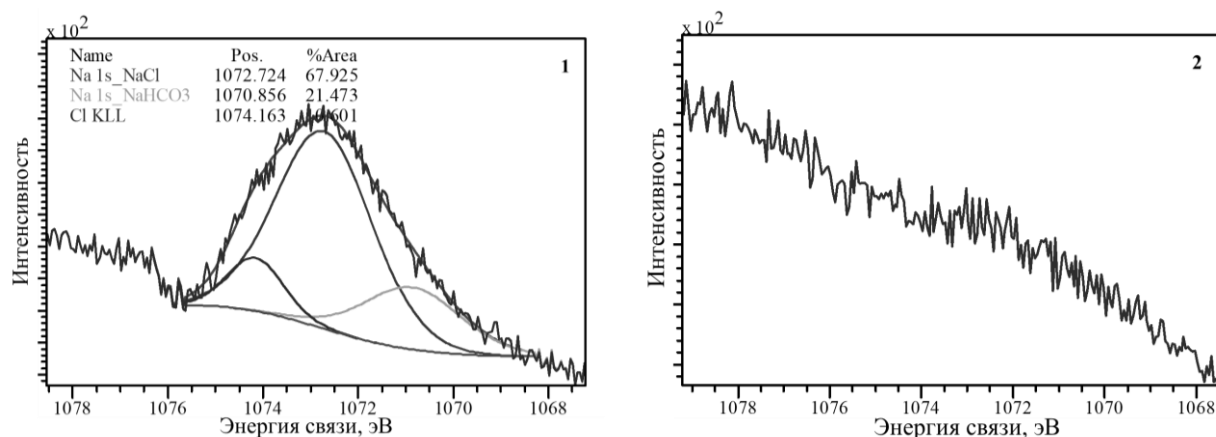


Рисунок 47. Состояние натрия по данным РФЭС на поверхности катализатора 5%Pd/ γ -Al₂O₃ до (1) и после (2) катализа

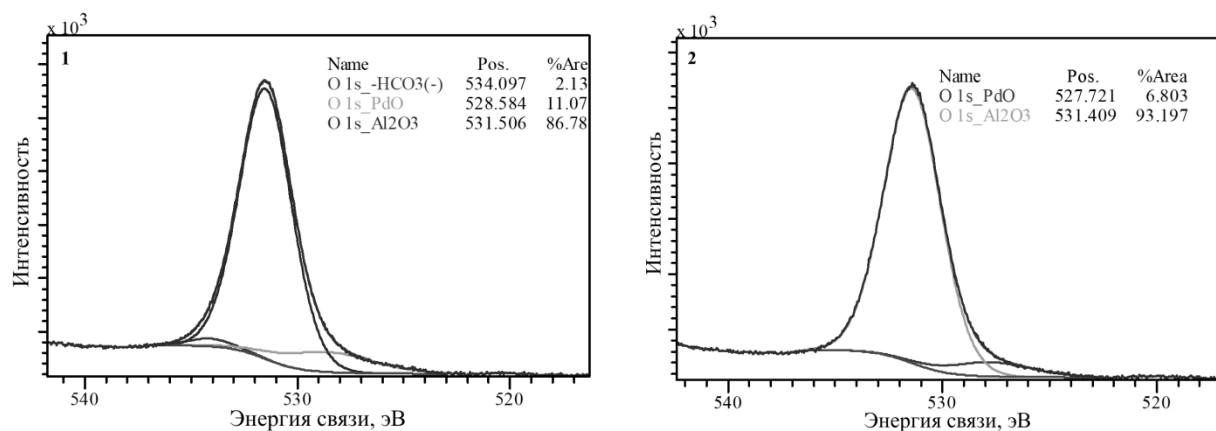


Рисунок 48. Состояние кислорода по данным РФЭС на поверхности катализатора 5%Pd/ γ -Al₂O₃ до (1) и после (2) катализа

После проведения жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина содержание алифатических соединений выросло, а остальных компонентов стало заметно меньше. Причины и процесс формирования, накопления алканов на поверхности катализатора, используемого при мягких условиях, пока не ясны. Карбонат натрия, очевидно, растворился и был вымыт с поверхности. Это согласуется со спектрами Na 1s и O 1s, где

соответствующий пик и компонент исчезли для образца использованного катализатора (рисунки 47, 48).

Расшифровка спектра Na 1s позволила выяснить, что в ходе синтеза катализатора большая часть карбоната натрия перешла в хлорид натрия. Присутствие исходного карбоната может свидетельствовать о не полной конверсии гексахлорпалладиевой кислоты в полиядерные гидроксокомплексы палладия, что могло отрицательно сказаться на активности катализатора.

Расшифровка спектра Al 2p позволила установить, что структурная дефектность оксида алюминия после использования катализатора возросла, и атомы алюминия частично оказались на поверхности без гидроксильного покрова (рисунок 49).

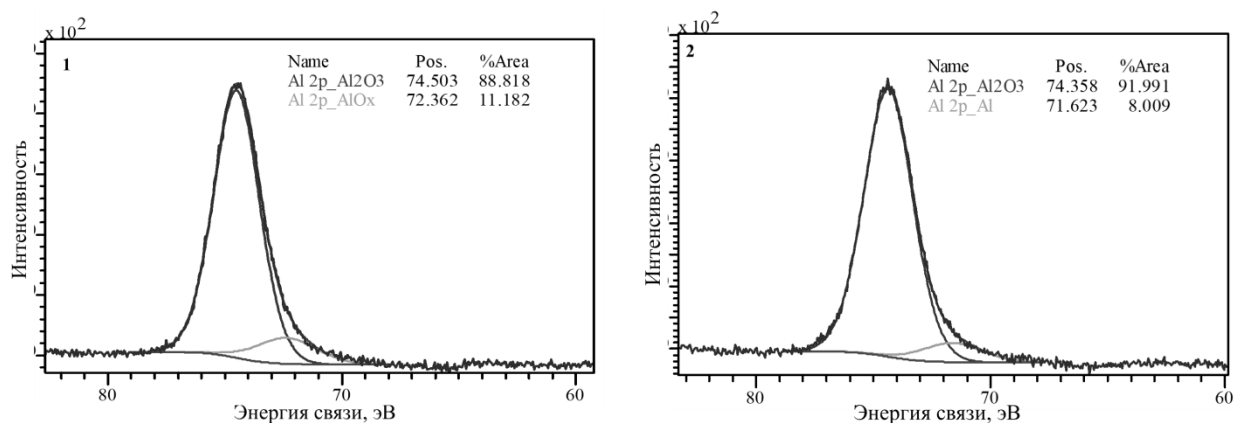


Рисунок 49. Состояние алюминия по данным РФЭС на поверхности катализатора 5%Pd/ γ -Al₂O₃ до (1) и после (2) катализа

Анализ спектров материалов на основе кремнезема показал, что широкие полосы с центром в 3420-3468 см⁻¹ соответствуют колебаниям молекул водородной связи (O-H), в том числе и валентным и деформационным колебаниям молекул адсорбированной воды, дающим сигнал помимо этого при длине волны около 1640 см⁻¹ (рисунок 50). Спектры PdO/SiO₂ особенно заметно имеют пик около 2941 см⁻¹, связанный с деформационными колебаниями C-H групп: >CH-, -CH₂- и -CH₃. Это свидетельствует о том, что использование тетраэтоксисилана (TEOS) в качестве предшественника диоксида кремния привело к образованию

поверхностного метил-функционального диоксида кремния из-за неполного гидролиза тетраэтоксисилана. Это также было подтверждено наличием нескольких пиков в диапазоне 1338, 1431 см^{-1} , отнесенных к деформационным колебаниям C-H [148].

Существование плотной силикатной сетки было подтверждено интенсивными полосами, появляющимися при 1059-1176 см^{-1} , которые были отнесены к асимметричным колебаниям растяжения вдоль связи Si-O-Si [148]. Симметричные растягивающие колебания Si-O-Si, деформационные колебания O-Si-O, растягивающие колебания в плоскости Si-O могут перекрываться в диапазоне 430-953 см^{-1} . Интересно, что полосы растягивающих колебаний Si-O дают основание предполагать существование сетевых дефектов SiO_2 [148].

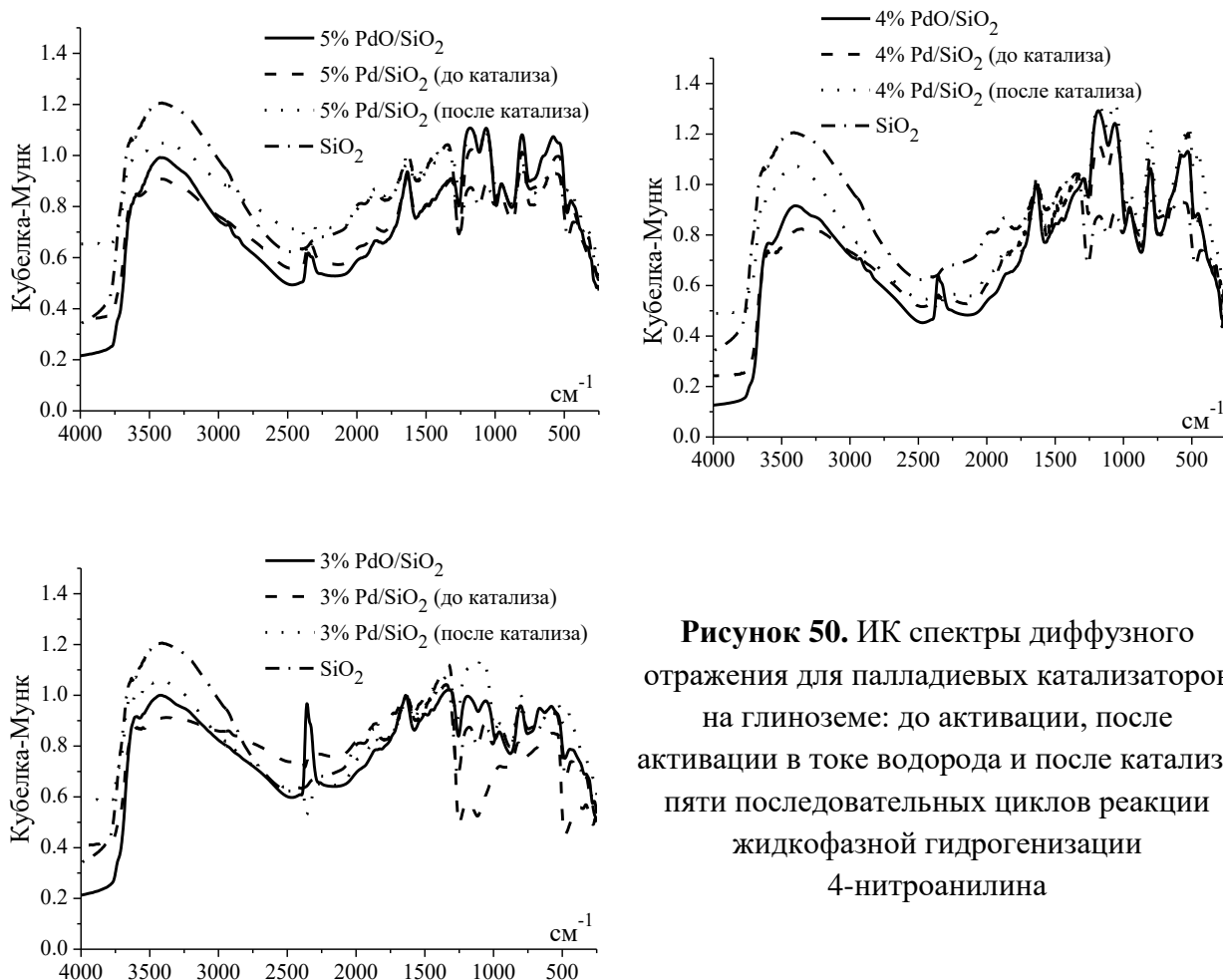


Рисунок 50. ИК спектры диффузного отражения для палладиевых катализаторов на глиноземе: до активации, после активации в токе водорода и после катализа пяти последовательных циклов реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина

Выяснение состояния гидроксильного слоя таких оксидных материалов, как кремнезем и глинозем достаточно важно, так как от этого

зависят кислотно-основные свойства поверхности, а роль структурных гидроксильных групп в адсорбционных и каталитических процессах надежно доказана во множестве работ [124, 148, 153] [65,176, 181].

Согласно классическому представлению о кислотно-основных свойствах кремнезема, SiO_2 – очень слабая кислота [148, 154]. Хотя в ранних работах было высказано мнение, что кремнезем может иметь, как кислотные, так и основные центры [155], где основность поверхности связана с анионным обменом гидроксильных групп на другие анионы, а кислотность – с катионным обменом протонов на атомы металлов, например щелочных.

Помимо этого, также наблюдается образование разного рода мостиковых связей и структурных дефектов, оказывающих также влияние на физико-химию поверхности. Так, на основании данных литературы [148], можно предполагать, что отсутствие пика в спектре около 3750 см^{-1} свидетельствует об отсутствии на поверхности изолированных «свободных» поверхностных ОН групп. Широкие пики при 3660 и 3520 см^{-1} часто относят к ОН группам, связанным между собой взаимной водородной связью различной силы.

Таблица 26. Расшифровка ИК-Фурье спектров катализаторов на кремнеземе

Интерпретация	Волновое число, см^{-1}
Si-O-Si	1000 ÷ 1200
Si-O	430 ÷ 953
>CH-, -CH ₂ -, -CH ₃	1338, 1431, 2941
O – H O	3470 ÷ 3600
H ₂ O	1640, 2100
CO ₂ или -HCO ₃ ⁻	1500 и 1370
CO ₂ (физ. сорб.)	2357

Однако следует принять во внимание, что такая связь может образовываться только при определенной геометрии структуры, например,

при расстоянии между гидроксильными группами не более 3 ангстрем и при отсутствии стерического фактора, препятствующего их связыванию. В случае используемого кремнезема наличие заметного плеча около $3660\div 3630\text{ см}^{-1}$ дает основания предполагать существование на поверхности материала поверхностных ОН групп, связанных водородной связью. Чаще всего такую идентификацию считают не достаточно корректной и приписывают данные пики колебаниям молекул воды в различных состояниях: адсорбированном или координированном около атома кремния. Авторы работы [148], используя метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) доказывали, что пик при 3634 см^{-1} является результатом наложения пиков при 1645 см^{-1} и 1625 см^{-1} , и подтверждает присутствие как адсорбированных, так и капиллярно-конденсированных в порах кремнезема молекул воды. Согласно результатам РФЭС исследования, кремний представлен в виде оксида, частично гидратированного молекулами воды, и его химическое состояние в катализаторе после реакции не изменилось (рисунок 51).

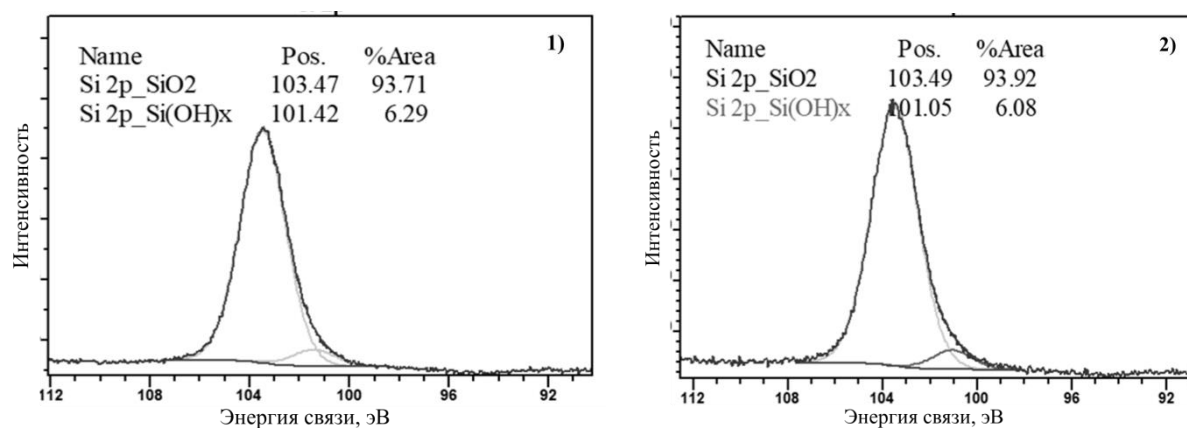


Рисунок 51. Состояние кремния по данным РФЭС на поверхности катализатора 5% Pd/SiO₂ до (1) и после (2) катализа

Достаточно интересным представляется тот факт, что весь натрий, оставшийся на поверхности катализатора на кремнеземе, обнаружен в состоянии хлорида (рисунок 52), что свидетельствует о легкости удаления остаточных карбонатов натрия или их отсутствии в реакционной смеси после осаждения полиядерных гидроксокомплексов палладия на диоксиде кремния.

Из-за наличия на поверхности катализатора Pd/ γ -Al₂O₃ карбоната натрия, было достаточно сложно предполагать, как именно алканы связаны с поверхностью катализатора. Расшифровка спектра высокого разрешения C 1s для Pd/SiO₂ показала присутствие связей -C-O-, атомная концентрация которых близко совпадает 1:1 (51 и 65 Ат. %) с атомной концентрацией алканов (рисунок 53).

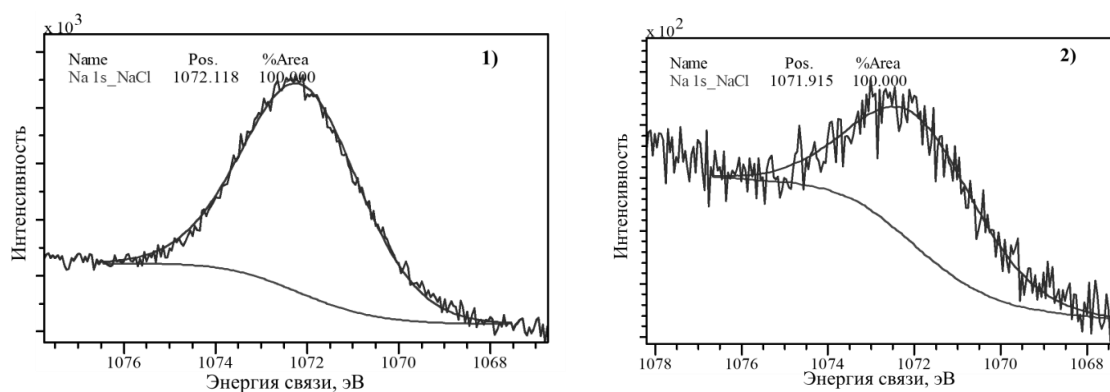


Рисунок 52. Состояние натрия по данным РФЭС на поверхности катализатора 5% Pd/SiO₂ до (1) и после (2) катализа

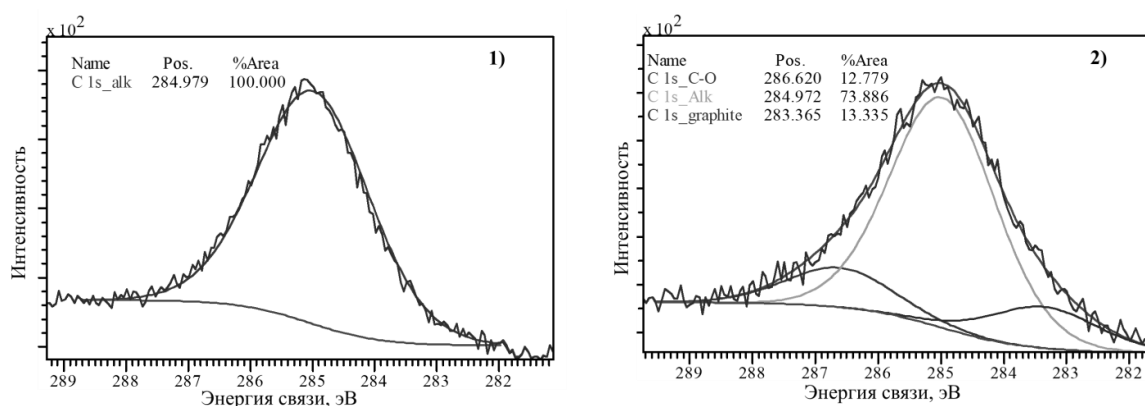


Рисунок 53. Состояние углерода по данным РФЭС на поверхности катализатора 5% Pd/SiO₂ до (1) и после (2) катализа

Присутствие алкановых связей в катализаторе всегда ожидаемо, т.к. алканы можно отнести к естественным загрязнителям, и они присутствуют в спектрах материалов почти всегда. Это позволяет использовать пик при 285 eV, как стандартный для калибровки всего спектра.

По данным спектра высокого разрешения O 1s (рисунок 54), кислород, также как и кремний, входит в матрицу оксида кремния и -ОН группы, а также

в состав оксида палладия, где содержание последнего немного выросло в катализаторе после его использования в гидрогенизации 4-нитроанилина.

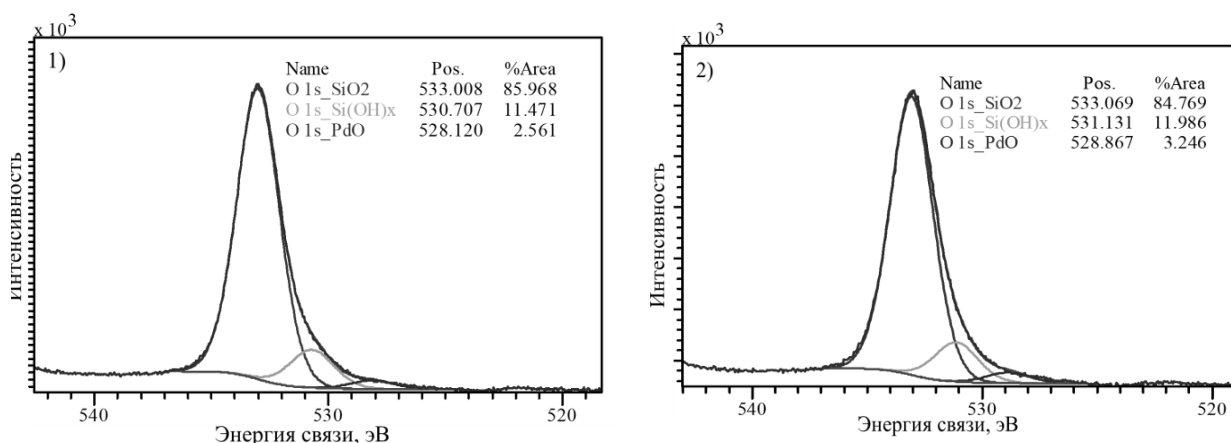


Рисунок 54. Состояние кислорода по данным РФЭС на поверхности катализатора 5% Pd/SiO₂ до (1) и после (2) катализа

ИК-спектры палладиевых катализаторов на угле марки АР-Д оказались менее информативными из-за низкой интенсивности всех пиков (рисунок 55, таблица 27).

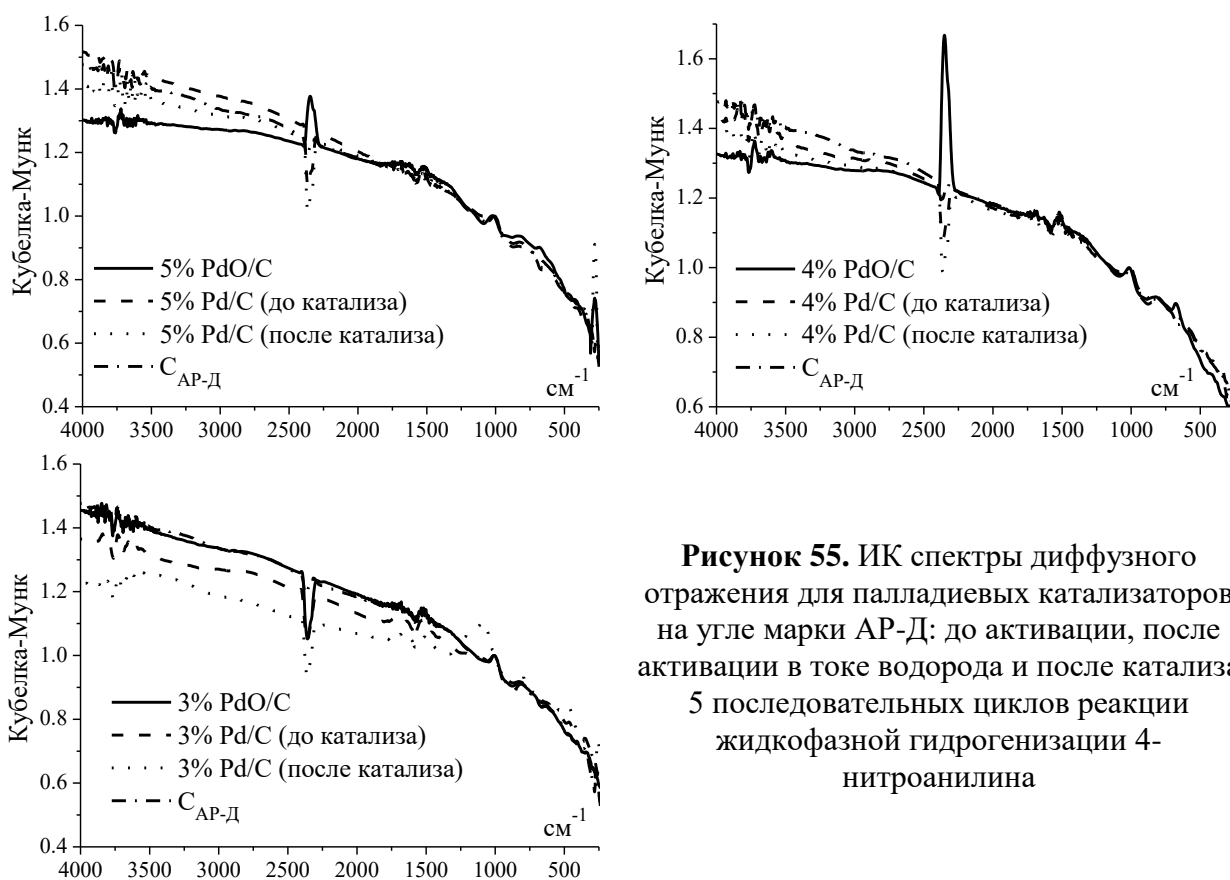


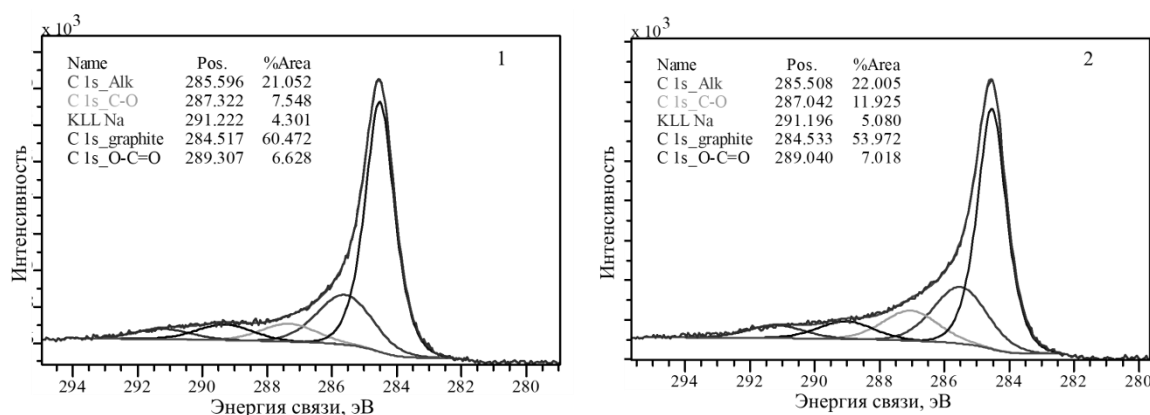
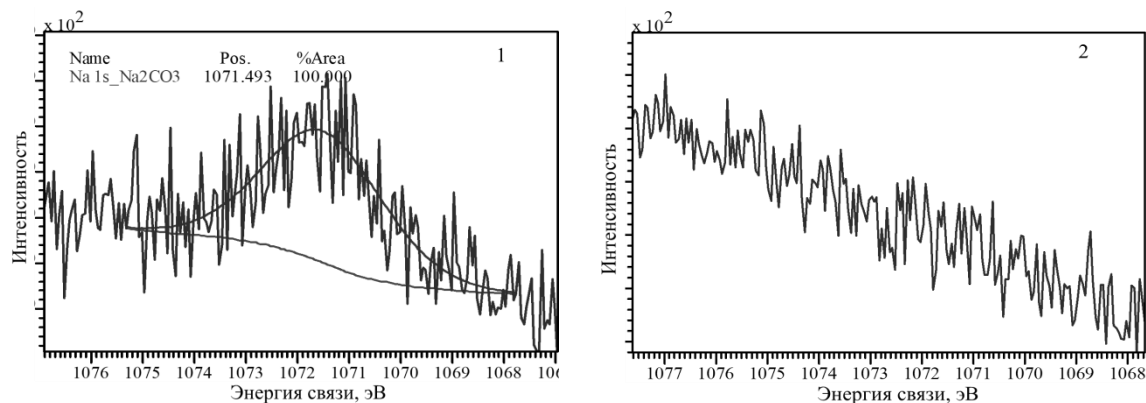
Рисунок 55. ИК спектры диффузного отражения для палладиевых катализаторов на угле марки АР-Д: до активации, после активации в токе водорода и после катализа 5 последовательных циклов реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина

Значительно больше информации удалось почерпнуть из данных РФЭС-спектроскопии (рисунки 56-59).

Таблица 27. Расшифровка ИК-Фурье спектров катализаторов на угле AP-Д

Интерпретация	Волновое число, см ⁻¹
C-O	2360
C=C (ароматическая)	1635 - 1600
C = O и C-O-R	1800 ÷ 1500
C-O	1030
Ароматические структуры	900 - 500

В частности, установлено, что уголь марки AP-Д содержит в себе много графита (ароматическая структура). А также то, что после синтеза на поверхности закрепилось заметное количество карбоната, анионы которого, судя по всему, остались на поверхности в виде остатка угольной кислоты (рисунок 56), тогда как содержание натрия снизилось практически до нуля (рисунок 57).

**Рисунок 56.** Состояние углерода по данным РФЭС на поверхности катализатора 5% Pd/C до (1) и после (2) катализа**Рисунок 57.** Состояние натрия по данным РФЭС на поверхности катализатора 5% Pd/C до (1) и после (2) катализа

Из-за того, что в спектрах катализаторов Pd/C проявился пик палладия подуровня 3p, расшифровка спектра O 1s представляется крайне затруднительной (рисунок 58).

Сам факт того, что подуровень палладия 3p виден только на спектре для катализаторов на угле марки AP-Д, может быть объяснен большей проводимостью данной неорганической матрицы по сравнению с кремнеземом или глиноземом, а также тем, что проводимость металлических материалов зависит от их текстурных характеристик [156].

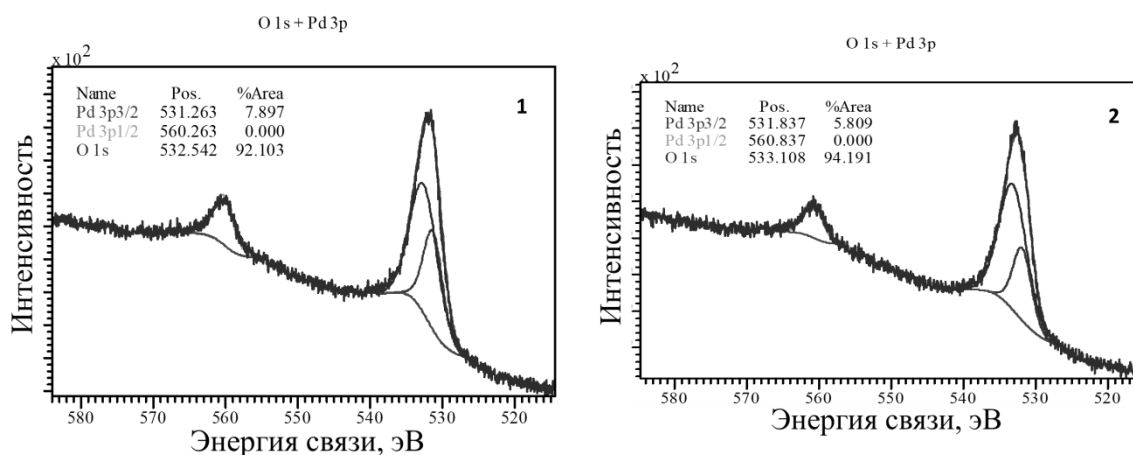
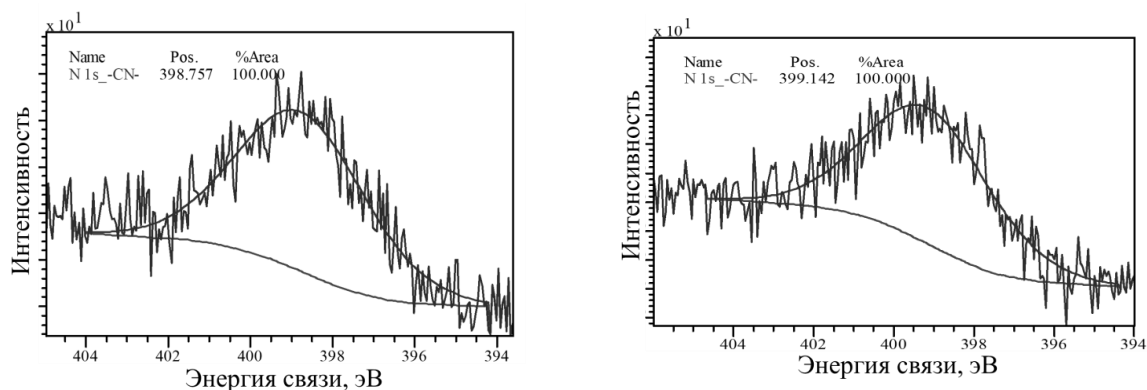


Рисунок 58. Совмещенные спектры высокого разрешения O 1s и Pd 3p на поверхности катализатора 5% Pd/C до (1) и после (2) катализа

Помимо перечисленных элементов во всех катализаторах, использованных в гидрогенизации 4-нитроанилина был найден азот (рисунок 59), который может свидетельствовать о присутствии органических азот содержащих соединений на поверхности катализаторов после их использования. Расшифровка данных спектров по базе данных NIST [140] позволила предполагать, что азот химически связан с углеродом.



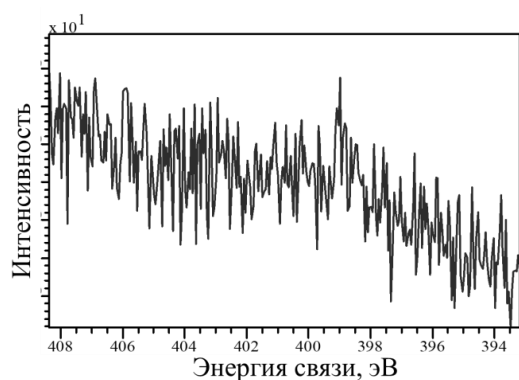


Рисунок 59. Состояние азота по данным РФЭС на поверхности катализаторов после катализа

В связи с отсутствием химической связи нитро группы по спектру высокого разрешения кислорода $1s$, можно заключить, что азот относится к аминогруппе. Но так как содержание азота на поверхности крайне мало, это позволяет полагать, что продукт не образует на поверхности катализатора устойчивые химические связи, снижающие выход реакции и способные дезактивировать каталитические центры.

3.2.3 Динамика изменений физической удельной площади поверхности и пористости палладий-содержащих материалов

Динамика изменений структурных характеристик композитов при варьировании количества наносимого палладия, что может представлять интерес для фундаментальных основ целенаправленного синтеза материалов с заданными параметрами.

Для установления изменений в значениях удельных площадей поверхности и пористости до и после использования палладий-содержащих материалов были получены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота [130, 137]. Примеры полученных изотерм с кривыми распределения пор по размеру приведены в разделе ПРИЛОЖЕНИЕ, рисунки 21-26. Рассчитанные по различным модельным приближениям удельные площади поверхности для свежеприготовленных катализаторов приведены в таблице 28, а для отработанных катализаторов (таблица 29).

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции катализаторов на угле AP-Д и кремнеземе по классификации Брунауэра можно отнести к изотермам типа II, на гамма оксиде алюминия к изотермам типа IV.

Изотермы II типа получаются на непористых или макропористых материалах и имеют место быть в случае свободной полимолекулярной адсорбции.

Таблица 28. Значения удельной площади поверхности катализаторов до реакции

Образец	Площадь поверхности			
	Модель Ленгмюра	Модель БЭТ	t-график	
	$S_L, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{external}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{internal}}, \text{ м}^2/\text{г}$
5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	95	103	112 ¹⁾ 130 ²⁾ 158 ³⁾	-
4% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	97	105	112 ¹⁾ 127 ²⁾ 147 ³⁾	-
3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	104	111	117 ¹⁾ 134 ²⁾ 166 ³⁾	-
5% Pd/SiO ₂	36	39	45 ¹⁾ 58 ²⁾ 68 ³⁾	-
4% Pd/SiO ₂	31	36	49 ¹⁾ 68 ²⁾ 83 ³⁾	-
3% Pd/SiO ₂	32	36	49 ¹⁾ 71 ²⁾ 88 ³⁾	-
5% Pd/C	759	727	418 ¹⁾ 250 ²⁾ 147 ³⁾	309 ¹⁾ 477 ²⁾ 580 ³⁾
4% Pd/C	777	745	422 ¹⁾ 258 ²⁾ 142 ³⁾	323 ¹⁾ 488 ²⁾ 603 ³⁾
3% Pd/C	712	679	379 ¹⁾ 249 ²⁾ 142 ³⁾	313 ¹⁾ 443 ²⁾ 550 ³⁾

1) – удельная площадь поверхность мезопор;

2) – удельная площадь поверхности микропор;

3) – удельная площадь поверхности макропор;

По тому, где начинается прямолинейный средний участок изотермы можно предполагать, при каком относительном давлении завершается

адсорбция монослоя. Причем, при сравнении изотерм для катализаторов на угле и кремнеземе, на последних наблюдается повышение взаимодействия адсорбат-адсорбат по сравнению с взаимодействием адсорбат-адсорбент.

Таблица 29. Значения удельной площади поверхности катализаторов после реакции

Образец	Площадь поверхности			
	Модель Ленгмюра	Модель БЭТ	t-график	
	$S_L, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_{\text{external}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_{\text{internal}}, \text{ м}^2/\text{Г}$
5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	96	100	106 ¹⁾ 119 ²⁾ 139 ³⁾	-
4% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	96	103	110 ¹⁾ 125 ²⁾ 151 ³⁾	-
3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	96	101	109 ¹⁾ 122 ²⁾ 146 ³⁾	-
5% Pd/SiO ₂	55	57	60 ¹⁾ 67 ²⁾ 72 ³⁾	-
4% Pd/SiO ₂	48	50	52 ¹⁾ 60 ²⁾ 66 ³⁾	-
3% Pd/SiO ₂	53	55	58 ¹⁾ 67 ²⁾ 75 ³⁾	-
5% Pd/C	598	593	359 ¹⁾ 235 ²⁾ 120 ³⁾	234 ¹⁾ 357 ²⁾ 472 ³⁾
4% Pd/C	592	582	363 ¹⁾ 220 ²⁾ 121 ³⁾	217 ¹⁾ 360 ²⁾ 459 ³⁾
3% Pd/C	478	474	312 ¹⁾ 191 ²⁾ 123 ³⁾	160 ¹⁾ 279 ²⁾ 350 ³⁾

1) – удельная площадь поверхность мезопор;

2) – удельная площадь поверхности микропор;

3) – удельная площадь поверхности макропор;

Изотерма типа IV соответствует адсорбционным процессам, сопровождающимся капиллярной конденсацией в мезопорах. Данный процесс характеризуется увеличенной крутизной при повышении относительного давления. При отсутствии микропор петли гистерезиса на всех изотермах в процессе десорбции смыкаются ранее, чем относительное давление достигнет величины 0.3 [157].

Удельная площадь поверхности по Лэнгмюру и БЭТ для катализаторов 5%, 4% Pd/SiO₂ после эксплуатации увеличилась в 1.5 раза и практически не изменилась для 3% Pd/SiO₂. Такие изменения могут быть результатом истирания частиц под воздействием механической мешалки реактора. Для всех трех катализаторов на γ -Al₂O₃ удельная площадь практически не претерпела особых изменений, а в случае катализаторов на угле AP-Д удельная площадь поверхности уменьшилась 1.5÷2 раза.

Согласно результатам обработки изотерм методом «t-plot» наличие внутренней поверхности наблюдалось только для катализаторов на угле AP-Д, но на самой поверхности всех катализаторов на всех носителях присутствуют как микро и мезо, так и макропоры. В силу того факта, что морфология глинозема кристаллическая, отсутствие структуры внутренних пор и каналов – ожидаемый результат. Понятно, что внешняя поверхность глинозема может обладать различными дефектами и трещинами. Отсутствие внутренней поверхности у кремнезема достаточно интересная деталь, т.к. обычно аморфный оксид кремния, полученный золь-гель методом, характеризуется наличием пористой структуры. Это может быть причиной того, почему активность катализаторов в течение 5 циклов сохранялась практически постоянной. Учитывая возможность концентрирования каталитической фазы во внутренних порах кремнезема, и то, что в ходе эксплуатации наблюдалось истирание частиц, очевидно предположение, что процесс катализировался каждый раз новым поверхностным слоем каталитической фазы. Как уже было отмечено, катализаторы на угле AP-Д

обладают как внешней, так и внутренней поверхностью, где преобладают микро и мезопоры во внешней и макропоры во внутренней поверхности.

В целом, высокие значения физической удельной площади поверхности катализаторов на угле марки АР-Д согласуются с хорошими показателями активности. Палладиевые катализаторы на γ - Al_2O_3 обладают близкими значениями активности по сравнению с $\text{Pd}/\text{C}_{\text{АР-Д}}$, хотя их удельная площадь поверхности в 7÷8 раз уступает катализаторам $\text{Pd}/\text{C}_{\text{АР-Д}}$. Невысокие значения удельных площадей поверхности палладия на кремнеземе хорошо согласуются со значениями активности, уступающим катализаторам на двух других носителях – γ - Al_2O_3 , уголь АР-Д.

Более глубокий количественный анализ содержания различных пор (микро, мезо, макро) и их количественных изменений в палладий-содержащих материалов после использования в качестве катализаторов гидрогенизации 4-нитроанилина (таблицы 30, 31) позволило предположить следующие гипотезы.

Таблица 30. Объемные доли различных пор от общего объема пористого пространства в катализаторах до использования

Образец	Объемные доли пор, %		
	< 2 нм	2-50 нм	> 50 нм
5% Pd/ γ - Al_2O_3	5.20	90.40	2.36
4% Pd/ γ - Al_2O_3	5.44	92.23	2.33
3% Pd/ γ - Al_2O_3	5.50	91.33	3.17
5% Pd/ SiO_2	2.16	83.91	13.93
4% Pd/ SiO_2	2.04	80.59	17.36
3% Pd/ SiO_2	1.68	79.06	19.26
5% Pd/C	12.65	83.30	4.07
4% Pd/C	14.60	80.93	4.46
3% Pd/C	11.24	79.87	8.89

Уменьшение содержания одних пор и увеличение содержания других при сохранении общего объема свободного пористого пространства в пределах ± 0.02 ml/g может быть связано с миграцией частиц палладия внутри пористого пространства носителей. Анализ данных изменений в совокупности с данными о поверхностных концентрациях металла, установленных с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии и данных о дисперсности Pd частиц согласуется с выдвинутой гипотезой.

Таблица 31. Объемные доли различных пор от общего объема пористого пространства в катализаторах после использования

Образец	Распределение пор по объему, %		
	< 2 нм	2-50 нм	> 50 нм
5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	5.78	92.10	2.12
4% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	5.35	91.42	3.23
3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	5.47	91.92	2.63
5% Pd/SiO ₂	1.90	83.38	14.73
4% Pd/SiO ₂	1.51	72.99	25.52
3% Pd/SiO ₂	0.95	80.28	18.77
5% Pd/C	13.53	81.95	4.47
4% Pd/C	13.11	80.24	6.66
3% Pd/C	8.90	83.14	7.93

Динамика изменений в содержании свободных и занятых пор палладий-содержащих материалов после использования в качестве катализирующего агента отражена на схеме 1. Также приводятся величины, на которые расходятся суммарные значения долей снизившегося содержания одних пор и увеличившегося содержания других.

Таким образом, в случае палладий-содержащих материалов, где расхождение в балансе было заметным, часть каталитической фазы вышла из состава композитов в виде незакрепленных наночастиц палладия. И, как можно, видеть, такой сценарий наблюдался в случае миграции частиц

палладия в макро поры, где на частицы оказывается большее воздействие, как химическое, так и физическое.

По данным обзорных спектров РФЭС (ПРИЛОЖЕНИЕ, рисунки 15-20) на каждом палладий-содержащем материале наблюдалось уменьшение содержания металла на поверхности. Данный факт свидетельствует о том, что палладий либо сходит с поверхности стабилизирующей матрицы, либо мигрирует внутрь зерна. Анализ динамики изменений в содержании свободных и занятых пор палладий-содержащих материалов после использования в качестве катализирующего агента и величин расхождения в балансе свободных и занятых пор позволил установить, что наиболее значительная потеря металлической фазы (на 17.5 %) наблюдалась в случае 5% Pd/ γ -Al₂O₃.

	Макро поры	Мезо поры	Микро поры	Расхождение в балансе
5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	+ 0.24 % ←	- 1.70 %	и - 0.58 %	2.04
4% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	- 0.90 % →	+ 0.81%	и + 0.09 %	0
3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	+ 0.54 % ←	- 0.59%	→ + 0.03 %	0.02
5% Pd/C	- 0.40 % →	+ 1.35 % ←	- 0.88 %	0.07
4% Pd/C	- 2.20 % →	+ 0.69 %	и + 1.49 %	0.02
3% Pd/C	+ 0.96 % ←	- 3.27%	→ + 2.34%	0.03
5% Pd/SiO ₂	- 0.80 % →	+ 0.53 %	и + 0.26 %	0.01
4% Pd/SiO ₂	- 8.16 % →	+ 7.60 %	и + 0.53 %	0.03
3% Pd/SiO ₂	+ 0.49 % ←	- 7.60 %	→ + 0.73 %	0

Схема 1. Динамика изменений в содержании свободных и занятых пор палладий-содержащих материалов после использования в качестве катализирующего агента

Менее заметные расхождения в балансе для 3% Pd/ γ -Al₂O₃, 5% Pd/C, 4% Pd/C, 3% Pd/C, 3% Pd/SiO₂ могут также свидетельствовать о некоторой

потере металла. Однако, данные расхождения вполне могут входить в коридор допустимой погрешности измерений. Тем более, что углеродный носитель обладает более развитой поверхностью с многообразными функциональными группами, а палладий в 3% Pd/SiO₂ отличается наибольшей дисперсностью. Таким образом, большая площадь контакта и более сильное нековалентное взаимодействие между матрицей и частицами палладия способны обеспечивать сохранение металлической фазы в составе композитов.

В целом, доказуемость данных предположений затруднительна и данные литературы посвящены исследованиям миграции атомов металлов под воздействием высоких температур и давлений. Однако, данные предположения касаются систем, находящихся под воздействием различных факторов, сопровождающих реакцию гидрогенизации 4-нитроанилина. Одним из таких факторов является процесс адсорбции водорода на активных центрах палладия, протекающий, как правило, с выделением тепла. Следовательно, мы не обладаем сведениями о достоверных значениях температур в локальной области активных центров палладия.

3.2.4 Динамика изменений электронного состояния палладия в композитах, использованных для катализа жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина

Для нанесенных катализаторов центральная роль принадлежит металлу, нанесенному на органическую, неорганическую или гибридную матрицу. В связи с этим, исследование изменений электронного состояния металла в каталитически активных композиционных материалах в результате воздействия протекающего на поверхности материала процесса гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола представляет интерес с теоретической и практической точек зрения.

В результате модельного разложения РФЭ-спектров высокого разрешения Pd3d экспериментально установлено, что для всех катализаторов наблюдается изначальное присутствие палладия в чисто металлическом виде

и оксидных формах (таблицы 32-34 28-30). Примеры математически обработанных РФЭ-спектров высокого разрешения Pd3d приведены в ПРИЛОЖЕНИИ, риунки 27-29. В катализаторах на γ -Al₂O₃ и SiO₂ химическое состояние каталитической фазы отвечает соединениям Pd⁰ и PdO, В случае Pd/C_{AP-Д} также наблюдалось присутствие PdO₂.

Таблица 32. Данные РФЭС по химическому состоянию Pd/ γ -Al₂O₃ до и после катализа гидрогенизации 4-нитроанилина

Катализатор	Катализатор до реакции			Катализатор после реакции		
	энергия связи eV	хим, состояние	At, %	энергия связи eV	хим, состояние	At, %
5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	335.1	Pd ⁰	4.23	335.3	Pd ⁰	2.52
	337.7	PdO	0.33	337.7	PdO	0.29
4% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	335.1	Pd ⁰	2.22	335.3	Pd ⁰	1.87
	337.4	PdO	0.30	337.5	PdO	0.22
3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	335.1	Pd ⁰	1.58	335.2	Pd ⁰	1.45
	337.5	PdO	0.15	337.6	PdO	0.14

Для нанесенных на уголь AP-Д и гамма оксид алюминия палладиевых катализаторов после синтеза и активации сравнение атомных концентраций Pd⁰ показало, что последние обладают значительно большей начальной каталитической активностью благодаря более высоким атомным концентрациям металла на поверхности. Дальнейшее снижение концентрации палладия на поверхности может служить обоснованием снижения наблюдаемых скоростей гидрирования 4-нитроанилина.

Таблица 33. Данные РФЭС по химическому состоянию Pd/SiO₂ до и после гидрогенизации 4-нитроанилина

Катализатор	Катализатор до реакции			Катализатор после реакции		
	энергия связи eV	хим, состояние	At, %	энергия связи eV	хим, состояние	At, %
5% Pd/SiO ₂	334.9	Pd ⁰	1.47	335.1	Pd ⁰	1.04
	337.1	PdO	0.17	337.3	PdO	0.08
4% Pd/SiO ₂	334.8	Pd ⁰	1.08	335.0	Pd ⁰	1.06
	336.4	PdO/Pd ⁰	0.24	337.1	PdO	0.12
3% Pd/SiO ₂	334.8	Pd ⁰	1.23	334.9	Pd ⁰	1.00
	337.1	PdO	0.06	337.1	PdO	0.06

Детальный анализ данных РФЭС показал, что после использования каталитически активных композитов было установлено не только уменьшение количества металлического палладия на поверхности, но и его оксидов. Учитывая ранее высказанное предположение о миграции частиц палладия в пористом пространстве и частичном схождении металла с матрицы носителя, данные наблюдения также свидетельствуют о снижении доступности активных центров палладия и о возможном вымывании некоторого количества каталитической фазы в неактивном состоянии. Последнее было установлено с помощью эксперимента «Шелдона».

Возможная миграция атомов палладия в пористом пространстве или по внутренней поверхности стабилизирующих матриц значительно усложняет анализ динамики изменения электронного состояния палладия под воздействием процесса гидрогенизации 4-нитроанилина. По данным РФЭС возможно судить только о химическом состоянии металла, находящегося непосредственно на внешней поверхности носителя. Исходя из того, что в большей степени уменьшается доля металлического палладия, предположим, что частицы палладия в данном электронном состоянии более способны к осуществлению миграции. Тогда остается вопрос о причинах изменения концентраций оксидных форм металла. Тем более, что падение суммарного содержания металла на поверхности матриц может быть связано с вымыванием с поверхности именно оксидных форм палладия.

Как можно видеть, концентрации PdO для палладий-содержащих γ - Al_2O_3 и SiO_2 остаются практически неизменными (таблицы 32, 33). Вероятно, на данной матрице частицы металла не подвергаются заметному окислению в процессе катализа жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина.

Значительно более разнообразный набор химических состояний палладия до и после использования был установлен для композитов типа Pd/C (таблица 34). Увеличение количества металлического палладия, покрытого пленкой окисла может быть связано с окислением палладия под воздействием кислорода нитро группы. Протекание окисления 2-пропанола

до ацетона не было обнаружено при анализе проб гидрогенизата методом газовой хроматографии.

Уменьшение или полное исчезновение оксидов палладия PdO и PdO₂ как раз можно связано с вымыванием каталитической фазы с поверхности углеродной матрицы. Хотя также известно, что углеродные носители способны частично восстанавливать оксиды палладия, что также нельзя не принимать во внимание. В целом, все представленные композиты, особенно на кремнеземе и оксиде алюминия, достаточно устойчивы перед окислением.

Таблица 34. Данные РФЭС по химическому состоянию Pd/C до и после катализа гидрогенизации 4-нитроанилина

Катализатор	Катализатор до реакции			Катализатор после реакции		
	энергия связи eV	хим, состояние	At, %	энергия связи eV	хим, состояние	At, %
5% Pd/C	335.12	Pd ⁰	4.16	335.22	Pd ⁰	1.94
	336.20	PdO/Pd ⁰	1.91	336.12	PdO/Pd ⁰	2.36
	337.2	PdO	1.01	337.20	PdO	0.31
	338.48	PdO ₂	0.50	338.0	PdO ₂	1.17
4% Pd/C	335.29	Pd ⁰	2.28	335.0	Pd ⁰	1.78
	336.27	PdO/Pd ⁰	1.08	336.8	PdO/Pd ⁰	1.02
	337.20	PdO	0.58	-	-	
	338.50	PdO ₂	0.41	338.2	PdO ₂	0.25
3% Pd/C	335.37	Pd ⁰	1.31	334.78	Pd ⁰	0.31
	336.41	PdO/Pd ⁰	1.36	336.52	PdO/Pd ⁰	1.50
	337.39	PdO	1.16	-	-	-
	338.43	PdO ₂	1.42	338.71	PdO ₂	1.14

Сопоставление изменений электронного состояния палладия со структурными параметрами, показал, что чем больше дисперсность катализатора и меньше размер металлических частиц, тем меньше снижение концентрации металла на поверхности γ -Al₂O₃ и SiO₂. То, что для катализаторов на угле наблюдалась обратная ситуация, может быть связано с большей удельной площадью поверхности, пористостью и размером гранул углеродного носителя. Благодаря данным текстурным особенностям

стабилизирующей матрицы частицы палладия способны достаточно глубоко мигрировать внутрь зерна носителя.

3.2.5 Динамика изменений удельной площади поверхности, дисперсности и размера частиц палладия в композитах

Определение каталитически активной удельной площади поверхности катализаторов (S_{metal}), а также дисперсности (D , %) и кажущегося размера частиц (d , нм) нанесенного палладия проводили методом импульсной хемосорбции водорода (таблицы 35-37) [129, 130].

Таблица 35. Структурные характеристики катализаторов Pd/ γ -Al₂O₃

Образец	S_{metal} , М ² /Г _{образца}	d , нм	D , %
5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	14.4	34.6	3.2
4% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	16.9	29.5	3.8
3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	22.5	22.2	5.1

Таблица 36. Структурные характеристики катализаторов Pd/SiO₂

Образец	S_{metal} , М ² /Г _{образца}	d , нм	D , %
5% Pd/SiO ₂	23.0	21.7	5.2
4% Pd/ SiO ₂	18.9	26.4	4.2
3% Pd/ SiO ₂	44.4	11.3	10.0

Таблица 37. Структурные характеристики катализаторов Pd/C_{АР-Д}

Образец	S_{metal} , М ² /Г _{образца}	d , нм	D , %
5% Pd/C _{АР-Д}	12.8	39.1	2.9
4% Pd/C _{АР-Д}	12.3	40.7	2.8
3% Pd/C _{АР-Д}	22.3	22.3	5.0

При нанесении палладия на оксид алюминия, с увеличением количества металла формировались более крупные частицы, и, удельная химически активная площадь поверхности была ниже. Это полностью согласуется с данными по активности катализаторов в гидрогенизации 4-нитроанилина по всем компонентам. В ряду катализаторов на глиноземе удельная активность возрастает в порядке 5% Pd/ γ -Al₂O₃ < 4% Pd/ γ -Al₂O₃ <

3% Pd/ γ -Al₂O₃. В случае использования в качестве носителя кремнезема – структурные характеристики частиц несимбатно зависели от суммарного количества осажденного металла.

Некоторое снижение дисперсности при переходе от 5% к 4% сопровождалось значительным увеличением дисперсности для 3% Pd/SiO₂. Хотя при этом активность катализаторов по всем компонентам реакционной смеси стабильно росла в ряду 5% Pd/SiO₂ < 4% Pd/SiO₂ < 3% Pd/SiO₂.

Особенно интересно то, что, не смотря на значительно большую дисперсность нанесенного металла на кремнеземе, активность этих катализаторов сильно уступает катализаторам на глиноземе и угле марки AP-Д (таблицы 35-37). Также как и у катализаторов на γ -Al₂O₃, значения дисперсности и активности 5% и 4% катализаторов на угле крайне схожи, а для катализатора 3% Pd/C значения этих показателей выше более чем в ~ 1.5 раза.

Для оксида алюминия возможным объяснением такой зависимости активности от структурных характеристик может быть кристалличность структуры носителя, тогда как уголь может также частично содержать в себе аллотропные модификации углерода, характеризующиеся некоторым порядком кристаллической решетки.

Для надежного определения размера металлических частиц было проведено исследование структуры катализаторов методом электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения. В результате были получены снимки для катализаторов и построены гистограммы распределения частиц Pd по размерам для 5% Pd/ γ -Al₂O₃, 5% Pd/SiO₂ и 5% Pd/C (рисунки 60-64) [130]. На снимках видно, что частицы достаточно сильно различаются по размеру. Для палладия на кремнеземе было установлен диапазон частиц от 2 до 11 нм, на оксиде алюминия – от 3 до 13 нм и на угле от 10 до 110 нм.

Данные ТЕМ

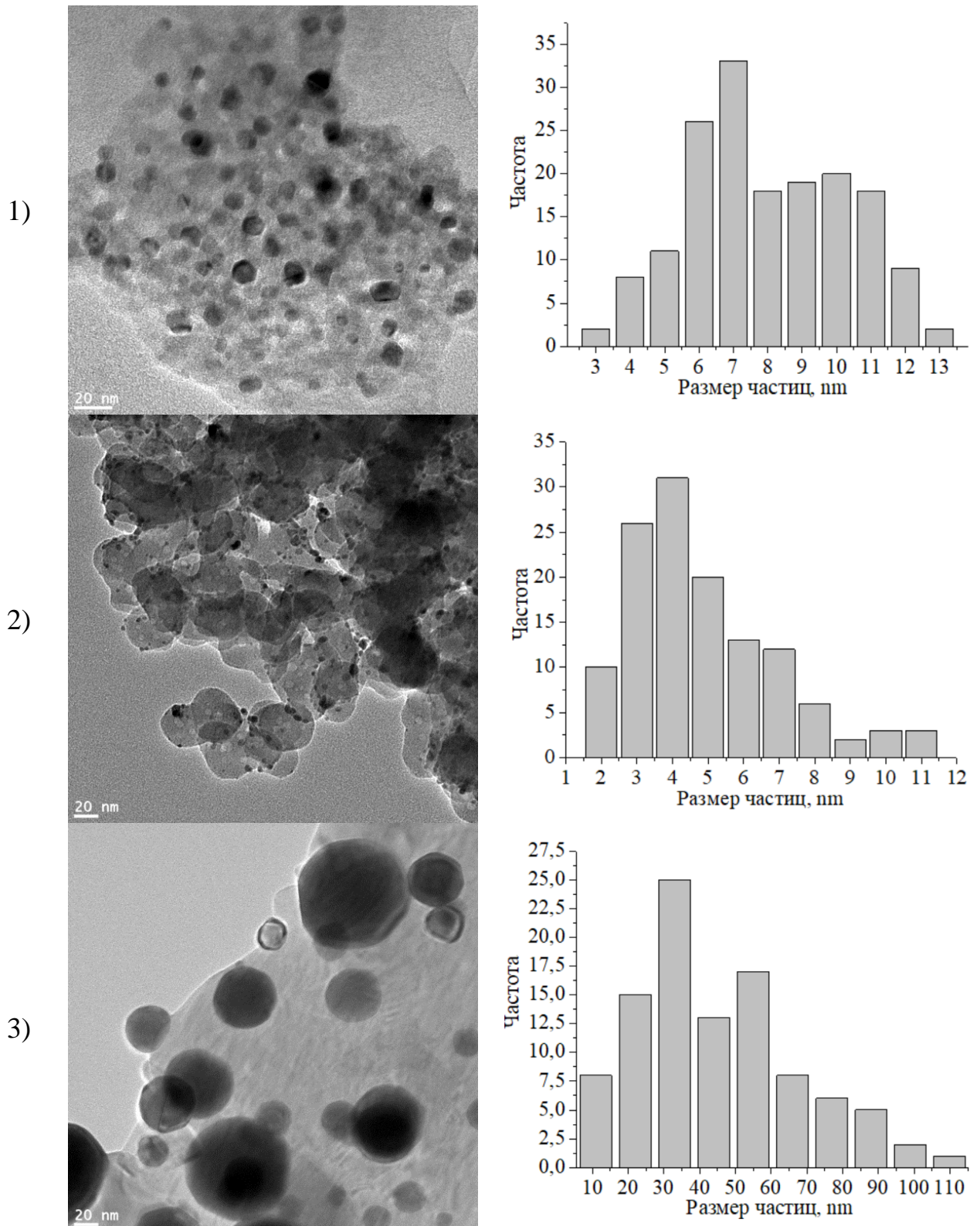


Рисунок 60. Снимки с просвечивающего электронного микроскопа и гистограммы распределения частиц Pd по размерам для 1) 5% Pd/Al₂O₃; 2) 5% Pd/SiO₂ 3) 5% Pd/C

В целом, полученные результаты согласуются с результатами импульсной хемосорбции. В зависимости от размера частиц металла, по данным обоих методов, катализаторы можно расположить в следующей последовательности: $5\% \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx 5\% \text{Pd}/\text{C} < 5\% \text{Pd}/\text{SiO}_2$.

По снимкам ТЕМ с большим пространственным разрешением были проанализированы параметры атомной решетки каталитической фазы. Межплоскостное расстояние некоторых частиц составляет порядка 0.14 нм, что соответствует фазе металлического палладия.

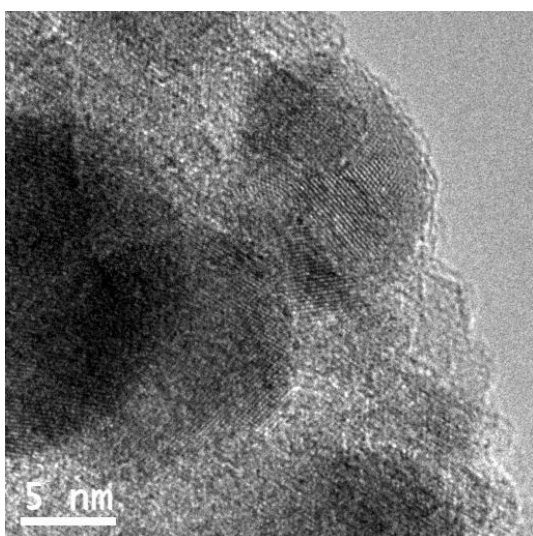


Рисунок 61. Снимки с просвечивающего электронного микроскопа для катализатора $5\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

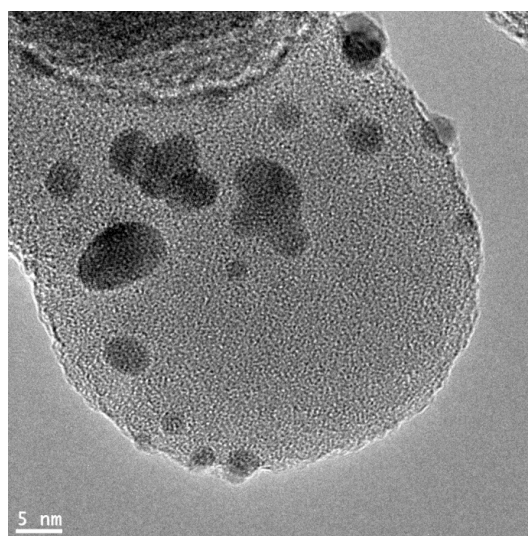


Рисунок 62. Снимки с просвечивающего электронного микроскопа для катализатора $5\% \text{Pd}/\text{SiO}_2$

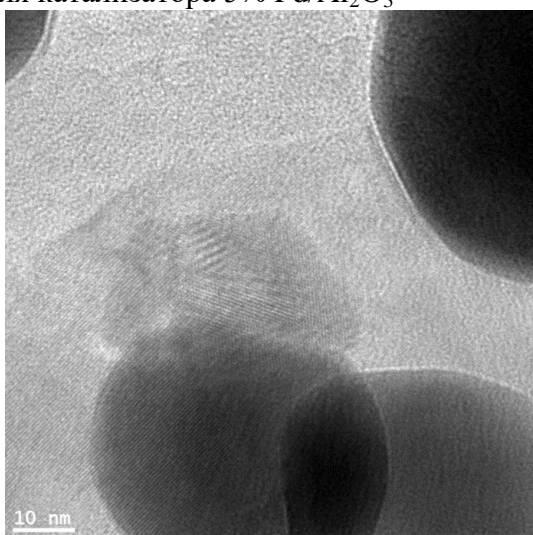


Рисунок 63. Снимки с просвечивающего электронного микроскопа для катализатора $5\% \text{Pd}/\text{C}$

Другие частицы с межплоскостным расстоянием порядка ~ 0.26 нм относятся к оксиду палладия. На снимках $5\% \text{Pd}/\text{SiO}_2$ также видны межплоскостные расстояния ~ 0.14 нм и ~ 0.26 нм. Что соответствует металлическому и оксидному состоянию палладия. Что касается катализатора $5\% \text{Pd}/\text{C}$, то здесь наблюдались межплоскостные расстояния ~ 0.14 нм и ~ 0.26 нм.

На снимке - рисунок 63, четко видно присутствие core-shell частиц состава Pd@C. Толщина оболочки оксида непостоянна и варьируется в различных местах от 1 до 13 нм.

Также снимки высокого разрешения с просвечивающего микроскопа позволили установить кристаллическую структуру частиц палладия на различных носителях (рисунок 64).

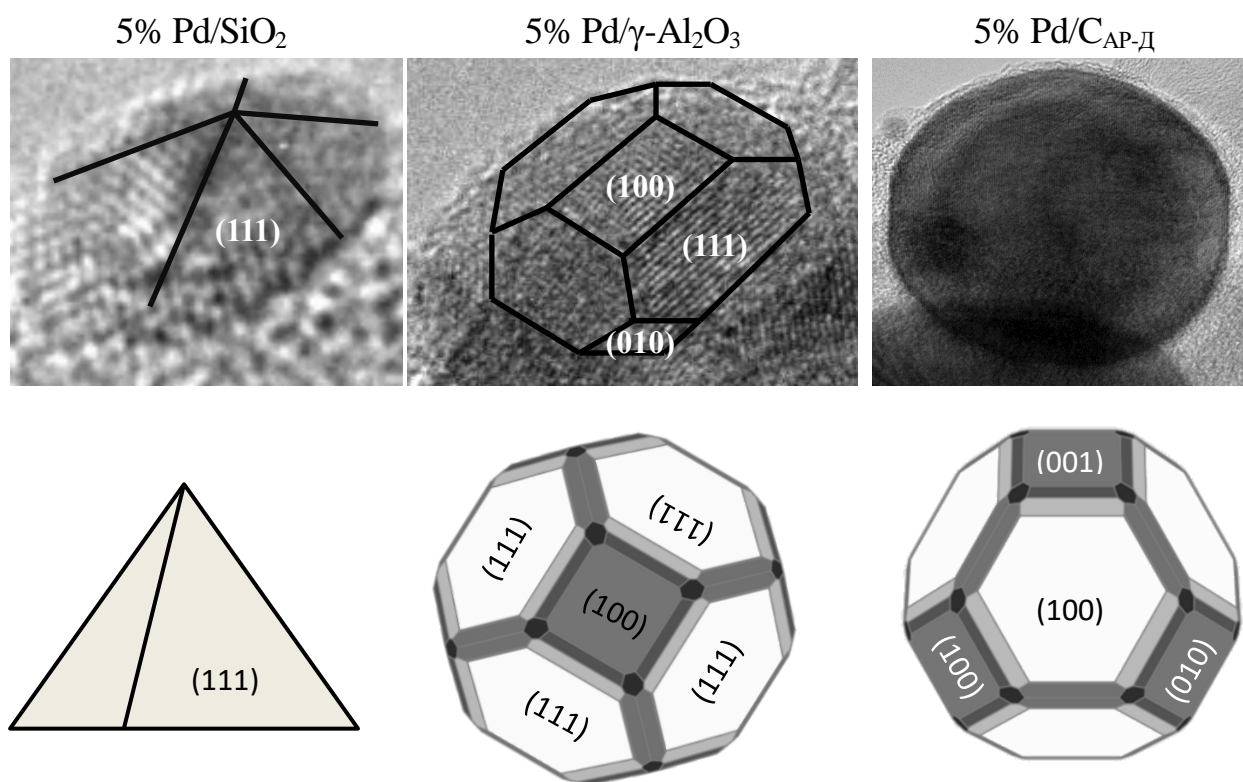


Рисунок 64. Кристаллическая структура палладиевых частиц и предполагаемое модельное представление кристаллической структуры

В целом, видно, что частицы на γ - Al_2O_3 и $\text{C}_{\text{AP-D}}$ более сформированы и близки к модельным структурам металлического палладия. А также с учетом данных литературы, становится очевидным, что значительно большая активность данных катализаторов обусловлена кристаллическим строением частиц палладия.

Для оценки структурных изменений нанесенных частиц палладия методом рентгенофазового анализа были получены рентгенограммы

катализаторов для синтезированных материалов до активации водородом, для катализаторов после активации в токе водорода и после их использования в гидрогенизации 4-нитроанилина [135, 137]. Рентгенограммы приведены в разделе ПРИЛОЖЕНИЕ, рисунки 30-32. Все пики дифракционной картины хорошо согласуются со стандартными картами носителей, металлического палладия и оксида палладия. Все пики при 40° (111); 46° (220); 68° (220); 82° (311); 86° (220), идентифицированы, как единая гексагональная фаза гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки металлического палладия с периодом решетки $a = (3.890 \pm 0.005) \text{ \AA}$. Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР, блоков) для 5% Pd/ γ -Al₂O₃ дает 10 Å, 20 Å и 21 Å для образцов катализатора до активации в токе водорода, после активации в токе водорода и после катализа гидрогенизации 4-нитроанилина. В случае 5% Pd/SiO₂ – это 17 Å, 45 Å и 43 Å, соответственно. А для 5% Pd/C удалось установить ОКР только для образцов после активации и после катализа реакции гидрогенизации: 47 Å и 44 Å. Для образца до активации в токе водорода это оказалось затруднительно из-за того, что сигнал от материала носителя перекрыл сигнал от нанесенного соединения палладия.

Это может служить основанием для заключения, что каталитическая фаза закрепилась в пористом пространстве углеродного носителя. Но тогда логично предположить, что в процессе активации происходит миграция палладия в более приповерхностные слои, благодаря чему в дальнейшем наблюдается сигнал от металла в оксидном и нульвалентном состояниях.

Примечательно, что во всех случаях размеры ОКР в катализаторах после активации в токе водорода увеличивались, а после использования катализаторов в гидрогенизации 4-нитроанилина уменьшались. Также важно пояснить, что данные по размерам частиц палладия согласно методам импульсной хемосорбции и рентгенофазового анализа различаются, потому что в данных методах трактовка понятия «размер» разная. В случае импульсной хемосорбции – это предполагаемый «кажущийся» размер частиц, рассчитанный через площадь каталитически активного металла. В рентгенофазовом анализе

рассматривается область когерентного рассеяния (ОКР), на основании размера этой области делается предположение о размере объекта – в данном случае о частицах палладия.

Результаты исследований для катализаторов на глиноземе и угле в целом согласуются с классическим представлением о влиянии структуры на активность катализатора. Тогда как катализаторы на кремнеземе, обладающие большей дисперсностью, характеризуются меньшей активностью, что обусловлено структурными особенностями (пористостью) и кислотными свойствами носителя, где последнее значительно влияет на специфику взаимодействия с металлической фазой и обуславливает способность кремнезема выступать скорее как донор электронов. Вследствие последнего, атомы палладия менее энергетически не скомпенсированны, что также может объяснить их более низкую активность. В целом, для всех каталитических систем присутствует сложная синергия влияния структуры и физико-химии на каталитическую активность палладий-содержащих материалов.

3.3 Управление каталитической активностью композитов через дизайн поверхности стабилизирующей матрицы носителя

Кроме стандартного золь-гель синтеза по Штоберу для получения кремнезема был проведен темплатный золь-гель синтез органомодифицированного кремнезема с включением в поверхность матрицы аминпропиловых радикалов [131, 137]. Причиной выбора данных функциональных групп было предположение, что способность аминных групп к протонизации обеспечит наличие атомов водорода с вакантным местом на орбитали, являющихся типичным кислотным центром Льюиса. Учитывая выводы по ранее полученным данным о влиянии кислотности поверхности носителя на активность нанесенного палладия возникла гипотеза, что данная модификация позволит увеличить активность палладия на кремнеземе.

Также был получен специальный носитель на основе гамма оксида алюминия, обработанного 15% раствором азотной кислоты. Модификацию

проводили с идеей увеличения дефектности структуры материала через частичное растворение алюминия и дегидратации поверхности оксида алюминия с последующим увеличением содержания на поверхности матрицы не полностью скоординированных атомов алюминия, обеспечивающих большую кислотность поверхности. При этом ожидалось, что активность палладия на данном носителе вырастет, а стабильность работы снизится.

Анализ ИК-Фурье спектров (рисунок 65) модифицированного и не модифицированного кремнеземов показал, что широкие полосы с центром в 3441 см^{-1} соответствуют колебаниям молекул водородной связи (О-Н).

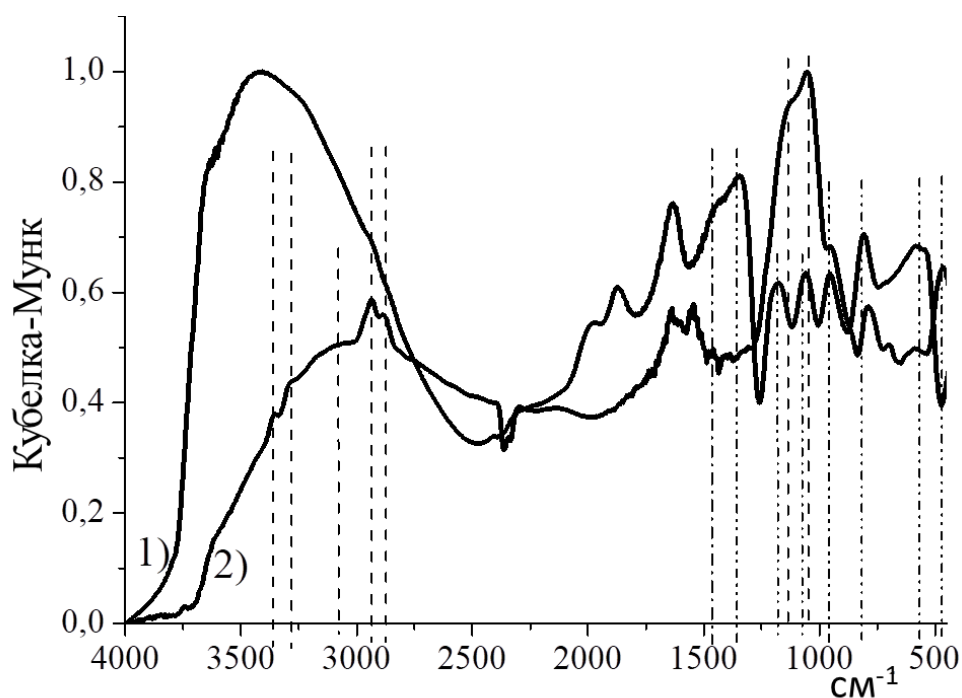


Рисунок 65. ИК-Фурье спектр: 1) SiO_2 ; 2) $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$

Спектр аминифункционального SiO_2 содержит пик при 1570 см^{-1} , соответствующий симметричным колебаниям растяжения вдоль связи Н-Н-Н и колебаниям растяжения в плоскости С-Н. Это свидетельствует о наличии на поверхности носителя аминогрупп. Пик колебаний растяжения связи С-Н около 1095 см^{-1} частично перекрывается с растягивающей зоной Si-O-Si в диапазоне $1000\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$. Пик колебаний растяжения N-H при $\sim 3271 \text{ см}^{-1}$ перекрывается широким пиком колебаний растяжения О-Н с колебаниями О-

и при 3060 см^{-1} [9]. На длине волны 484 см^{-1} наблюдаются растягивающие колебания в плоскости Si-C. Что касается модификации гамма оксида алюминия (рисунок 66), то обработка азотной кислотой привела к уменьшению растягивающих колебаний Al-O-Al – 690 см^{-1} и 790 см^{-1} и увеличению количества атомов алюминия с некомпенсированными связями – полосы деформационных колебаний Al-O при 1032 см^{-1} .

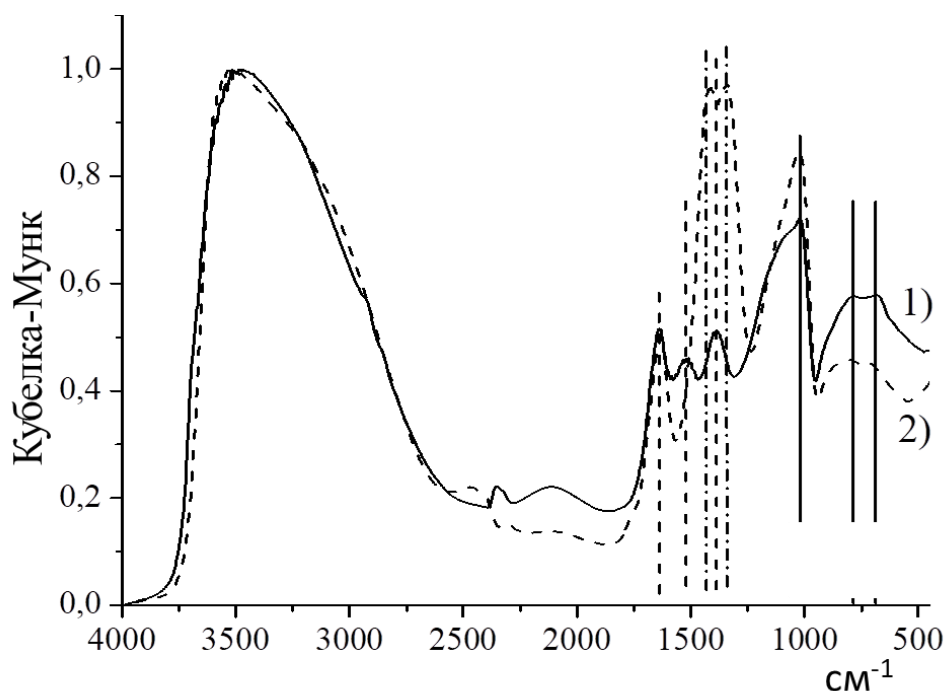


Рисунок 66. ИК-Фурье спектр: 1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обработ. HNO_3 ;

Обработка оксида алюминия азотной кислотой могла повлечь за собой процессы растворения алюминия – удаления атомов алюминия из решетки оксида с последующим увеличением дефектности структуры, дегидратация поверхности оксида алюминия, приводящая к формированию на поверхности матрицы энергетически не скомпенсированных атомов кислорода и алюминия. Согласно данным работы [147] для кристаллического оксида алюминия Льюисовским кислотным центром является не полностью координированный атом Al. Следовательно, увеличение доли не полностью связанных атомов алюминия на поверхности увеличивает концентрацию кислотных центров.

Эти факты согласуются с данными кинетики гидрирования 4-нитроанилина в присутствии катализатора на подкисленном гамма оксиде алюминия (таблица 38). Обзорный РФЭ-спектр оксида кремния (рисунок 67) содержит только углерод, кислород и кремний, где два последних, по данным атомных концентраций, присутствуют в соотношении практически 2 к 1 (62 ат.% и 35 ат.%), что соответствует формуле SiO_2 .

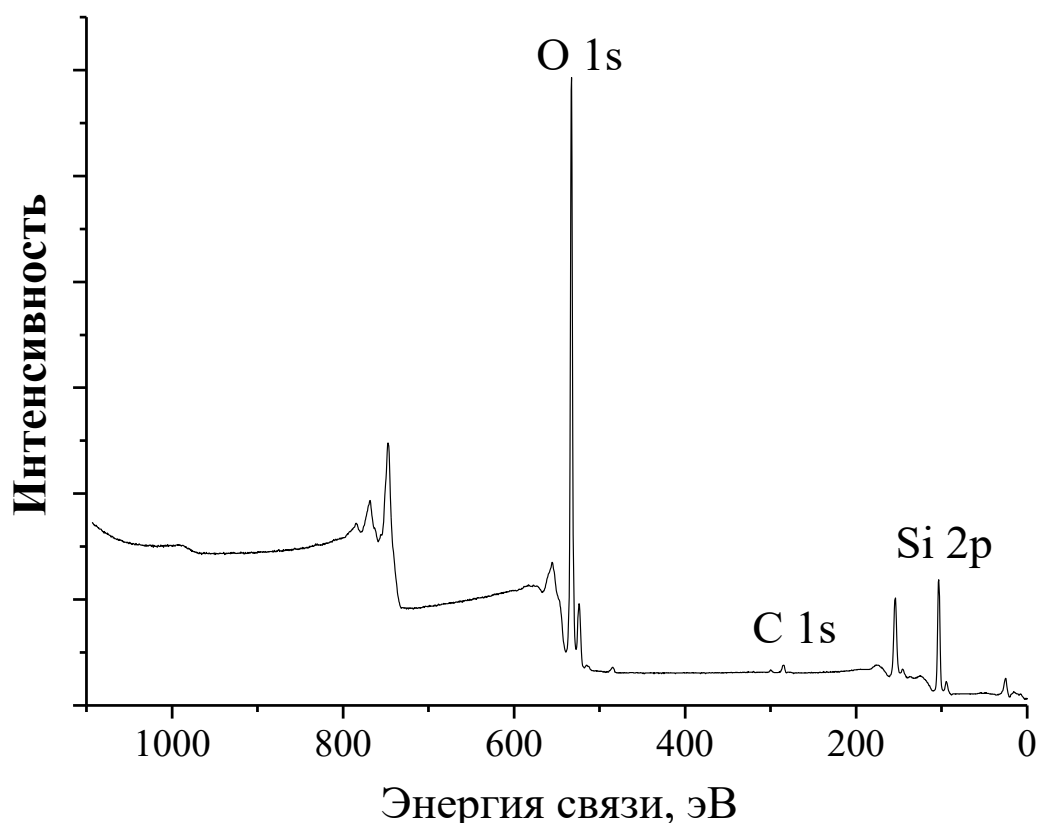


Рисунок 67. Обзорный РФЭ-спектр SiO_2

Расшифровка спектров высокого разрешения позволила более точно установить химическое состояние каждого элемента. Как можно видеть по спектрам подуровней Si 2p (рисунок 68) и O 1s (рисунок 69), кремний и кислород полностью приходятся на SiO_2 , частично содержащий связи Si-C, оставшиеся из-за неполного гидролиза исходного силана. Углерод (спектр подуровня C 1s (рисунок 71) представляет собой в основном примесь алканов (более 92%), которая является наиболее распространенной, и остатков молекул спирта –C-OH, использованного в качестве растворителя в золь-гель синтезе.

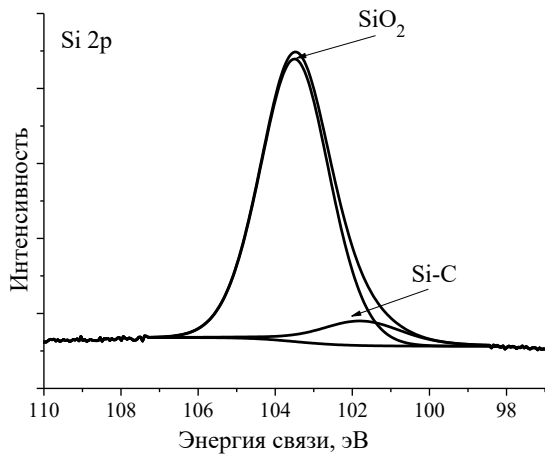


Рисунок 68. РФЭ-спектр высокого разрешения Si 2p для SiO₂

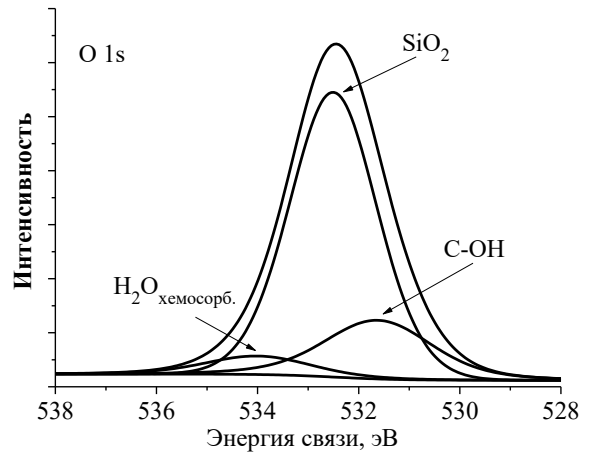


Рисунок 69. РФЭ-спектр высокого разрешения O 1s для SiO₂

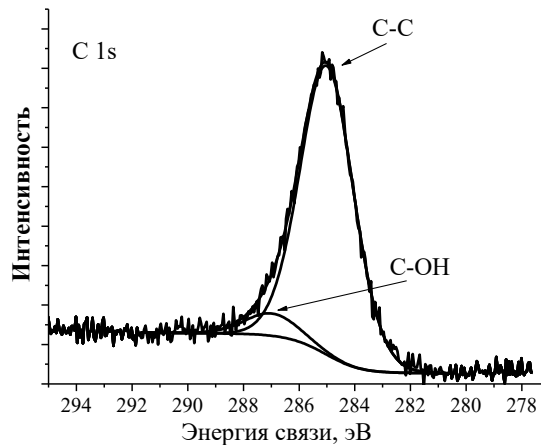


Рисунок 70. РФЭ-спектр высокого разрешения C 1s для SiO₂

РФЭ-спектры аминомодифицированного кремнезема приведены на рисунках 71-75. Согласно обзорному спектру (рисунок 71) поверхность образца содержит следующие элементы: O, C, Si и N. Увеличение содержания углерода по сравнению с немодифицированным оксидом кремния связано с включением аминопропиловых групп в структуру материала. Спектр высокого разрешения кремния содержит в себе 4 компонента: -Si-C-, O-Si-O в SiO₂, Si-O-C и -Si-Si-, свидетельствующих о дефектах в структуре матрицы оксида, а также о том, что аминопропиловые группы были вшиты через образование химической связи с атомами кремния (рисунок 72).

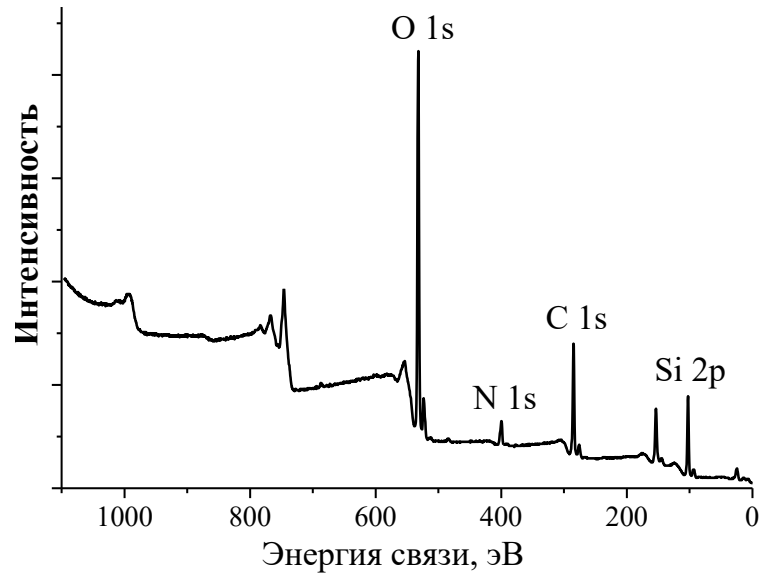


Рисунок 71. Обзорный РФЭ-спектр $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$

Наличие химической связи Si-O-C сообщает о том, что гидролиз тетраэтоксисилана произошел не полностью и материал частично содержит в своей структуре исходный силан. Согласно спектру высокого разрешения кислорода также содержит в себе функциональную группу спирта, следы хемосорбированной воды, и полностью согласуется со спектром высокого разрешения кремния (рисунок 73).

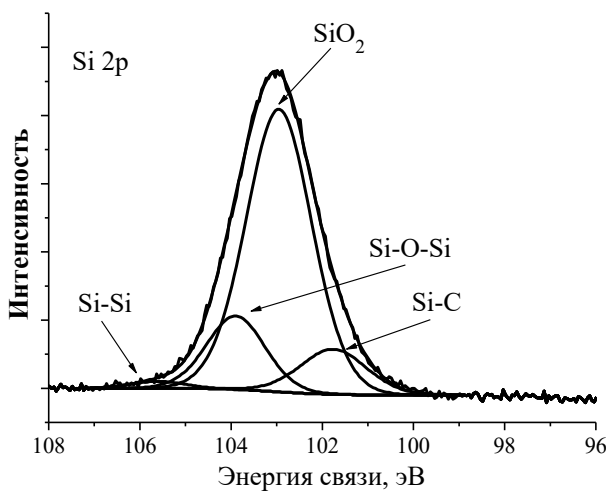


Рисунок 72. РФЭ-спектр высокого разрешения Si 2p для $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$

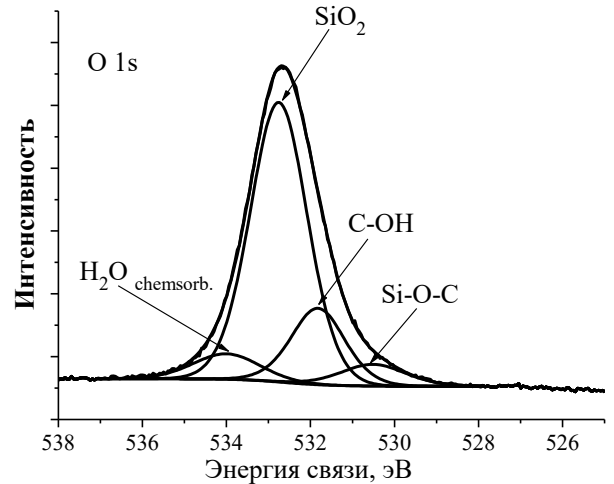


Рисунок 73. РФЭ-спектр высокого разрешения O 1s для $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$

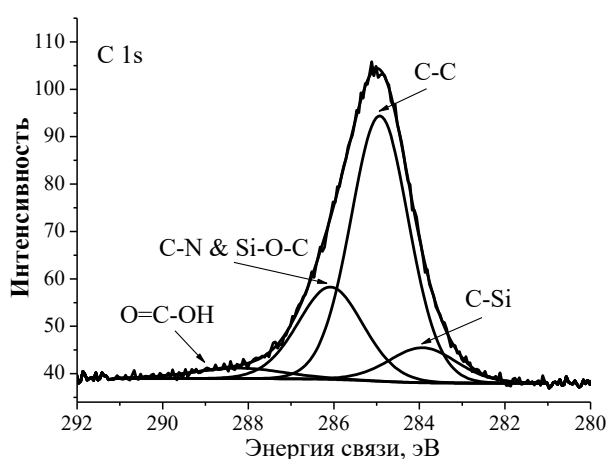


Рисунок 74. РФЭ-спектр высокого разрешения C 1s для $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$

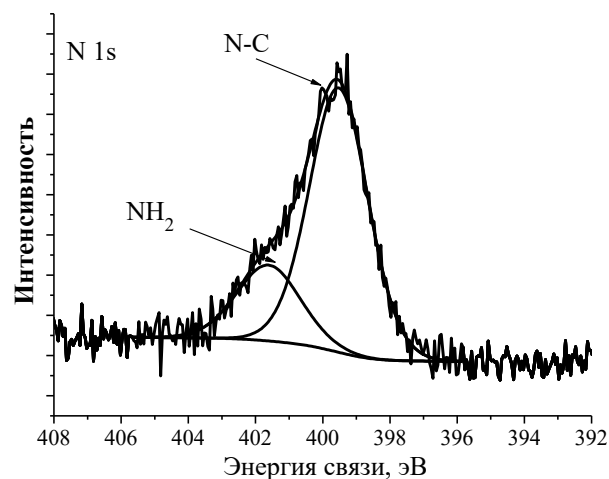


Рисунок 75. РФЭ-спектр высокого разрешения N 1s для $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$

Расшифровка спектров высокого разрешения углерода и азота подуровня 1s показала, что материал содержит химические связи: C-N и C-H, что прямо подтверждает факт модификации кремнезема (рисунки 74, 75). Предполагаемая структура поверхности материала приведена на рисунке 76.

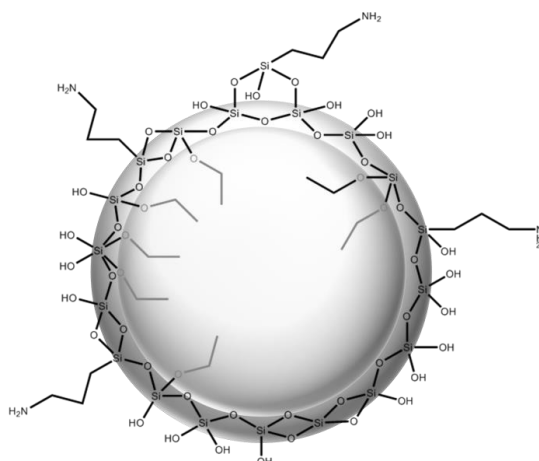


Рисунок 76. Предполагаемая структура поверхности $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$

Данные активности катализаторов на модифицированных носителях приведены на рисунках 77, 78 и в таблице 38 [137]. Как можно видеть, палладий, нанесенный на предобработанный азотной кислотой носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, характеризуется более высокими наблюдаемыми скоростями реакции по сравнению с катализатором 5 % Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, но и более значительной потерей активности в ходе эксплуатации катализатора (таблица 38).

Таблица 38. Влияние химии поверхности носителя на формирование активной фазы катализатора

Катализатор	Γ , ммоль/(с·г _{Pd})				
	1 ввод	2 ввод	3 ввод	4 ввод	5 ввод
5 % Pd/ γ -Al ₂ O ₃ (HNO ₃)	4.8	3.5	3.1	2.3	2.4
5 % Pd/ γ -Al ₂ O ₃	2.5	2.3	2.1	1.9	1.9
5% Pd/SiO ₂ -C ₃ H ₆ -NH ₂	5.8	5.5	5.1	4.8	4.6
5% Pd/SiO ₂	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4

На первом вводе наблюдаемая удельная скорость реакции на катализаторе 5 % Pd/ γ -Al₂O₃ (HNO₃) в 2 раза больше, чем на катализаторе 5% Pd/ γ -Al₂O₃. А на 4 вводе значения скоростей реакции практически одинаковы. Падение скорости на катализаторе 5 % Pd/ γ -Al₂O₃ (HNO₃) оценивается на 50%, а на катализаторе 5 % Pd/ γ -Al₂O₃ только на 24%. Снижение скорости реакции на палладии, нанесенном на модифицированный гамма оксид алюминия, происходит быстро, тогда как на палладии, нанесенном на обычный гамма оксид алюминия снижение скорости достаточно равномерное. Вероятно, высокие значения активности катализатора, обусловленные модификацией носителя, могут себя не оправдывать вследствие низкой стабильности работы катализатора.

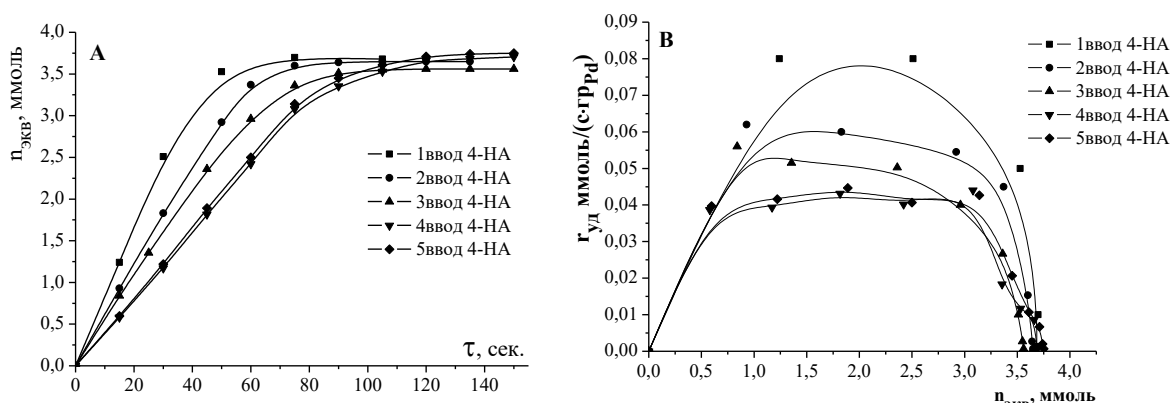


Рисунок 77. (А) Кинетические кривые поглощения водорода в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на 5% Pd/ γ -Al₂O₃(HNO₃) в водном растворе 2-пропанола (0.68 мол.д.). T = 298K, $m_{\text{cat}} = 0.3 \pm 0.05$ г., $m_{\text{(NA)}} = 0.5 \pm 0.05$ г. (В) Зависимость наблюдаемой скорости от количества поглощенного водорода

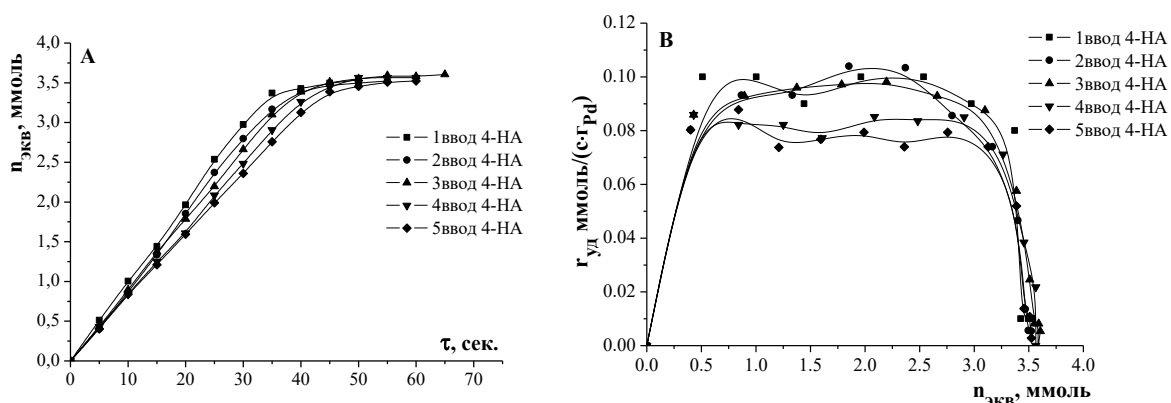


Рисунок 78. (А) Кинетические кривые поглощения водорода в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на 5% Pd/SiO₂-C₃H₆-NH₂ в водном растворе 2-пропанола (0.68 мол.д.). T = 298K, m_(cat) = 0.3 ± 0.05 г., m_(NA) = 0.5 ± 0.05 г. (В) Зависимость наблюдаемой скорости от количества поглощенного водорода

Для более объективного заключения о возможности использования гамма оксида алюминия, обработанного 15% азотной кислотой, в качестве носителя каталитических фаз, необходимо увеличить количество циклов или провести тестирование катализатора в условиях непрерывного процесса в проточном реакторе.

Что касается пары 5% катализаторов на кремнеземах, то здесь модификация носителя также оказала положительный результат – активность выросла почти в 12 раз. Однако закономерности снижения наблюдаемой удельной скорости на обоих катализаторах были схожи с предыдущей парой катализаторов на гамма оксиде алюминия. Скорость на катализаторе 5% Pd/SiO₂-C₃H₆-NH₂ снизилась на 7%, 14%, 17% и 21% в течение 1, 2, 3 и 4 вводов. Тогда как скорость на катализаторе 5% Pd/SiO₂, как ранее уже было сообщено, снизилась на 20% после 1 ввода и больше не изменялась.

Исследование кислотности поверхности аминомодифицированного кремнезема показало, что органоимодификация диоксида кремния привела к увеличению количества кислотных Льюисовских центров (рисунок 79). Способность амино групп к протонизации увеличивает концентрацию атомов водорода с вакантным местом для электрона на орбитали. Это также положительно сказывается на активности палладиевого катализатора в гидрогенизации 4-нитроанилина.

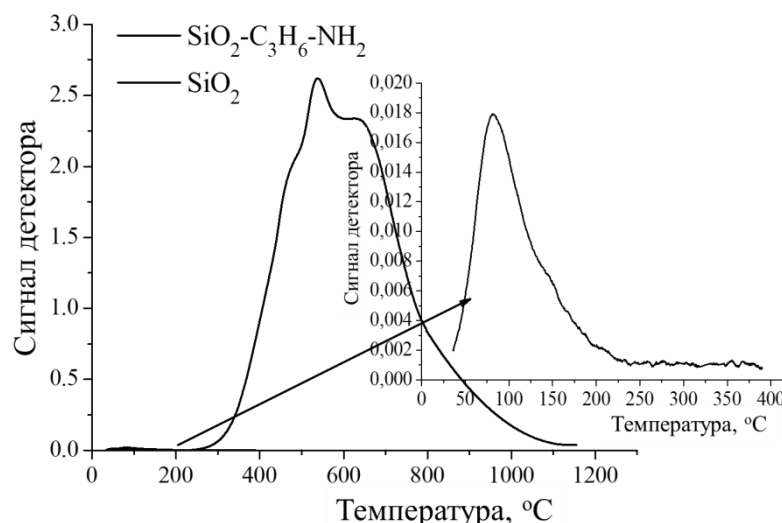


Рисунок 79. Профили температурно-программируемой десорбции аммиака для модифицированного и не модифицированного кремнезема

В целом, роль кислотно-основной природы поверхности проявляется сложным образом. Присутствие кислотных центров во многом способствует высокой активности катализатора, но также может быть причиной сокращения срока службы катализаторов.

Для поиска наиболее оптимального сочетания кислотных и основных центров на поверхности, как носителей, так и получаемых на их основе катализаторов, необходимо проведение систематического исследования катализаторов на носителях, обладающих заданными кислотно-основными центрами. Для выполнения этой цели наиболее удобным представляется использование кремнеземов, полученных золь-гель методом, позволяющим варьировать не только структурные характеристики, но и химический состав поверхности оксида кремния.

Помимо оценки влияния кислотно-основных свойств поверхности органо-модифицированного кремнезема на активность нанесенного палладия, было проведено сопоставление данных между химическим состоянием палладия в катализаторе на аминомодифицированном кремнеземе и стабильностью работы. Для этого были получены РФЭ-спектры высокого разрешения для одного и того же катализатора до и после гидрогенизации 4-

нитроанилина. Результаты модельного разложения спектров приведены в таблице 39 и на рисунке 80.

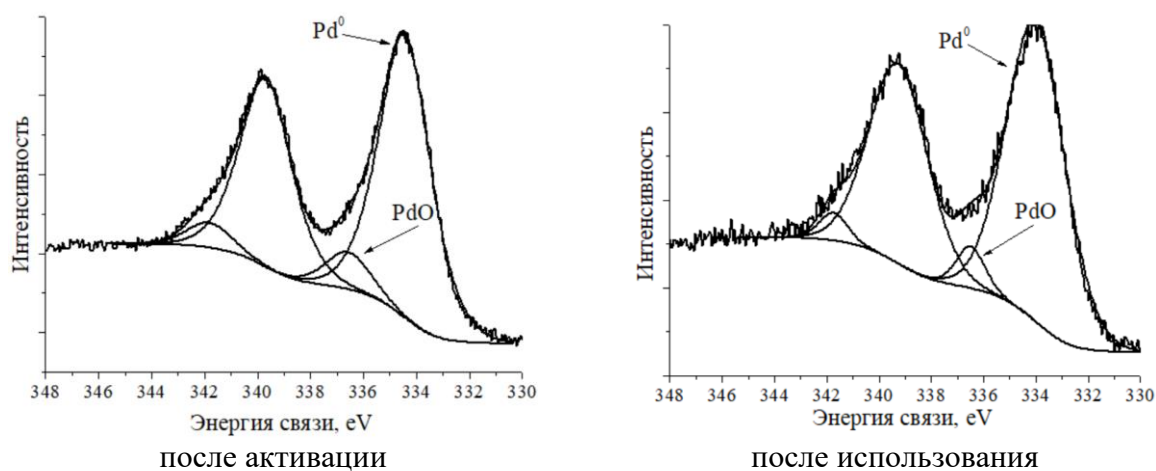


Рисунок 80. Модельное разложение спектров высокого разрешения подуровня Pd 3d катализатора 5% Pd/SiO₂-C₃H₆-NH₂

Сравнение полученных спектров (рисунок 81) показало, что изменение количества нанесенного палладия после использования катализатора минимально [131]. Можно видеть, в ходе синтеза образовалось три основных химических состояния палладия, количественное содержание которых практически не изменяется.

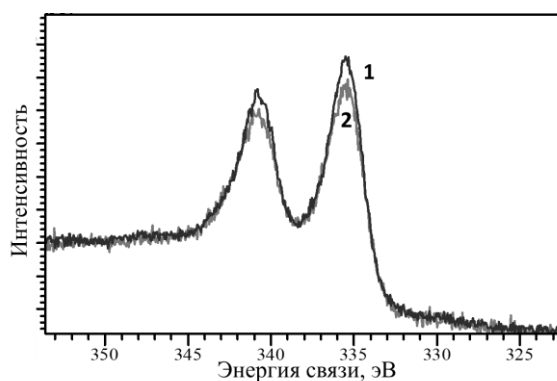


Рисунок 81. РФЭ-спектры высокого разрешения Pd 3d 5% Pd/SiO₂-C₃H₆-NH₂ до использования (1) и после использования (2) в процессе жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина

Небольшой переход металлического палладия в оксид PdO достаточно ожидаем и логичен, если учитывать, что данный катализатор оказался чуть менее стабилен и, следовательно, менее устойчив перед дезактивацией по сравнению с катализатором 5% Pd/SiO₂.

Таблица 39. Данные РФЭС по химическому состоянию Pd/SiO₂-C₃H₆-NH₂ до и после катализа гидрогенизации 4-нитроанилина

Катализатор до реакции			Катализатор после реакции		
Энергия связи eV	Хим. состояние	At, %	Энергия связи eV	Хим. состояние	At, %
335.4	Pd ⁰	1.92	335.3	Pd ⁰	1.63
337.5	PdO	0.39	337.2	PdO	0.64

Общее содержание металла изменилось не значительно на 1.4% от исходного значения, что также в целом согласуется с изменениями в наблюдаемых скоростях катализируемой реакции. Следовательно, здесь имеет место ситуация, аналогичная с другими катализаторами. Можно заключить, что потеря активности есть результат нескольких одновременно протекающих процессов: окисления, вымывания с поверхности матрицы носителя и/или диффузии металла внутрь зерна носителя.

Проблема повышения активности палладиевых катализаторов может быть решена с помощью органомодификации кремнезема. Метод золь-гель синтеза позволяет получать такие материалы, как по методике постмодификации готового кремнезема, так и способом «one-pot». Такое решение позволит разработать новый тип нанесенных катализаторов, обладающих высокими показателями активности.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов, их обобщения и анализа можно сделать следующие выводы:

1. Показана и оценена каталитическая активность вновь полученных образцов материалов по отношению к процессу жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина, содержащих в своем составе различные неорганические и гибридные носители: немодифицированные и аминомодифицированные оксиды кремния, гамма оксид алюминия и уголь марки AP-Д.
2. Установлено, что динамика изменений активности полученных палладиевых материалов под воздействием процесса жидкофазного гидрирования 4-нитроанилина обусловлена агломерацией частиц палладия, частичного окисления металлического палладия до оксидов PdO и PdO₂. Вклад диффузионного торможения процесса гидрирования связан с процессом миграции частиц палладия внутрь пористого пространства гранул. Наиболее эффективно процесс катализировали следующие палладий-содержащие материалы: Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/C_{AP-Д}, Pd/SiO₂-C₃H₆-NH₂, Pd/ γ -Al₂O₃ обр. HNO₃.
3. Частицы палладия сформированы со структурой, близкой к идеальной гранцентрированной кубической (ГЦК) решетке металлического палладия. Период решетки, согласно полученным рентгенограммам составил $a = (3.890 \pm 0.005)$. Частицы палладия на γ -Al₂O₃, C_{AR-D}, SiO₂-C₃H₆-NH₂ значительно более активны в отношении катализа гидрирования 4-нитроанилина в связи с наличием граней (100) и (010).
4. Наличие сильных кислотных центров Льюиса во многом определяет каталитическую активность и тенденцию убывающей динамики ее значений в ходе длительного использования палладиевых материалов в процессе гидрирования 4-нитроанилина в качестве каталитического агента.
5. Доказано, что модификация поверхности катализатора веществами, содержащими аминопропиловые группы, химический состав поверхности,

включающий позволяет увеличить активность катализатора в ~ 12 раз, что связано с ростом числа сильных кислотных Льюисовских центров и большей кристалличностью частиц палладия по сравнению с Pd/SiO₂.

Перспективы дальнейших исследований.

Проведенные исследования позволяют сформулировать возможные направления работ, связанные с дизайном материалов, обладающих каталитической активностью, их стабильностью работы и высокой селективностью в превращении соединений, содержащих несколько активных групп в замещенных нитробензолах по отношению к водороду: – синтез нанесенных катализаторов-металлов платиновой группы с низким содержанием активного металла, с использованием подложек, обладающих различными кислотно-основными свойствами; – использование органических веществ ароматического или алифатического ряда с ненасыщенными двойными связями «азот-азот», «углерод-углерод», содержащими нитрозо-, нитро-, азоксигруппы в различном их сочетании и входящими в состав одного соединения; – поиск эффективных модификаторов поверхности неорганических носителей и использование темплатного золь-гель метода с использованием мицеллярных структур поверхностно-активных веществ, расширяющий дизайн синтезируемых новых неорганических материалов с ожидаемыми структурой и физико-химическими характеристиками.

Рекомендации по использованию результатов работы.

Полученные в работе данные могут быть использованы для разработки методов синтеза высокоактивных и селективных каталитических систем, используемых в практически значимых процессах, таких, как реакции жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов, органических соединений с ненасыщенными связями, кросс-сочетания с образованием связей - C-C-, в конверсии спиртов в жидкие углеводороды, для получения биологически активных соединений и фармацевтических препаратов, и пр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joo S. H., Park J. Y., Tsung C.-K., Yamada Y., Yang P., Somorjai G. A. / Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions // *Nature Materials*. – 2009. – Т. 8. № 2. – p. 126-131.
2. Herron N., Farneth W. E. / The design and synthesis of Heterogeneous Catalyst Systems // *Advanced Materials*. – 1996. – Т. 8. № 12. – p. 959-968.
3. Natesakhawat S., Lekse J. W., Baltrus J. P., Ohodnicki P. R., Howard B. H., Deng X., Matranga C. / Active Sites and Structure-Activity Relationships of Copper-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol // *ACS Catalysis*. – 2012. – Т. 2. № 8. – p. 1667-1676.
4. Coq B., Figueras F. / Structure-activity relationships in catalysis by metals: some aspects of particle size, bimetallic and supports effects // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1998. – Т. 178-180. – p. 1753-1783.
5. Wang X., Lan Z., Zhang K., Chen J., Jiang L., Wang R. / Structure-Activity Relationships of AMn_2O_4 ($A = Cu$ and Co) Spinels in Selective Catalytic Reduction of NO_x : Experimental and Theoretical Study // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2017. – Т. 121. – p. 3339-3349.
6. Ressler T., Jentoft R. E., Wienold J., Girgsdies F., Neisius T., Timpe O. / Structure-activity relationships of heterogeneous catalysts from time-resolved X-ray absorption spectroscopy // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2003. – Т. 200. – p. 165-170.
7. Lin W., Cheng H., Ming J., Yu Y., Zhao F. / Deactivation of Ni/TiO_2 catalyst in the hydrogenation of nitrobenzene in water and improvement in its stability by coating a layer of hydrophobic carbon // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Т. 291. – p. 149-154.
8. Panpranot J., Tangjitwattakorn O., Praserttham P., Goodwin J. G. / Effects of Pd precursors on the catalytic activity and deactivation of silica-supported Pd catalysts in liquid phase hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Т. 292. – p. 322-327.

9. Edvardsson J., Rautanen P., Littorin A., Larsson M. / Deactivation and coke formation on palladium and platinum catalysts in vegetable oil hydrogenation // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2001. – Т. 78. № 3. – p. 319-327.
10. Petrov L., Kumbilieva K., Kirkov N. / Kinetic model of nitrobenzene hydrogenation to aniline over industrial copper catalyst considering the effects of mass transfer and deactivation // *Applied Catalysis*. – 1990. – Т. 59. № 1. – p. 31-43.
11. Алиев Р. Р., Резниченко И. Д., Целютина М. И. / Экологические проблемы в производстве алюмоникель (кобальт) молибденовых катализаторов // *Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности*. – 2005. № 2. – С. 33-39.
12. Кононова Д. Е. / О некоторых проблемах развития промышленного производства катализаторов в России // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2007. № 2. – С. 28-30.
13. Wang J., Yuan Z., Nie R., Hou Z., Zheng X. / Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline over Silica Gel Supported Nickel Catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – Т. 49. № 10. – p. 4664-4669.
14. Tsvetkova I. B., Matveeva V. G., Doluda V. Y., Bykov A. V., Sidorov A. I., Schennikov S. V., Sulman M. G., Valetsky P. M., Stein B. D., Chen C.-H., Sulman E. M., Bronstein L. M. / Pd(ii) nanoparticles in porous polystyrene: factors influencing the nanoparticle size and catalytic properties // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Т. 22. № 13. – p. 6441-6448.
15. Сульман М. Г., Долуда В. Ю., Быков А. В., Сульман Э. М. / Наноразмерные Pt-, Ru-, Pd-содержащие катализаторы для органического синтеза и решения проблем экологии // *Катализ в промышленности*. – 2011. № 3. – С. 51-63.
16. Долуда В. Ю., Стригина В. А., Матвеева В. Г., Лакина Н. В., Сульман Э. М. / Синтез Pd-содержащего сверхсшитого полистирола и исследование его каталитических свойств в гидрировании фурфурола // *Химия и химическая технология*. – 2016. – Т. 59. № 4. – С. 59-62.
17. Манаенков О. В., Долуда В. Ю., Филатова А. Е., Макеева О. Ю., Сульман Э. М., Сидоров А. И. / Новый тип Ru-содержащего катализатора для процесса

гидролитического гидрирования целлюлозы // *Химия и химическая технология*. – 2013. – Т. 56. № 8. – С. 97-101.

18. Donard O., Michel P. / Organometallic compounds in the environment: What Have we learned? // *Analus is Magazine*. – 1992. – Т. 20. № 6. – p. 45-49.

19. Egorova K. S., Ananikov V. P. / Toxicity of Metal Compounds: Knowledge and Myths // *Organometallics*. – 2017. – Т. 36. № 21. – p. 4071-4090.

20. Томе А. Г., Нефедова Т. Н., Шретер Ф., Селеменев В. Ф., Ресснер Ф. / Влияние структуры кремнезема на процесс его дегидратации // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2017. – Т. 17. № 5. – С. 741-749.

21. Ильясов И. Р., Назаров М. В., Ламберов А. А. / Влияние природы прекурсора палладия на состояние частиц металла в реакции селективного гидрирования ацетилена // *Бутлеровские сообщения*. – 2014. – Т. 38. № 6. – С. 36-42.

22. Аль-Вадхав Х. А. / Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе // *Вестник МИТХТ*. – 2012. – Т. 7. № 1. – С. 3-18.

23. Beck A., Horváth A., Szűcs A., Schay Z., Horváth Z. E., Zsoldos Z., Dékány I., Guczi L. / Pd nanoparticles prepared by “controlled colloidal synthesis” in solid/liquid interfacial layer on silica. I. Particle size regulation by reduction time // *Catalysis Letters*. – 2000. – Т. 65. № 1. – p. 33-42.

24. Воропай А. Н., Колмыков Р. П., Манина Т. С., Барнаков Ч. Н., Иванов А. В., Самаров А. В. / Получение Ni/C композита и исследование особенностей его формирования на пористом углеродном носителе // *Вестник кемеровского государственного университета*. – 2013. – Т. 3. № 55. – С. 66-69.

25. Tsubota S., Nakamura T., Tanaka K., Haruta M. / Effect of calcination temperature on the catalytic activity of Au colloids mechanically mixed with TiO₂ powder for CO oxidation // *Catalysis Letters*. – 1998. – Т. 56. № 2. – p. 131-135.

26. Komiyama M. / Design and Preparation of Impregnated Catalysts // *Catalysis Reviews*. – 1985. – Т. 27. № 2. – p. 341-372.

27. Schwarz J. A., Contescu C., Contescu A. / Methods for Preparation of Catalytic Materials // *Chemical Reviews*. – 1995. – Т. 95. № 3. – p. 477-510.

28. Lee H. H. / Catalyst preparation by impregnation and activity distribution // *Chemical Engineering Science*. – 1984. – T. 39. № 5. – p. 859-864.
29. Turáková M., Králik M., Lehocký P., Pikna L., Smrčová M., Remeteiová D., Hudák A. / Influence of preparation method and palladium content on Pd/C catalysts activity in the liquid phase hydrogenation of nitrobenzene to aniline // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – T. 476. – p. 103-112.
30. Heal G. R., Mkyula L. L. / The preparation of palladium metal catalysts supported on carbon part I: Selection and treatment of the carbons // *Carbon*. – 1988. – T. 26. № 6. – p. 803-813.
31. Okumura M., Nakamura S., Tsubota S., Nakamura T., Azuma M., Haruta M. / Chemical vapor deposition of gold on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the oxidation of CO and of H₂ // *Catalysis Letters*. – 1998. – T. 51. № 1. – p. 53-58.
32. Voropaev I., Simonov P., Romanenko A. / Formation of Pt/C catalysts on various carbon supports // *Russian Journal of Inorganic Chemistry - RUSS J INORG CHEM*. – 2009. – T. 54. – p. 1531-1536.
33. Kulagina M. A., Simonov P. A., Gerasimov E. Y., Kvon R. I., Romanenko A. V. / To the nature of the support effect in palladium-catalyzed aqueous-phase hydrogenation of maleic acid // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – T. 526. – p. 29-39.
34. Augustine R. L., O'Leary S. T. Heterogeneous catalysis in organic chemistry. Part 1011 For Part 9 see [1]. Effect of the catalyst support on the regiochemistry of the heck arylation reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1995. – T. 95. № 3. – p. 277-285.
35. Fajula F., Boulet M., Coq B., Rajaofanova V., Figueras F., Courieres T. D. / Hydroconversion of n-Alkanes and Decalin Over Bifunctional Pt/Mazzite Catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis / Gucci L. и др.* Elsevier, 1993. – p. 1007-1018.
36. Ando H., Matsumura Y., Souma Y. / A comparative study on hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over iron catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – T. 154. № 1. – p. 23-29.

37. Ichihashi Y., Okumura M., Matsumura Y. / Methanol synthesis from carbon monoxide and hydrogen catalyzed over Pd/CeCO₂ prepared by the deposition-precipitation method // *Catalysis Letters - CATALYSIS LETT.* – 2000. – Т. 64. – p. 23-25.
38. Shen W.-J., Matsumura Y. / Low-temperature methanol decomposition to carbon monoxide and hydrogen catalysed over cationic palladium species in Pd/CeO₂ // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2000. – Т. 2. № 7. – p. 1519-1522.
39. Kulagina M. A., Gerasimov E. Y., Kardash T. Y., Simonov P. A., Romanenko A. V. / A universal method to form Pd nanoparticles on low-surface-area inorganic powders and their support-dependent catalytic activity in hydrogenation of maleic acid // *Catalysis Today.* – 2015. – Т. 246. – p. 72-80.
40. СИМОНОВ П. А., РОМАНЕНКО А. В., ЛИХОЛОБОВ В. А. / Гидрирование этилового эфира п-нитробензойной кислоты на катализаторах Pd/Сибунит // *ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА.* – 2014. – Т. 246. – С. 40-46.
41. Simonov P. A., Troitskii S. Y., Likholobov V. A. / Preparation of the Pd/C catalysts: A molecular-level study of active site formation // *Kinetics and Catalysis.* – 2000. – Т. 41. № 2. – p. 255-269.
42. Simakova O. A., Simonov P. A., Romanenko A. V., Simakova I. L. / Preparation of Pd/C catalysts via deposition of palladium hydroxide onto Sibunit carbon and their application to partial hydrogenation of rapeseed oil // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* – 2008. – Т. 95. № 1. – p. 3-12.
43. Amalric-Popescu D., Bozon-Verduraz F. / SnO₂-supported palladium catalysts: activity in deNO_x at low temperature // *Catalysis Letters.* – 2000. – Т. 64. № 2. – С. 125.
44. Wang Y., Du M., Xu J., Yang P., Du Y. / Size-Controlled Synthesis of Palladium Nanoparticles // *Journal of Dispersion Science and Technology.* – 2008. – Т. 29. № 6. – p. 891-894.
45. Engel T., Kuipers H. / A molecular-beam investigation of the reaction $H_2 + 12O_2 \rightarrow H_2O$ on Pd(111) // *Surface Science.* – 1979. – Т. 90. № 1. – p. 181-196.
46. Baylet A., Marécot P., Duprez D., Castellazzi P., Groppi G., Forzatti P. / In situ Raman and in situXRD analysis of PdO reduction and Pd⁰ oxidation supported on γ -

Al₂O₃ catalyst under different atmospheres // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – T. 13. № 10. – p. 4607-4613.

47. Katayama M., Niwa Y., Doi K., Yamashita S., Inada Y. / Kinetic Study of Reduction Reaction for Supported PdO Species by Means of Dispersive XAFS Method // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2013. – T. 430. – p. 12053-12056.

48. Batley G. E., Ekstrom A., Johnson D. A. / Studies of topochemical heterogeneous catalysis: 3. Catalysis of the reduction of metal oxides by hydrogen // *Journal of Catalysis*. – 1974. – T. 34. № 3. – p. 368-375.

49. Kung H. H. / Kung, Harold H. Chapter 6 Reduction of Oxides // *Studies in Surface Science and Catalysis* / Kung H. H. Elsevier, 1989. – p. 91-109.

50. Penner S., Wang D., Jenewein B., Gabasch H., Klötzer B., Knop-Gericke A., Schlögl R., Hayek K. / Growth and decomposition of aligned and ordered PdO nanoparticles // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – T. 125. – p. 94703-94703.

51. Mohajeri N., T-Raissi A., Baik J. / TG/DTA of hydrogen reduction kinetics of TiO₂ supported PdO chemochromic pigments // *Thermochimica Acta*. – 2011. – T. 518. № 1. – p. 119-122.

52. Su S. C., Carstens J. N., Bell A. T. / A Study of the Dynamics of Pd Oxidation and PdO Reduction by H₂ and CH₄ // *Journal of Catalysis*. – 1998. – T. 176. № 1. – p. 125-135.

53. Nyberg C., Tengstål C. G. / Vibrational excitations of hydrogen and oxygen on Pd(100) // *Surface Science*. – 1983. – T. 126. № 1. – p. 163-169.

54. Levine P. L., Weale K. E. / The palladium + hydrogen equilibrium at high pressures and temperatures // *Transactions of the Faraday Society*. – 1960. – T. 56. – p. 357-362.

55. Grossmann K., Pavelko R. G., Barsan N., Weimar U. / Interplay of H₂, water vapor and oxygen at the surface of SnO₂ based gas sensors – An operando investigation utilizing deuterated gases // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – T. 166-167. – p. 787-793.

56. Großmann K., Wicker S., Weimar U., Barsan N. / Impact of Pt additives on the surface reactions between SnO₂, water vapour, CO and H₂; an operando investigation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – T. 15. № 44. – p. 19151-19158.

57. Van de Walle C. G. / Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide // *Physical Review Letters*. – 2000. – T. 85. № 5. – p. 1012-1015.
58. Chiang Y.-J., Li K.-C., Lin Y.-C., Pan F.-M. / A mechanistic study of hydrogen gas sensing by PdO nanoflake thin films at temperatures below 250 °C // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – T. 17. № 5. – p. 3039-3049.
59. Hübner M., Pavelko R. G., Barsan N., Weimar U. / Influence of oxygen backgrounds on hydrogen sensing with SnO₂ nanomaterials // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – T. 154. № 2. – p. 264-269.
60. Howeizi J., Taghvaei-Ganjali S., Malekzadeh M., Motiee F., Sahebdehfar S. / Effect of the distribution and dispersion of palladium nanoparticles on the reducibility and performance of Pd/Al₂O₃ catalyst in liquid-phase hydrogenation of olefins // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2020. – T. 130. № 2. – p. 777-795.
61. Taylor H. S., Armstrong E. F. / A theory of the catalytic surface // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. – 1925. – T. 108. № 745. – p. 105-111.
62. Boudart M., Aldag A., Benson J. E., Dougharty N. A., Girvin Harkins C. / On the specific activity of platinum catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1966. – T. 6. № 1. – p. 92-99.
63. Ponc V., Bond G. C. Ponc, V., Bond, G. C. Chapter 7 Preparation and characterization of metal and alloy catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis / Ponc V., Bond G. C. Elsevier, 1995*. – p. 299-391.
64. Van Hardeveld R., Hartog F. / The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals // *Surface Science*. – 1969. – T. 15. № 2. – p. 189-230.
65. Sachtler W. M. H., Santen R. A. V. Surface Composition and Selectivity of Alloy Catalysts // *Advances in Catalysis / Eley D. D. и др. Academic Press, 1977*. – p. 69-119.
66. Coekelbergs R., Frennet A., Lienard G., Resibois P. / On the Kinetics of Chemisorption // *The Journal of Chemical Physics*. – 1963. – T. 39. № 3. – p. 585-591.
67. Dalmon J. A., Martin G. A. / Hydrogenolysis of C₂H₆, C₃H₈ and n-C₄H₁₀ over silica-supported nickel-copper catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1980. – T. 66. № 1. – p. 214-221.

68. Che M., Bennett C. O. / The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals // *Advances in Catalysis* / Eley D. D. и др. Academic Press, 1989. – p. 55-172.
69. Stace T. / How small is a solid? // *Nature*. – 1988. – Т. 331. № 6152. – p. 116-117.
70. Coq B., Dutartre R., Figueras F., Tazi T. / Particle size, precursor, and support effects in the hydrogenolysis of alkanes over supported rhodium catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1990. – Т. 122. № 2. – p. 438-447.
71. Coq B., Goursot A., Tazi T., Figueras F., Salahub D. R. / Site segregation in small rhodium bimetallic aggregates: a combined catalytic and quantum chemical study // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – Т. 113. № 5. – p. 1485-1492.
72. Clarke J. K. A., Creaner A. C. M. / *Advances in catalysis by alloys* // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. – 1981. – Т. 20. № 4. – p. 574-593.
73. Ponec V. / *Catalysis by Alloys in Hydrocarbon Reactions* // *Advances in Catalysis* / Eley D. D. и др. Academic Press, 1983. – p. 149-214.
74. Пахомов, Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. / Пахомов Н. А. – г. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2011. – 262 с.
75. Zheng T., He J., Zhao Y., Xia W., He J. / Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts // *Journal of Rare Earths*. – 2014. – Т. 32. № 2. – С. 97-107.
76. Subramanian S. / Temperature -Programmed Reduction of Platinum Group Metals Catalysts // *Platinum Metals Rev.* – 1992. – Т. 36. № 2. – p. 98-103.
77. Koningsberger D. C., Miller J. T., Mojet B. L., Ramaker D. E. / A New Model for the Metal-Support Interaction : Evidence for a Shift in the Energy of the Valence Orbitals // *Catalysis today*. – 2000. – Т. 62. № 1. – p. 101-114.
78. C B., Kovacevic M., Panic S., Kiss E., Radnik J. / Metal-support interaction: The key factor governing activity of Pd/SnO₂ catalyst for denitration of ground water // *Acta Periodica Technologica*. – 2008. – Т. 39. – p. 54-182.
79. Aaron Deskins N., Mei D., Dupuis M. / Adsorption and diffusion of a single Pt atom on γ -Al₂O₃ surfaces // *Surface Science*. – 2009. – Т. 603. № 17. – p. 2793-2807.

80. Ivanova A., Slavinskaya E., Zaikovskii V., Stonkus O., Danilova I., Plyasova L., Polukhina I. A., Boronin A. / Metal–support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – T. 97. – p. 57-71.
81. Moulder, J.F. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. / Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E.; Под ред. Prairie E.: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992. – 260 p.
82. Brun M., Berthet A., Bertolini J. C. / XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1999. – T. 104. № 1. – p. 55-60.
83. Taylor A. *Practical surface analysis, 2nd edn., vol I, auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Edited by D. Briggs & M. P. Seah, John Wiley, New York, 1990, // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* John Wiley & Sons, Ltd, 1992. – p. 215.
84. Suhonen S., Valden M., Pessa M., Savimäki A., Härkönen M., Hietikko M., Pursiainen J., Laitinen R. / Characterization of alumina supported Pd catalysts modified by rare earth oxides using X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction: enhanced thermal stability of PdO in Nd/Pd catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – T. 207. № 1. – p. 113-120.
85. Gigola C. E., Moreno M. S., Costilla I., Sánchez M. D. / Characterization of Pd–CeO_x interaction on α -Al₂O₃ support // *Applied Surface Science*. – 2007. – T. 254. № 1. – p. 325-329.
86. de la Peña O’Shea V. A., Alvarez-Galvan M. C., Requies J., Barrio V. L., Arias P. L., Cambra J. F., Güemez M. B., Fierro J. L. G. / Synergistic effect of Pd in methane combustion PdMnO_x/Al₂O₃ catalysts // *Catalysis Communications*. – 2007. – T. 8. № 8. – p. 1287-1292.
87. Feio L. S. F., Hori C. E., Damyanova S., Noronha F. B., Cassinelli W. H., Marques C. M. P., Bueno J. M. C. / The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – T. 316. № 1. – p. 107-116.

88. Kibis L. S., Titkov A. I., Stadnichenko A. I., Koscheev S. V., Boronin A. I. / X-ray photoelectron spectroscopy study of Pd oxidation by RF discharge in oxygen // *Applied Surface Science*. – 2009. – T. 255. № 22. – p. 9248-9254.
89. Zemlyanov D., Aszalos-Kiss B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlogl R., Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B. / In situ XPS study of Pd(111) oxidation. Part 1: 2D oxide formation in 10⁻³ mbar O₂ // *Surface Science*. – 2006. – T. 600. – p. 983-994.
90. Murrell L. L., Tauster S. J., Anderson D. R. / Laser Raman Characterization of Surface Phase Precious Metal Oxides Formed on CeO₂ Micro Domains Generated Within an Alumina Host by Sol Synthesis // *Studies in Surface Science and Catalysis / Gucci L. и др.* Elsevier, 1993. – p. 681-690.
91. Hatanaka M., Takahashi N., Tanabe T., Nagai Y., Dohmae K., Aoki Y., Yoshida T., Shinjoh H. / Ideal Pt loading for a Pt/CeO₂-based catalyst stabilized by a Pt–O–Ce bond // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – T. 99. № 1. – p. 336-342.
92. Hosokawa S., Taniguchi M., Utani K., Kanai H., Imamura S. / Affinity order among noble metals and CeO₂ // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – T. 289. № 2. – p. 115-120.
93. Suhonen S., Valden M., Hietikko M., Laitinen R., Savimäki A., Härkönen M. / Effect of Ce–Zr mixed oxides on the chemical state of Rh in alumina supported automotive exhaust catalysts studied by XPS and XRD // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – T. 218. № 1. – p. 151-160.
94. Okumura K., Motohiro T., Sakamoto Y., Shinjoh H. / Effect of combination of noble metals and metal oxide supports on catalytic reduction of NO by H₂ // *Surface Science*. – 2009. – T. 603. № 16. – p. 2544-2550.
95. Pliangos C., Yentekakis I. V., Papadakis V. G., Vayenas C. G., Verykios X. E. / Support-induced promotional effects on the activity of automotive exhaust catalysts: 1. The case of oxidation of light hydrocarbons (C₂H₄) // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1997. – T. 14. № 3. – p. 161-173.

96. Ioannides T., Verykios X. E. / Charge Transfer in Metal Catalysts Supported on Doped TiO₂: A Theoretical Approach Based on Metal–Semiconductor Contact Theory // *Journal of Catalysis*. – 1996. – T. 161. № 2. – p. 560-569.
97. Kislyi V. P., Tolkacheva L. N., Semenov V. V. / Hydrogenation on Granular Palladium-containing Catalysts: II. Hydrogenation of Nitroheterocyclic Compounds // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2002. – T. 38. № 2. – p. 269-271.
98. Sudhakar D. M., lakshmi Kantam M., Ramineni K., Kumar S., Akula V. / Vapour phase hydrogenation of nitrobenzene over metal (Ru, Ni, Pt, Pd) supported on Ca₅(PO₄)₃(OH) catalysts // *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*. – 2014. – T. 53. – p. 550-552.
99. Králik M., Turakova M., Macak I., Wenchich S. / Catalytic Hydrogenation of Aromatic Compounds in the Liquid Phase // *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. – 2012. – T. 6(12). – p. 1074-1082.
100. Couto C. S., Madeira L. M., Nunes C. P., Araújo P. / Hydrogenation of Nitrobenzene over a Pd/Al₂O₃ Catalyst – Mechanism and Effect of the Main Operating Conditions // *Chemical Engineering & Technology*. – 2015. – T. 38. № 9. – p. 1625-1636.
101. Gelder E. A., Jackson S. D., Lok C. M. / The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism // *Chemical Communications*. – 2005. – № 4. – p. 522-524.
102. Song J., Huang Z., Pan L., Li K., Zhang X., Wang L., Zou J.-J. / Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – T. 227. – p. 386-408.
103. Höller V., Wegricht D., Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Renken A. / Three-Phase Nitrobenzene Hydrogenation over Supported Glass Fiber Catalysts: Reaction Kinetics Study // *Chemical Engineering & Technology*. – 2000. – T. 23. № 3. – p. 251-255.
104. Figueras F., Coq B. / Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – T. 173. № 1. – p. 223-230.
105. Willocq C., Dubois V., Khimiyak Y. Z., Devillers M., Hermans S. / Hydrogenation of nitrobenzene over Pd/C catalysts prepared from molecular carbonyl–phosphine

palladium clusters // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2012. – T. 365. – p. 172-180.

106. Hao L., Jiao Q., Hu Y., Li H., Zhao Y. / Carbon nanotube-supported bimetallic Pt–Fe catalysts for nitrobenzene hydrogenation // *Micro & Nano Letters, IET*. – 2014. – T. 9. – p. 97-99.

107. Zhao F., Ikushima Y., Arai M. / Hydrogenation of nitrobenzene with supported platinum catalysts in supercritical carbon dioxide: effects of pressure, solvent, and metal particle size // *Journal of Catalysis*. – 2004. – T. 224. – № 2. – p. 479-483.

108. Pikna L., Heželová M., Demčáková S., Smrčová M., Plešingerová B., Štefanko M., Turáková M., Králik M., Puliš P., Lehocký P. / Effect of support on activity of palladium catalysts in nitrobenzene hydrogenation // *Chemical Papers*. – 2014. – T. 68. – № 5. – p. 591-598.

109. Torres G. C., Jablonski E. L., Baronetti G. T., Castro A. A., de Miguel S. R., Scelza O. A., Blanco M. D., Peña Jiménez M. A., Fierro J. L. G. / Effect of the carbon pre-treatment on the properties and performance for nitrobenzene hydrogenation of Pt/C catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – T. 161. – № 1. – p. 213-226.

110. Macías Pérez M. C., Salinas Martínez de Lecea C., Linares Solano A. / Platinum supported on activated carbon cloths as catalyst for nitrobenzene hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – T. 151. – № 2. – p. 461-475.

111. Li C.-H., Yu Z.-X., Yao K.-F., Ji S.-f., Liang J. / Nitrobenzene hydrogenation with carbon nanotube-supported platinum catalyst under mild conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – T. 226. – № 1. – p. 101-105.

112. McManus I. J., Daly H., Manyar H. G., Taylor S. F. R., Thompson J. M., Hardacre C. / Selective hydrogenation of halogenated arenes using porous manganese oxide (OMS-2) and platinum supported OMS-2 catalysts // *Faraday Discussions*. – 2016. – T. 188. – p. 451-466.

113. Makosch M., Sá J., Kartusch C., Richner G., van Bokhoven J. A., Hungerbühler K. / Hydrogenation of Nitrobenzene Over Au/MeOx Catalysts—A Matter of the Support // *ChemCatChem*. – 2012. – T. 4. – № 1. – p. 59-63.

114. Lu X., chen Y., Zhao Z., Deng H., Zhou D., Wei C., Nie R., Xia Q. / Highly selective one-step hydrogenation of nitrobenzene to cyclohexylamine over the supported 10% Ni/carbon catalysts doped with 3‰ Rh // RSC Advances. – 2016. – T. 6. – № 19. – p. 15354-15361.
115. Burge H. D., Collins D. J., Davis B. H. / Intermediates in the Raney Nickel Catalyzed Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1980. – T. 19. – № 3. – p. 389-391.
116. Vernekar A. A., Patil S., Bhat C., Tilve S. G. / Magnetically recoverable catalytic Co–Co₂B nanocomposites for the chemoselective reduction of aromatic nitro compounds // RSC Advances. – 2013. – T. 3. – № 32. – p. 13243-13250.
117. Jagadeesh R., Stemmler T., Surkus A.-E., Bauer M., Pohl M.-M., Radnik J., Junge K., Junge H., Brückner A., Beller M. / Cobalt-based nanocatalysts for green oxidation and hydrogenation processes // Nature protocols. – 2015. – T. 10. – p. 916-926.
118. Peng Z., Jiang L., Wang F., Deng K., Lv K., Zhang Z. / High performance of a cobalttextendashnitrogen complex for the reduction and reductive coupling of nitro compounds into amines and their derivatives // Science Advances. – 2017. – T. 3. – p. 1892-1897.
119. Rajenahally J., Surkus A.-E., Junge H., Pohl M.-M., Radnik J., Rabeah J., Huan H., Schünemann V., Brückner A., Beller M. // Nanoscale Fe₂O₃-Based Catalysts for Selective Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines. / Science – 2013. – T. 342. – p. 1892-1897.
120. MacNair A. J., Tran M.-M., Nelson J. E., Sloan G. U., Ironmonger A., Thomas S. P. / Iron-catalysed, general and operationally simple formal hydrogenation using Fe(OTf)₃ and NaBH₄ // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2014. – T. 12. № 28. – p. 5082-5088.
121. Morse J. R., Callejas J. F., Darling A. J., Schaak R. E. / Bulk iron pyrite as a catalyst for the selective hydrogenation of nitroarenes // Chemical Communications. – 2017. – T. 53. № 35. – p. 4807-4810.

122. Jagadeesh R. V., Wienhöfer G., Westerhaus F. A., Surkus A.-E., Pohl M.-M., Junge H., Junge K., Beller M. / Efficient and highly selective iron-catalyzed reduction of nitroarenes // *Chemical Communications*. – 2011. – Т. 47. № 39. – p. 10972-10974.
123. Jagadeesh R., Stemmler T., Surkus A.-E., Junge H., Junge K., Beller M. / Hydrogenation using iron oxide-based nanocatalysts for the synthesis of amines // *Nature protocols*. – 2015. – Т. 10. – p. 548-557.
124. Hashemi M., Khodaei m. M., Teymouri M., Rashidi A., Mohammadi H. / Preparation of NiO Nanocatalyst Supported on MWCNTs and Its Application in Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Liquid Phase // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. – 2016. – Т. 46. – p. 959-967.
125. Sun X., Du F. / Synthesis and higher catalytic property of the novel bimetallic Ni-Fe/SiO₂ microspheres with mesoporous structure // *Journal of Materials Research*. – 2017. – Т. 32. – p. 1-9.
126. Попов В. Г., Тягунова В. Г., Диньмухаметова Л. С. / Сравнение результатов очистки промышленных сточных вод сложного состава реагентным и гальваноконгогуляционным методами // *Фундаментальные исследования*. – 2017. – Т. 1. – С. 101-105.
127. Ровин С. Л., Ровин Л. Е., Жаранов В. А. / Рециклинг металлоотходов // *Литье и металлургия*. – 2008. – Т. 3. – С. 153-157.
128. li M., Hao Y., Cárdenas-Lizana F., Yiu H., Keane M. / “Hydrogen-Free” Hydrogenation of Nitrobenzene Over Cu/SiO₂ Via Coupling with 2-Butanol Dehydrogenation // *Topics in Catalysis*. – 2014. – Т. 58. – p. 2-3.
129. Latypova A. R., Tarasyuk I. A., Filippov D. V., Lefedova O. V., Bykov A. V., Sidorov A. I., Doluda V. Y., Sulman E. M. / Synthesis, stability and activity of palladium supported over various inorganic matrices in the selective hydrogenation of nitroaniline // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2019. – Т. 127. № 2. – p. 741-755.
130. Doluda V. Y., Sidorov A. I., Sulman E. M., Latypova A. R., Fillipov D. V., Lefedova O. V. / Synthesis, structure and catalytic properties of pd nanostructured materials in p-nitroaniline catalytic hydrogenation // *Известия высших учебных заведений. серия: химия и химическая технология*. – 2019. – Т. 62. – С. 60-68.

131. Latypova A. R., Lebedev M. D., Rumyantsev E. V., Fillipov D. V., Lefedova O. V., Bykov A. V., Doluda V. Y. / Amino-Modified Silica as Effective Support of the Palladium Catalyst for 4-Nitroaniline Hydrogenation // *Catalysts*. – 2020. – Т. 10. – p. 375.
132. Латыпова А. Р., Лебедев М. Д. / Синтез субмикронных сферических частиц кремнезема и их применение в твердотельном катализе // Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века» – Иваново. – 2018. – С. 61.
133. Latypova A. R., Lefedova O. V., Sulman E. M. / Stability of supported palladium catalysts in hydrogenation of p-nitroaniline // 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”. – Москва. – 2018. – p. 190-191.
134. Латыпова А. Р. / Синтез, активность, энергетическое состояние поверхности палладиевого катализатора на кремнеземе, модифицированном аминогруппами // IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы». - Новосибирск. – 2017. – С. 108.
135. Латыпова А. Р. / Синтез нанесенных палладиевых катализаторов на глиноземе, кремнеземе и угле марки АР-Д, их активность в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина // Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века» – Иваново. – 2017. – С. 275.
136. Латыпова А. Р., Лефедова О. В., Манахов А. М., Сульман Э. М. / Особенности дезактивации палладиевых катализаторов в условиях жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина // Всероссийская молодёжная конференция с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов", РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва. – 2017. – С. 142-143.
137. Латыпова А. Р. / РФЭС исследование дезактивации палладиевых катализаторов на различных носителях // Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века» – Иваново. – 2018. – С. 239.

138. Быков, А.В. Физические методы исследования: учеб. Пособие. / Быков А. В., Демиденко Г. Н., Долуда В. Ю., Сульман Э. М.: 1-е изд. Тверь: ТвГТУ, 2010. – 160 с.
139. Wanger, C. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Muilenberg.-Eden Prairie, Minnesota. – USA: Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division. / Wanger C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F., 1979. Muilenberg.-Eden Prairie, Minnesota. – USA: Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division. – 190 p.
140. Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S. W., Powell C. J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database –URL: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
141. Lempers H. E. B., Sheldon R. A. / The Stability of Chromium in CrAPO-5, CrAPO-11, and CrS-1 during Liquid Phase Oxidations // Journal of Catalysis. – 1998. – Т. 175. № 1. – p. 62-69.
142. Lazar A., Silpa S., Vinod C. P., Singh A. P. / A heterogeneous route for transfer hydrogenation reactions of ketones using Ru(II)Cymene complex over modified benzene-organosilica (PMOB) // Molecular Catalysis. – 2017. – Т. 440. – p. 66-74.
143. Zheng Q., Farrauto R., Deeba M. / Part II: Oxidative Thermal Aging of Pd/Al₂O₃ and Pd/Ce_xO_y-ZrO₂ in Automotive Three Way Catalysts: The Effects of Fuel Shutoff and Attempted Fuel Rich Regeneration // Catalysts. – 2015. – Т. 5. № 4. – p. 1797-1814.
144. Nag N. K. / A Study on the Formation of Palladium Hydride in a Carbon-Supported Palladium Catalyst // The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Т. 105. № 25. – p. 5945-5949.
145. Gil S., Garcia-Vargas J. M., Liotta L. F., Pantaleo G., Ousmane M., Retailleau L., Giroir-Fendler A. / Catalytic Oxidation of Propene over Pd Catalysts Supported on CeO₂, TiO₂, Al₂O₃ and M/Al₂O₃ Oxides (M = Ce, Ti, Fe, Mn) // Catalysts. – 2015. – Т. 5. № 2. – p. 671-689.
146. Belykh L. B., Skripov N. I., Belonogova L. N., Umanets V. A., Schmidt F. K. / Synthesis, properties, and activity of nanosized palladium catalysts modified with elemental phosphorus for hydrogenation // Kinetics and Catalysis. – 2010. – Т. 51. № 1. – p. 42-49.

147. Танабе, К. Твердые кислоты и основания. / Танабе К.; Под ред. Топчиевой К. В. – Москва: Мир, 1973. – 184 с.
148. Чукин, Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. / Чукин Г. Д. – Москва: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
149. Saleh M., Hofer T. S. / Palladium(ii) in liquid ammonia: an investigation of structural and dynamical properties by applying quantum mechanical charge field molecular dynamics (QMCF-MD) // Dalton Transactions. – 2017. – Т. 46. № 29. – p. 9630-9638.
150. Иконникова, К.В. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие. / Иконникова К. В.: Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 85 с.
151. Чукин, Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. / Чукин Г. Д. – Москва: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.
152. Saikia B., Parthasarathy G. / Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India // Journal of Modern Physics. – 2010. – Т. 1. – p. 206.
153. Al-Oweini R., El-Rassy H. / Synthesis and Characterization by FTIR Spectroscopy of Silica Aerogels Prepared Using Several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$ Precursors // Journal of Molecular Structure. – 2009. – Т. 919. – p. 140-145.
154. Айлер, Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. / Айлер Р.; Под ред. Торопова Н. А. – Москва: Госстройиздат, 1959. – 288 с.
155. Чукин, Г.Д. Химия кремнезема. / Чукин Г. Д. – Москва: Мир, 1982. – 1128 с.
156. / Effect of Particle Size on the Electrical Conductivity of Metallic Particles. / Yuliza E., Murniati R., Rajak A., Khairurrijal K., Abdullah M., 2014.
157. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. / Грег С., Синг К. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

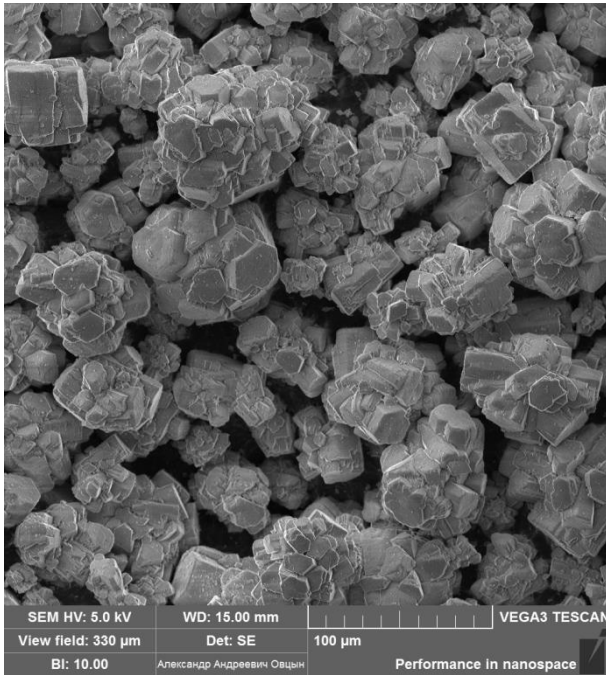
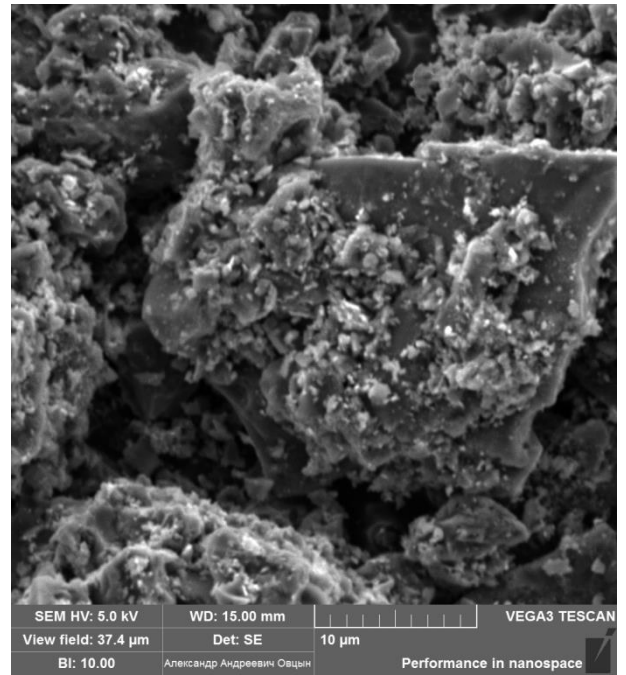
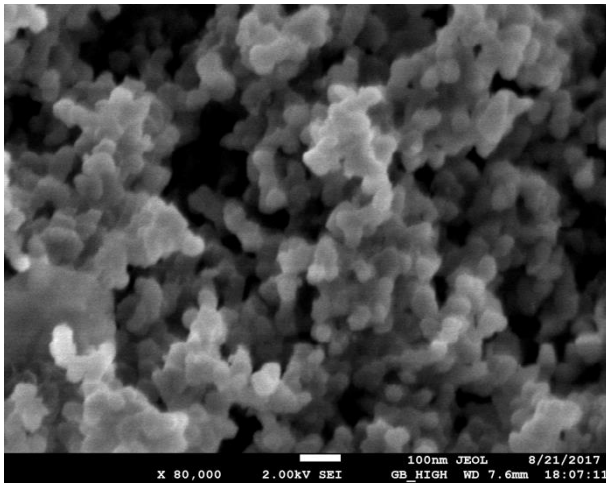
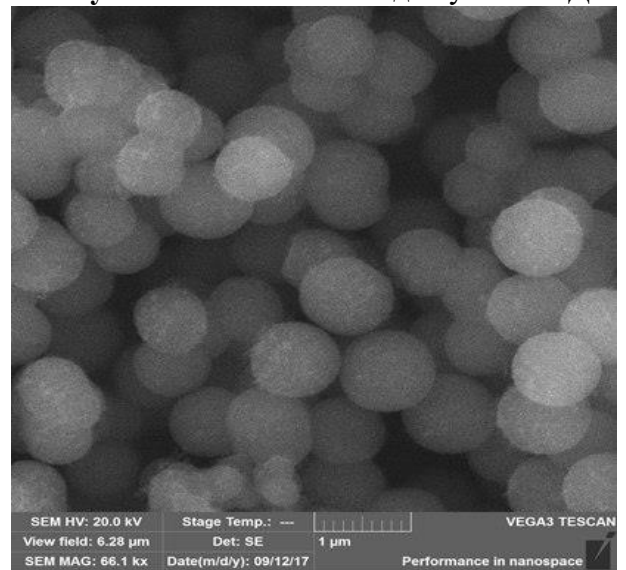
Рисунок 1. Снимок СЭМ для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 

Рисунок 2. Снимок СЭМ для угля AP-D

Рисунок 3. Снимок СЭМ для SiO_2 Рисунок 4. Снимок СЭМ для $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$

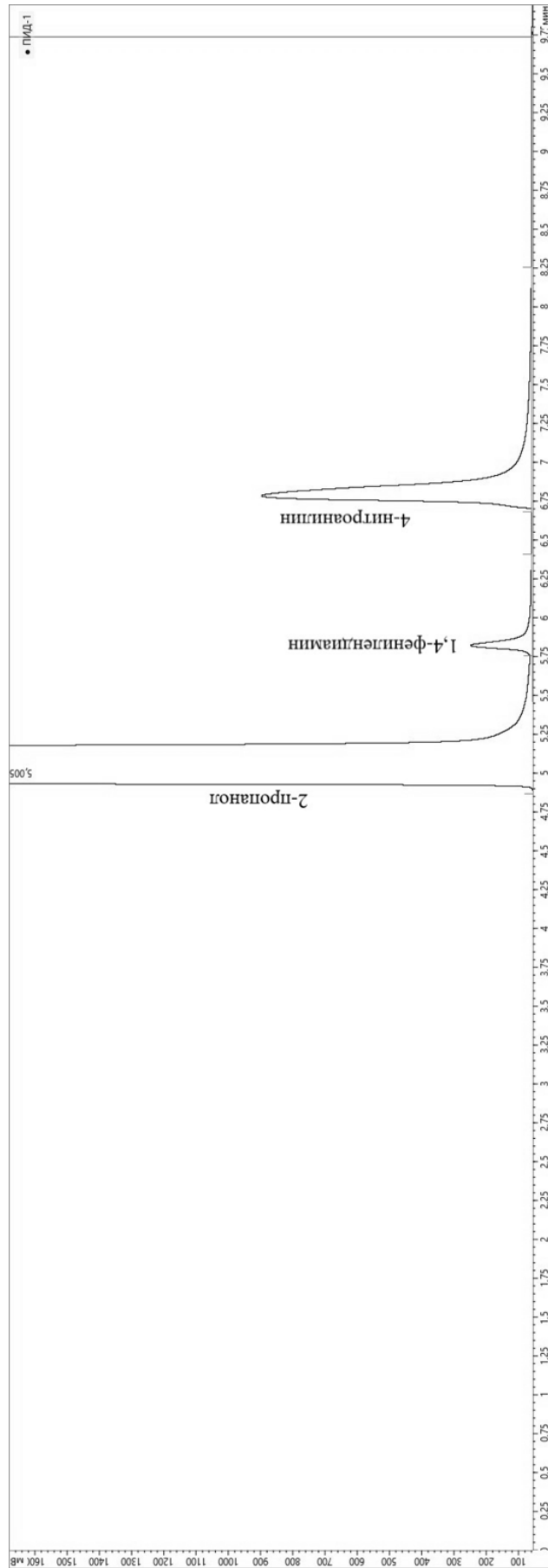
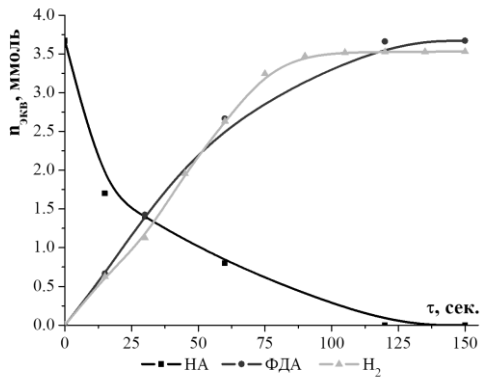
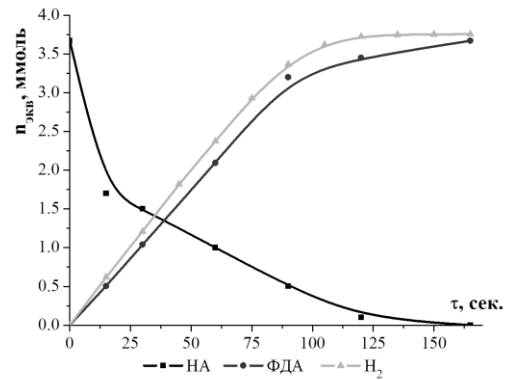


Рисунок 5. Пример хроматограммы гидрогенизата

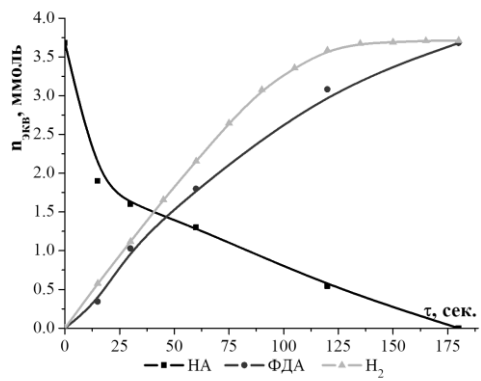
Кинетические кривые реакции гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола



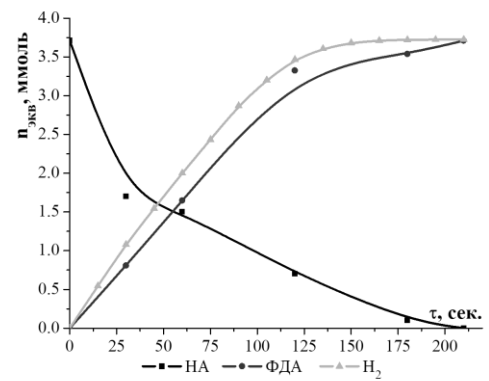
1 ввод



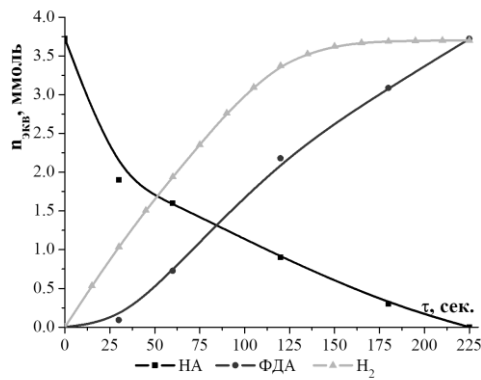
2 ввод



3 ввод



4 ввод



5 ввод

Рисунок 6.

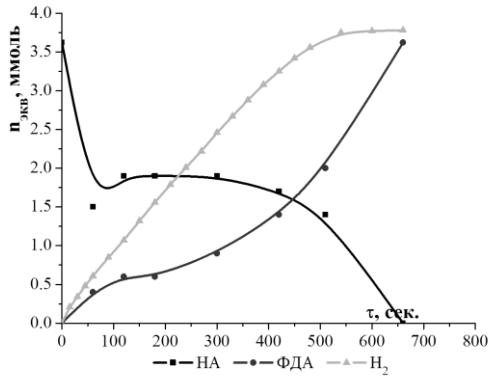
Кинетические кривые реакции гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола на 5% Pd/ γ -Al₂O₃. T=298K, m_{HA}=0.5±0,03 г., m_{кат}=0.3±0,03 г.

Обозначения:

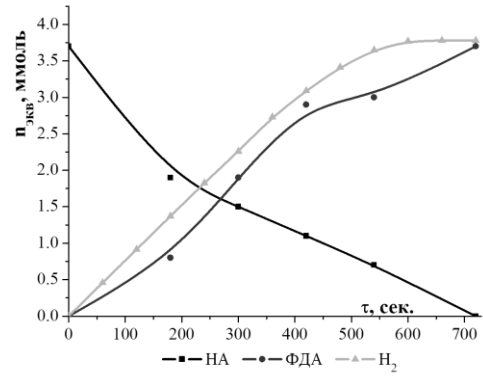
HA – 4-нитроанилин;

FDA – 1,4-фенилендиамин;

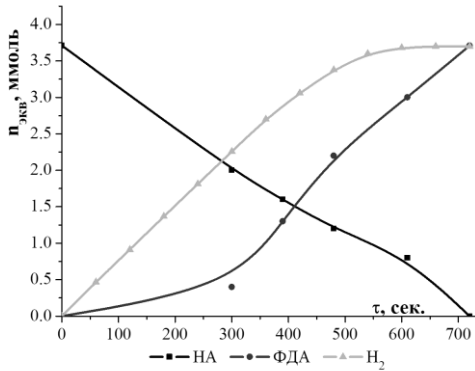
H₂ – водород



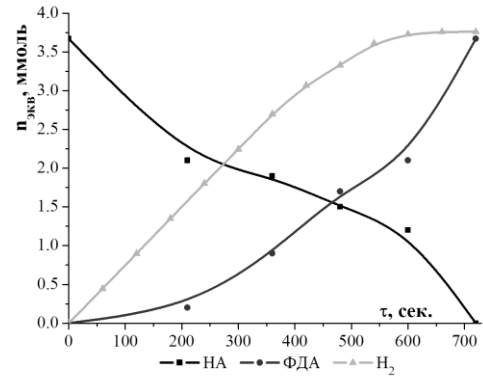
1 ввод



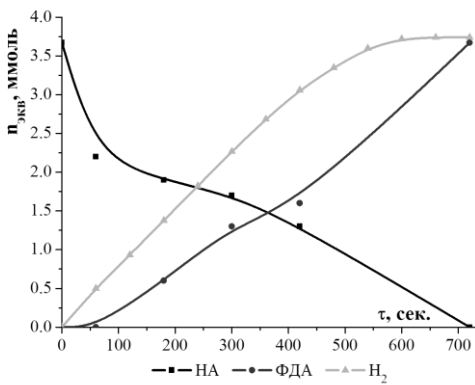
2 ввод



3 ввод



4 ввод



5 ввод

Рисунок 7.

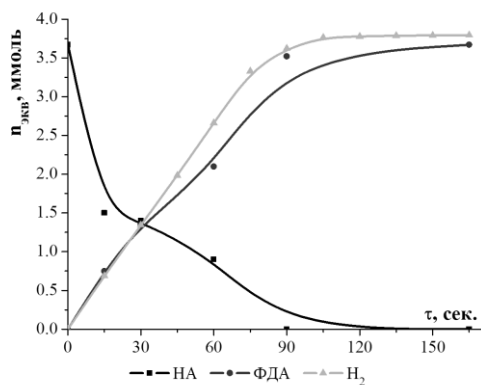
Кинетические кривые реакции гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола на 5% Pd/SiO₂. T=298K, m_{НА}=0.5±0,03 г., m_{кат}=0.3±0,03 г.

Обозначения:

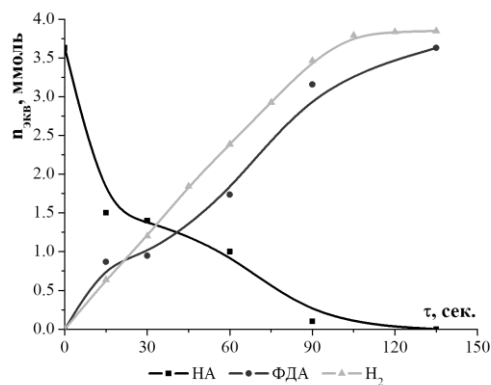
НА – 4-нитроанилин;

ФДА – 1,4-фенилендиамин;

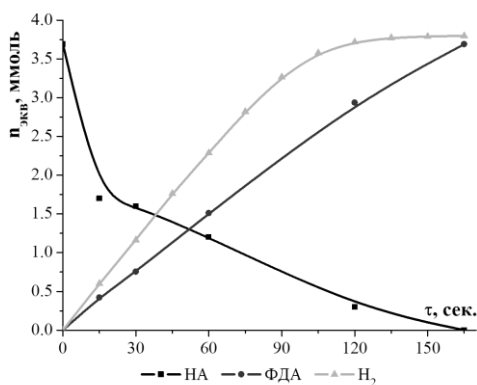
H₂ – водород



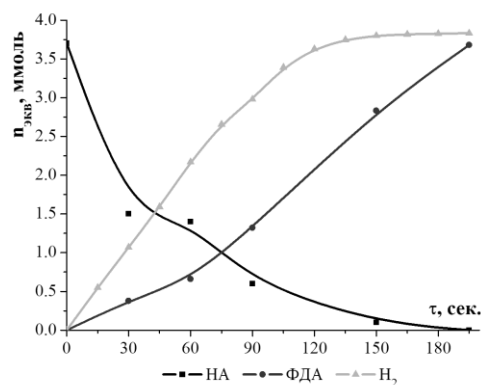
1 ввод



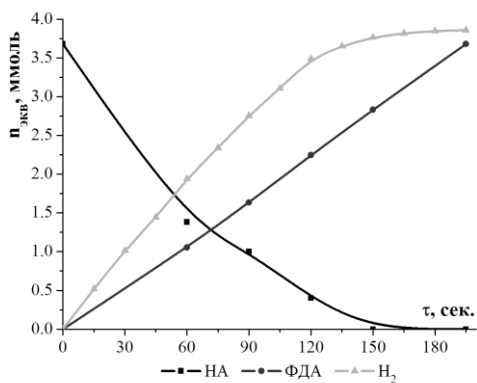
2 ввод



3 ввод



4 ввод



5 ввод

Рисунок 8.

Кинетические кривые реакции гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола на 5% Pd/C_{AP-Д}.
 $T=298\text{K}$, $m_{\text{НА}}=0.5\pm 0.03$ г., $m_{\text{кат}}=0.3\pm 0.03$ г.

Обозначения:

НА – 4-нитроанилин;

ФДА – 1,4-фенилендиамин;

H₂ – водород

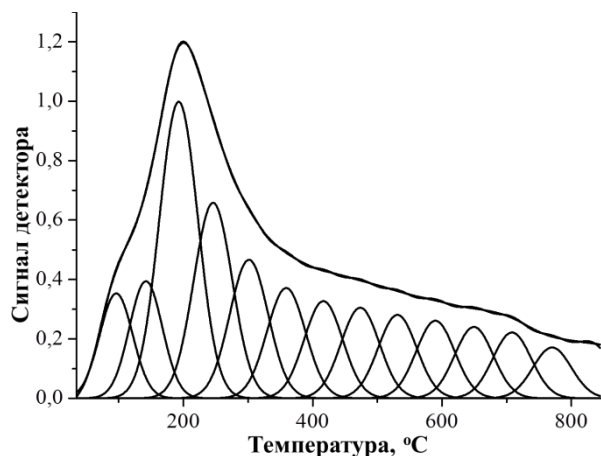


Рисунок 9. Модельное разложение профилей TPD аммиака для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

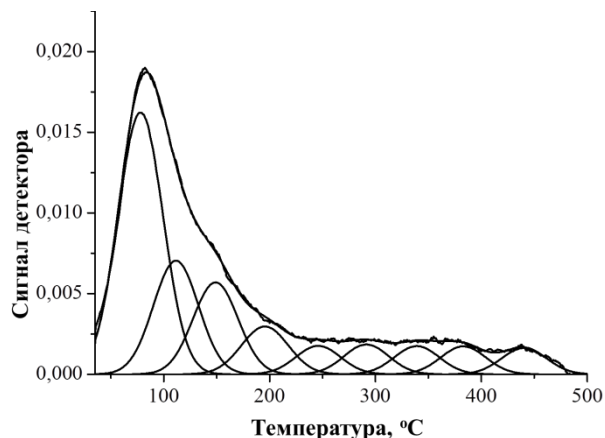


Рисунок 10. Модельное разложение профилей TPD аммиака для SiO_2

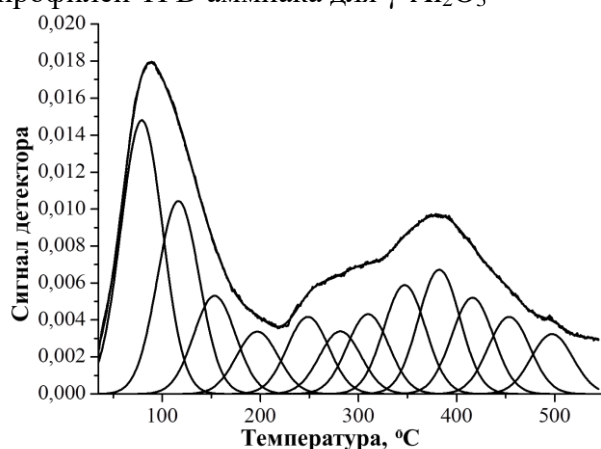


Рисунок 11. Модельное разложение профилей TPD аммиака для угля AP-D

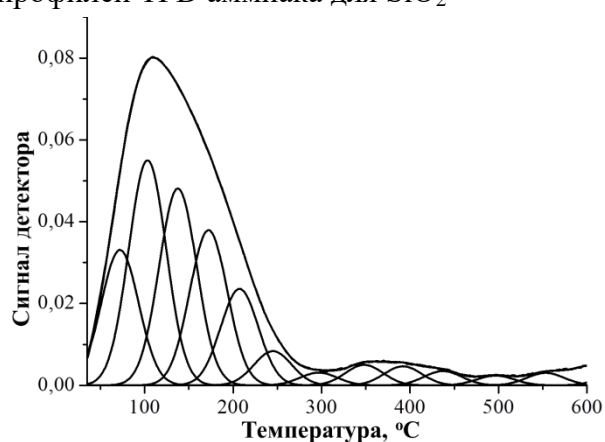


Рисунок 12. Модельное разложение профилей TPD аммиака для 5% Pd/CAP-D

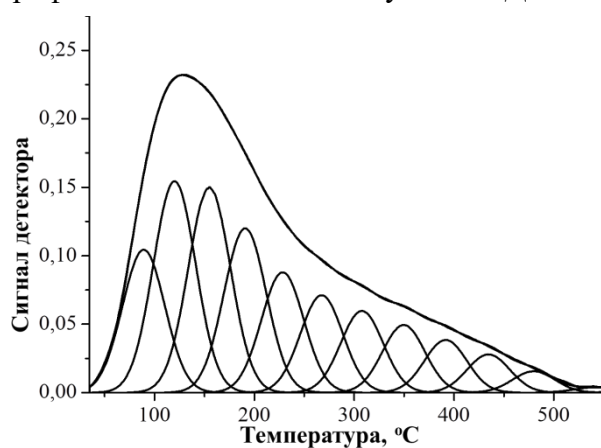


Рисунок 13. Модельное разложение профилей TPD аммиака для 5% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

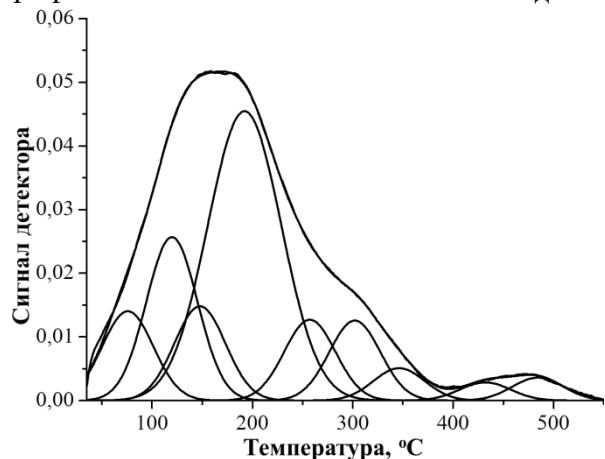


Рисунок 14. Модельное разложение профилей TPD аммиака для 5% Pd/ SiO_2

Обзорные РФЭ-спектры палладий-содержащих материалов до и после использования в качестве катализирующего агента

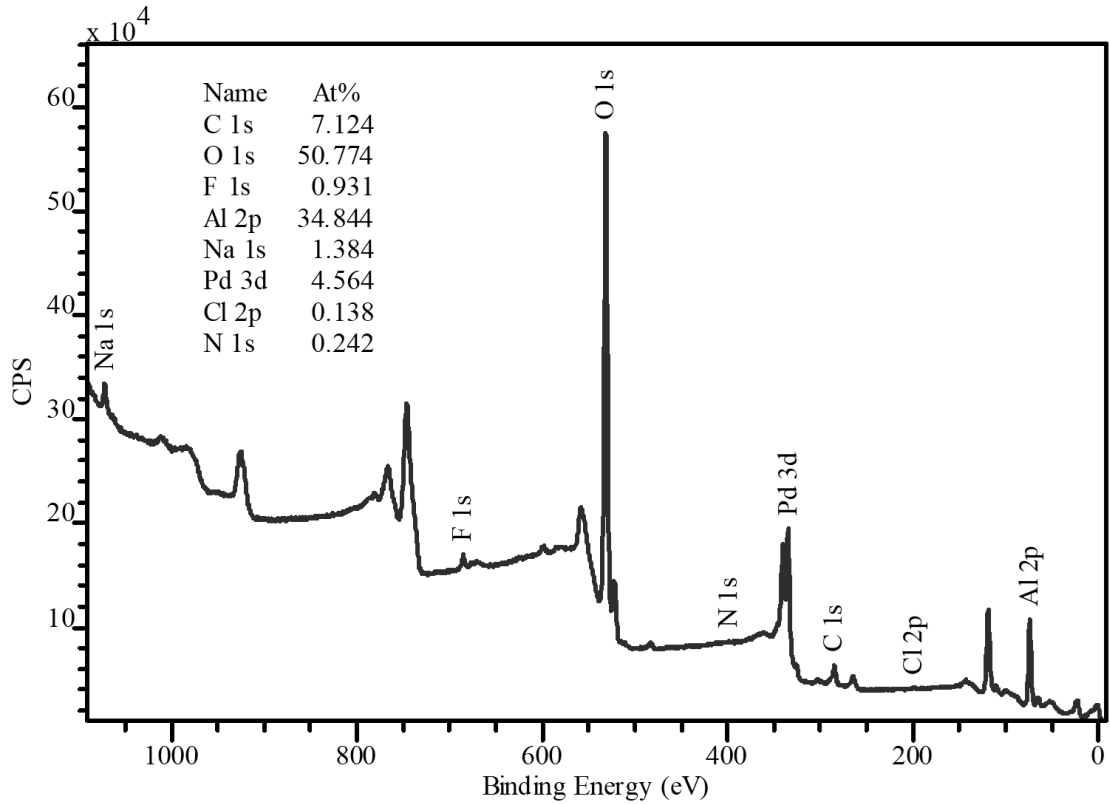


Рисунок 15. Обзорный РФЭ-спектр катализатора 5% Pd/ γ -Al₂O₃ после активации в токе водорода

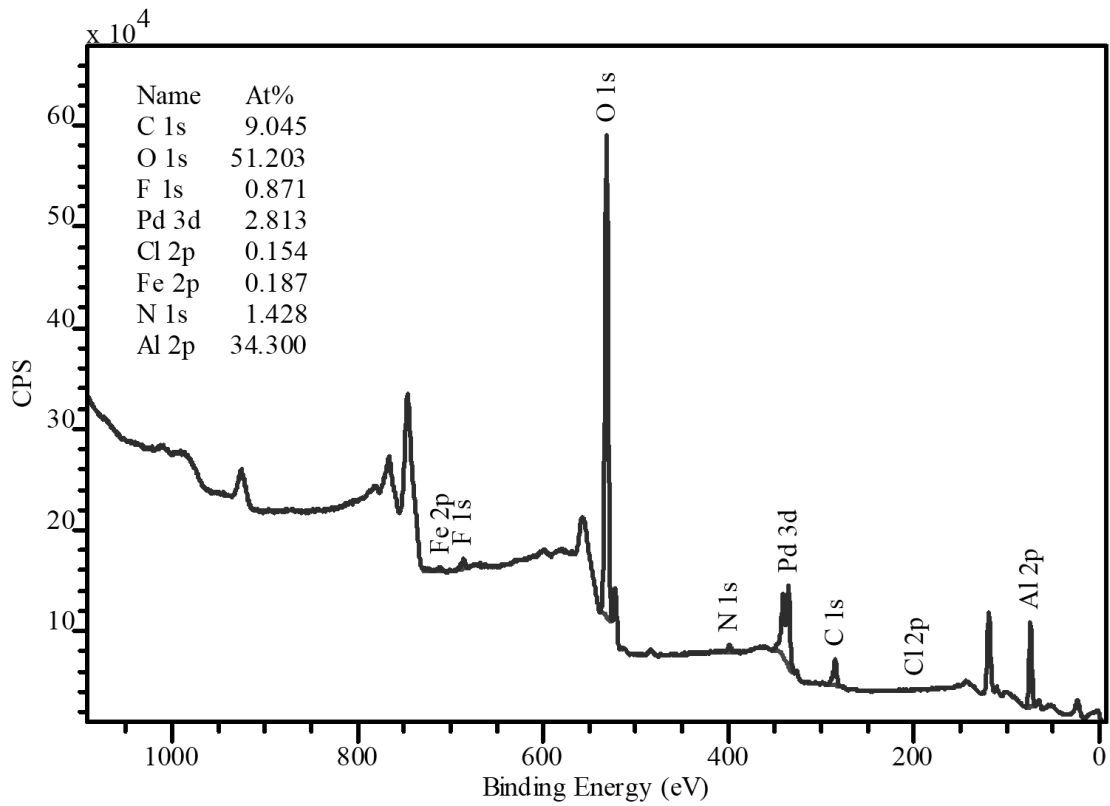


Рисунок 16. Обзорный РФЭ-спектр катализатора 5% Pd/ γ -Al₂O₃ после катализа реакции

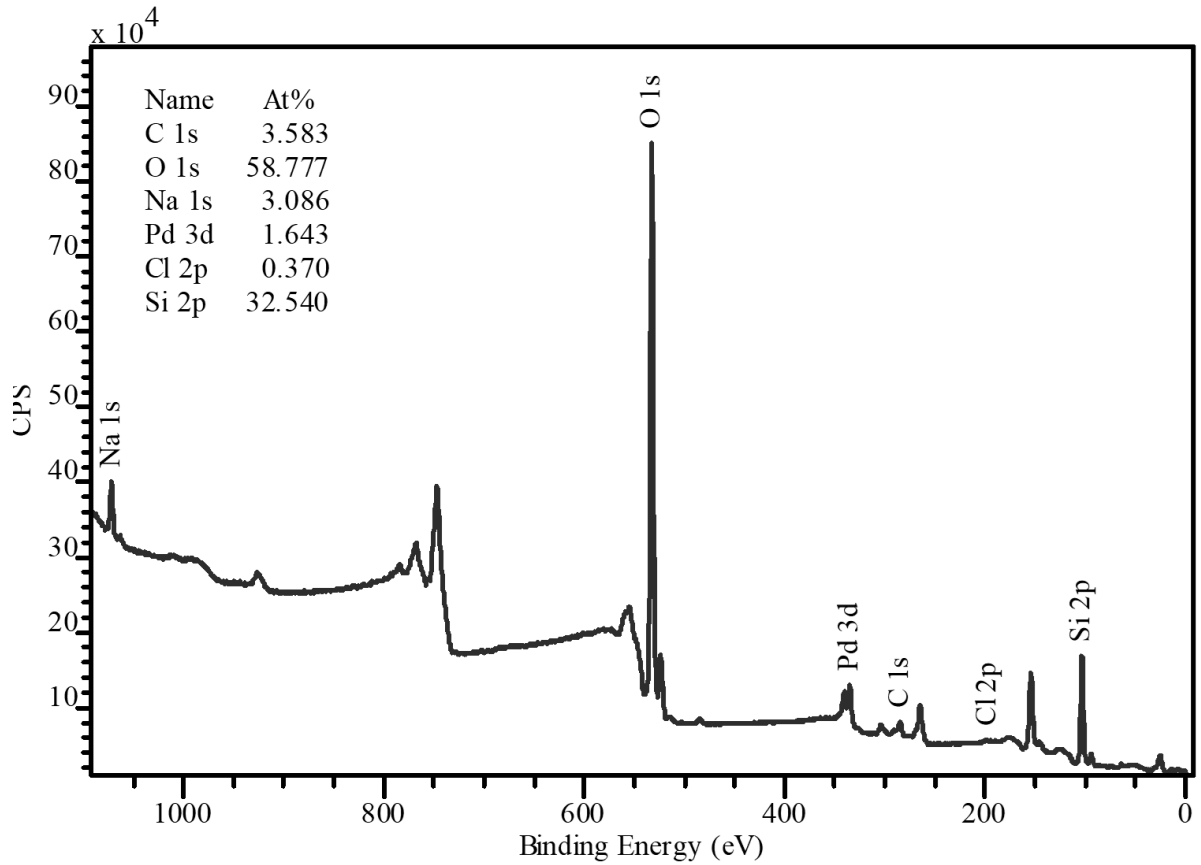


Рисунок 17. Обзорный РФЭ-спектр катализатора 5% Pd/SiO₂ после активации в токе водорода

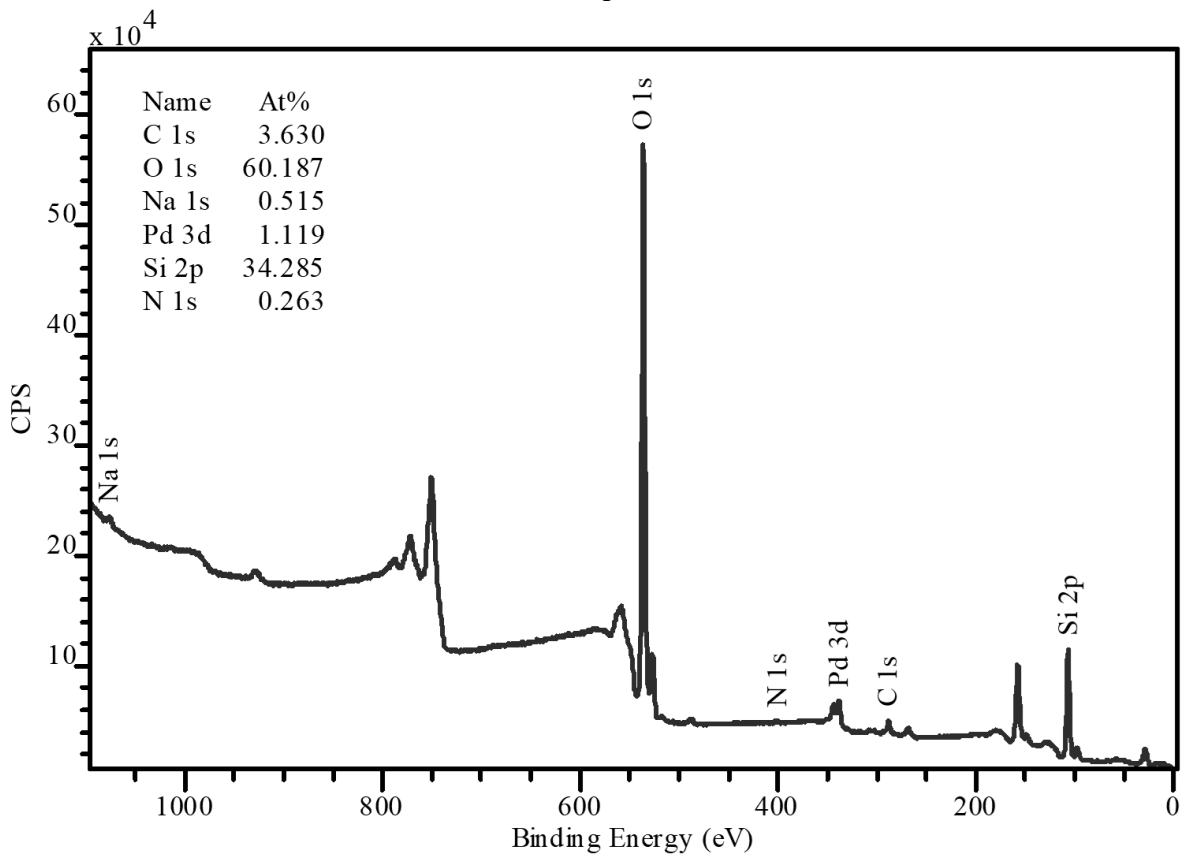


Рисунок 18. Обзорный РФЭ-спектр катализатора 5% Pd/SiO₂ после катализа реакции

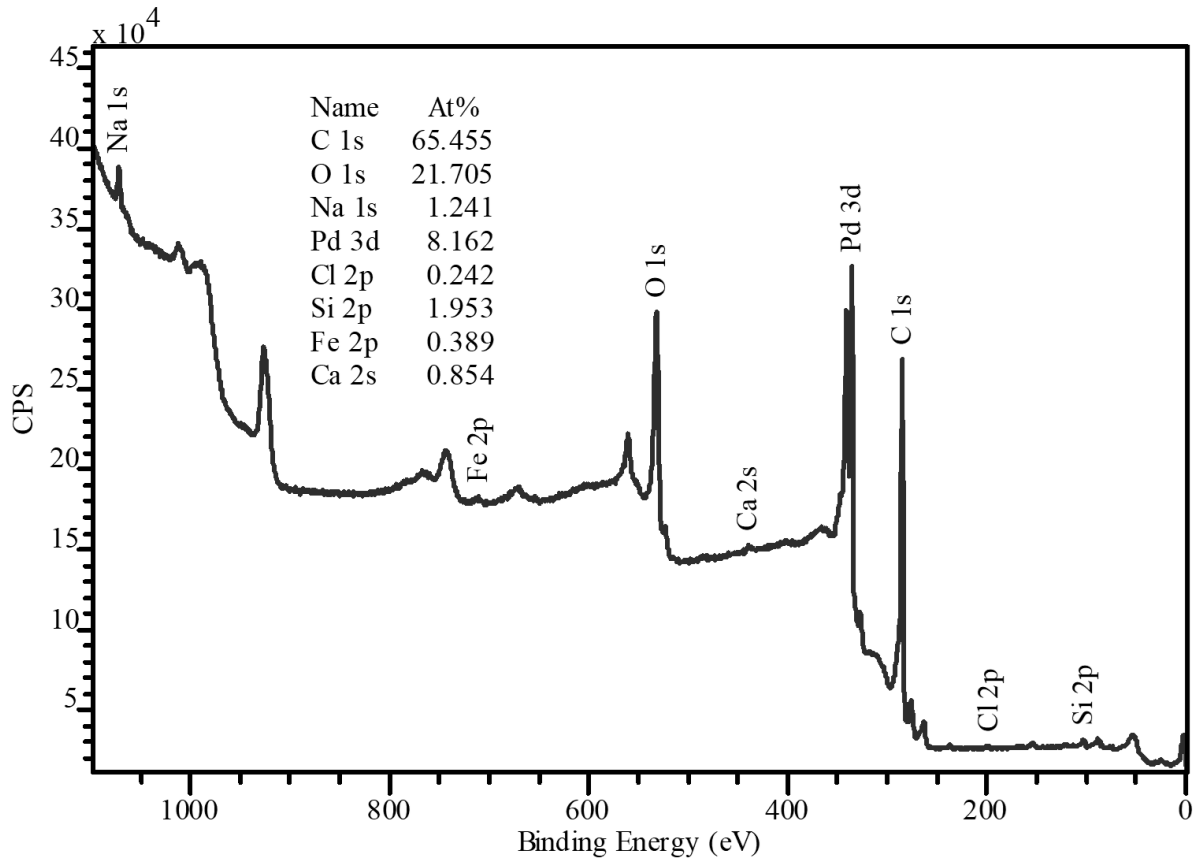


Рисунок 19. Обзорный РФЭ-спектр катализатора 5% Pd/C после активации в токе водорода

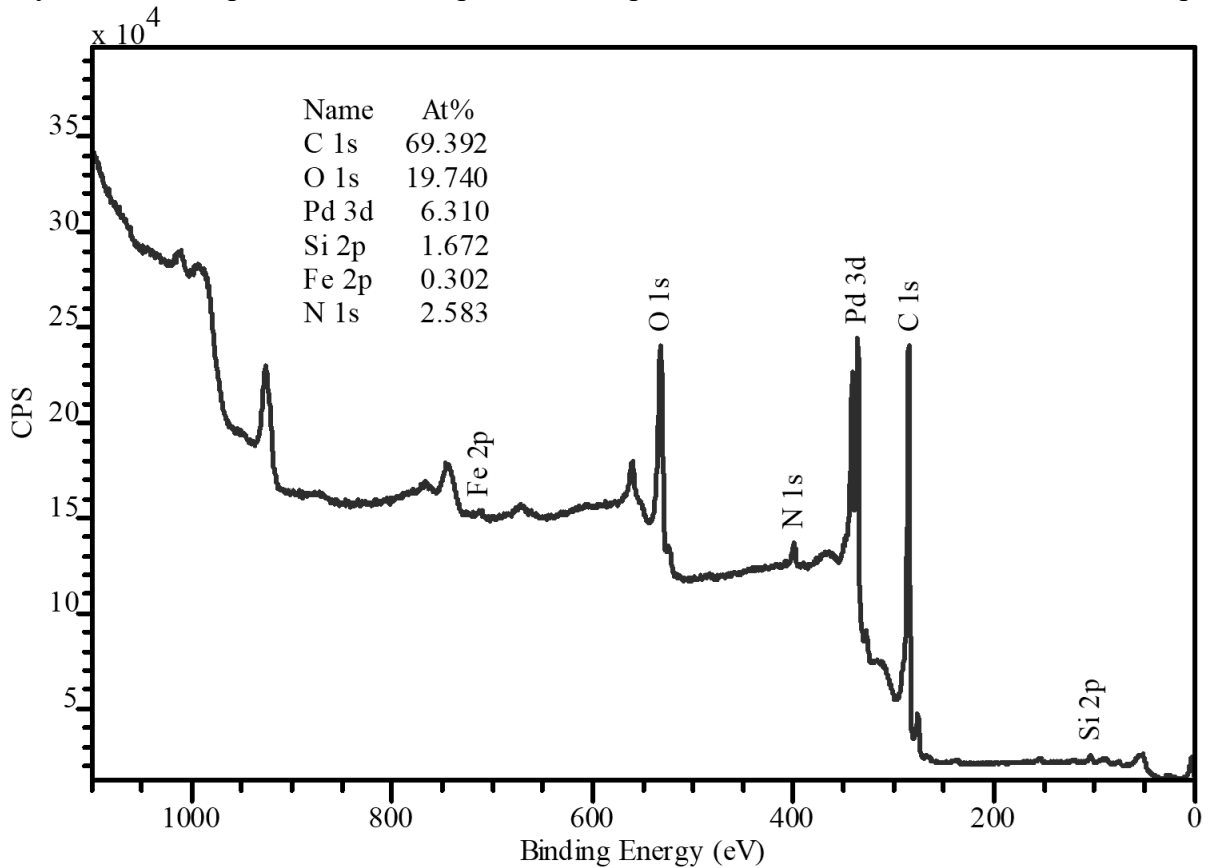


Рисунок 20. Обзорный РФЭ-спектр катализатора 5% Pd/C после катализа

Изотермы адсорбции-десорбции азота палладий-содержащих материалов до и после использования в качестве катализирующего агента

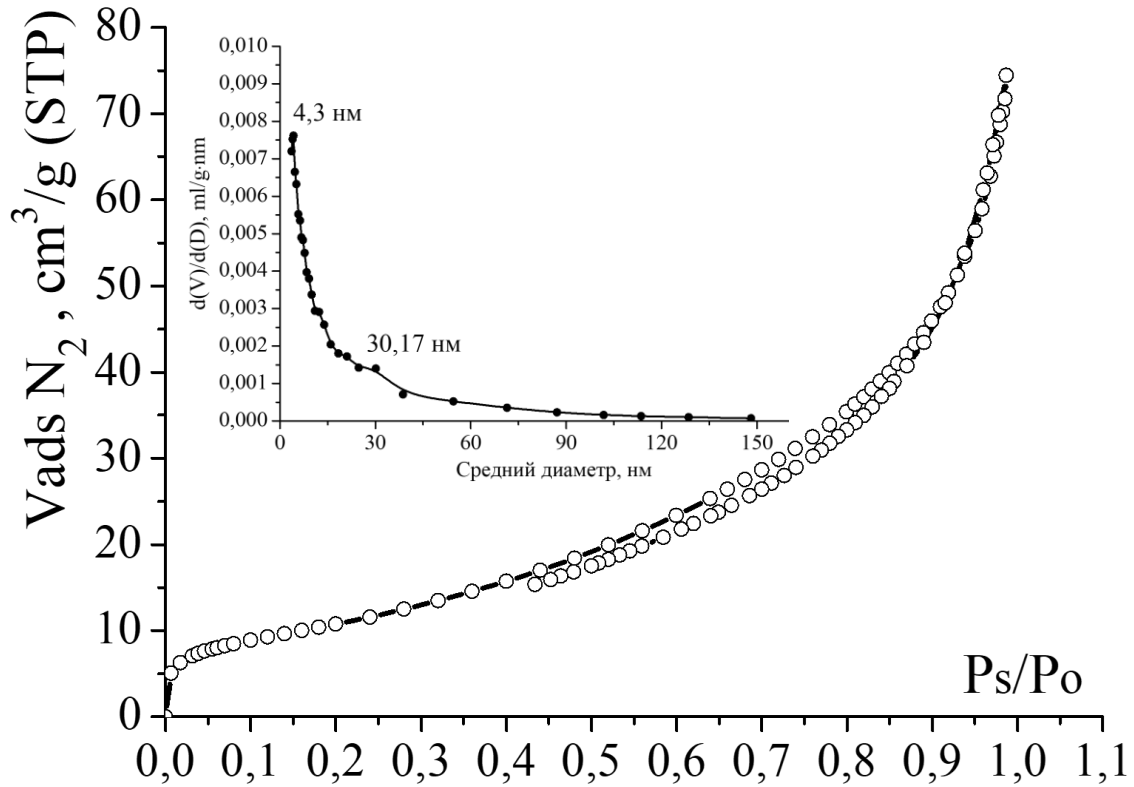


Рисунок 21. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота катализатора 5% Pd/SiO₂ до реакции

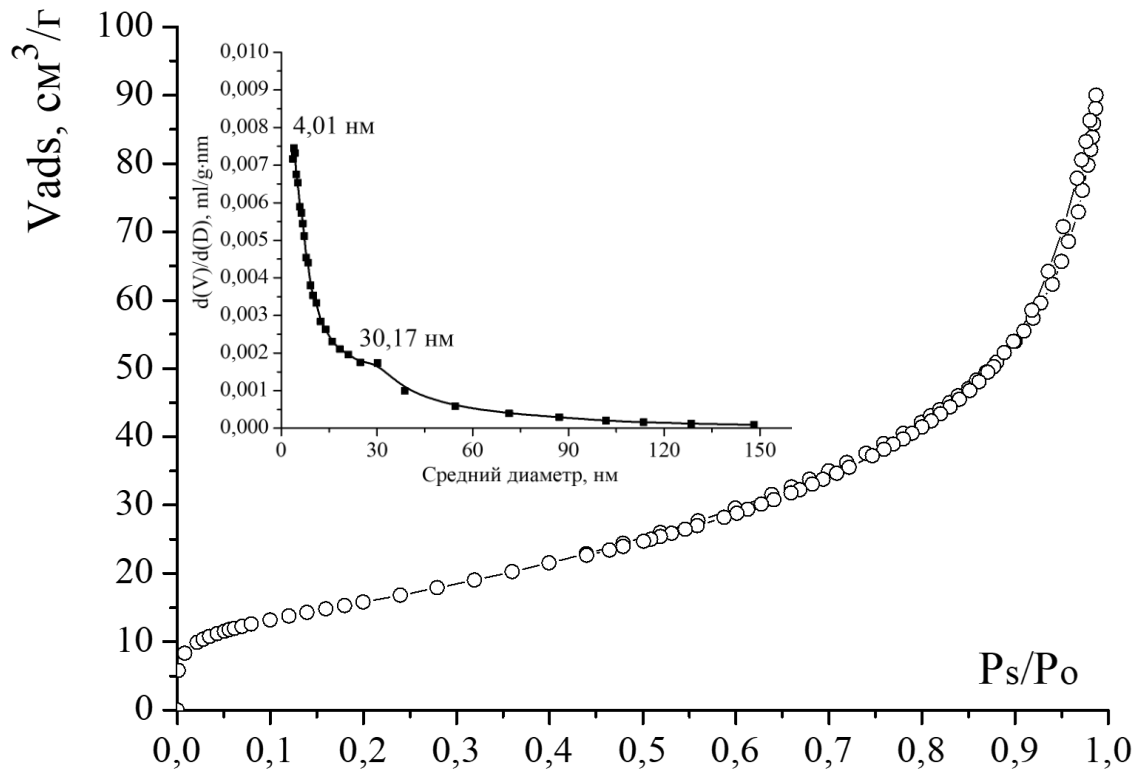


Рисунок 22. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота катализатора 5% Pd/ SiO₂ после реакции

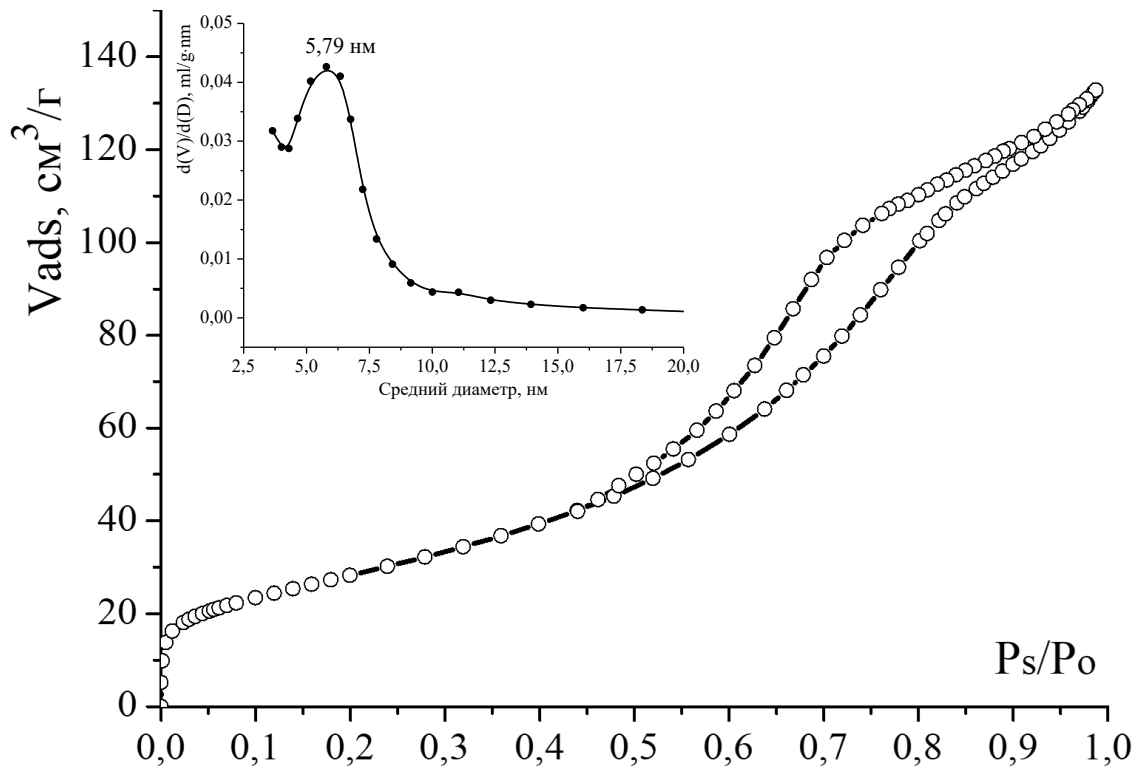


Рисунок 23. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота катализатора 5% Pd/ γ -Al₂O₃ до реакции

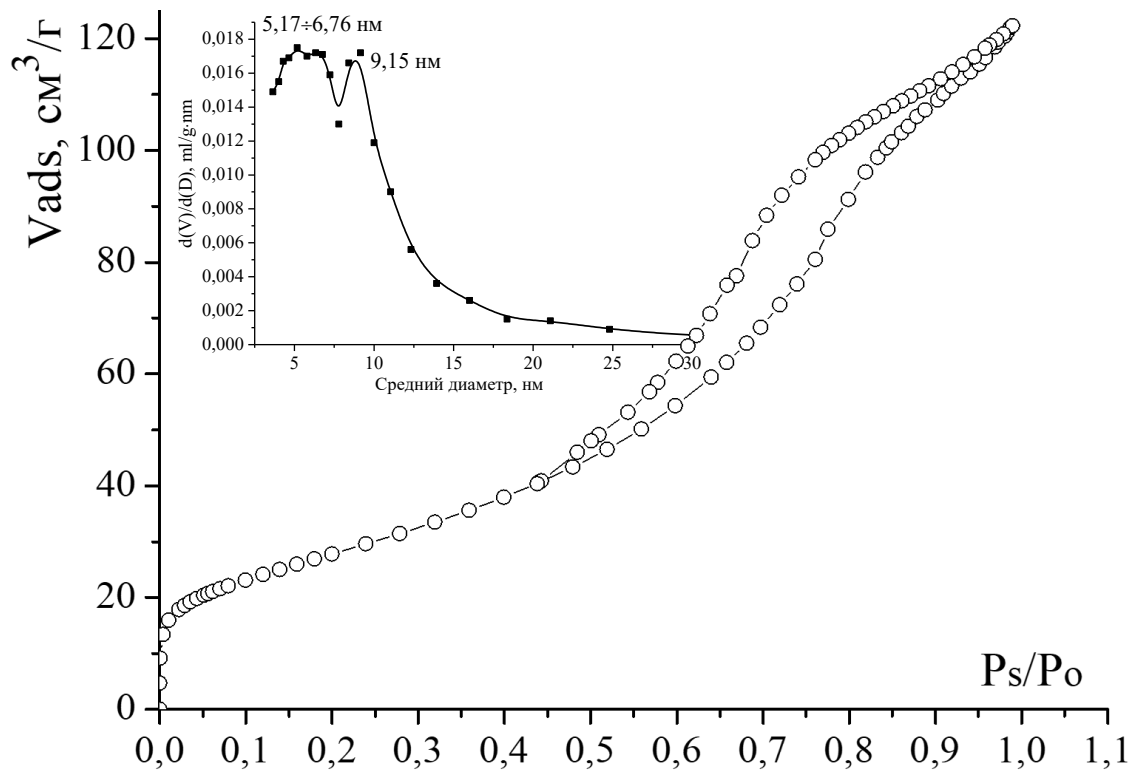


Рисунок 24. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота катализатора 5% Pd/ γ -Al₂O₃ после реакции

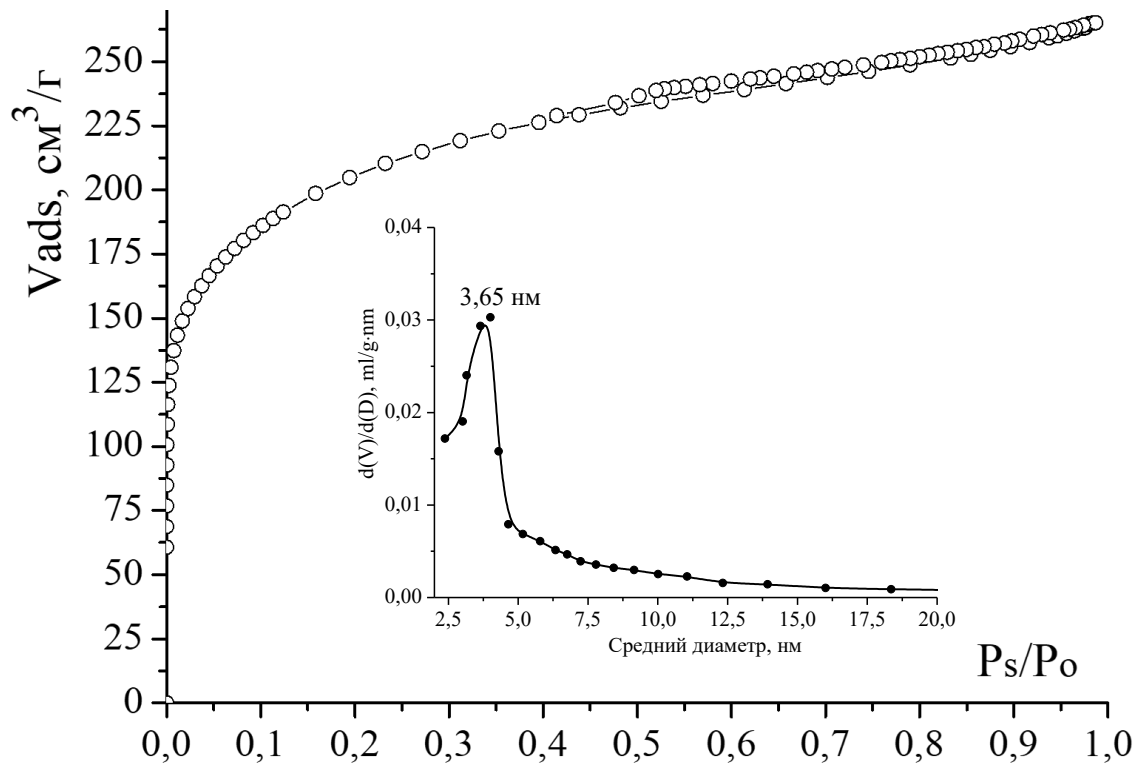


Рисунок 25. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота катализатора 5% Pd/C до реакции

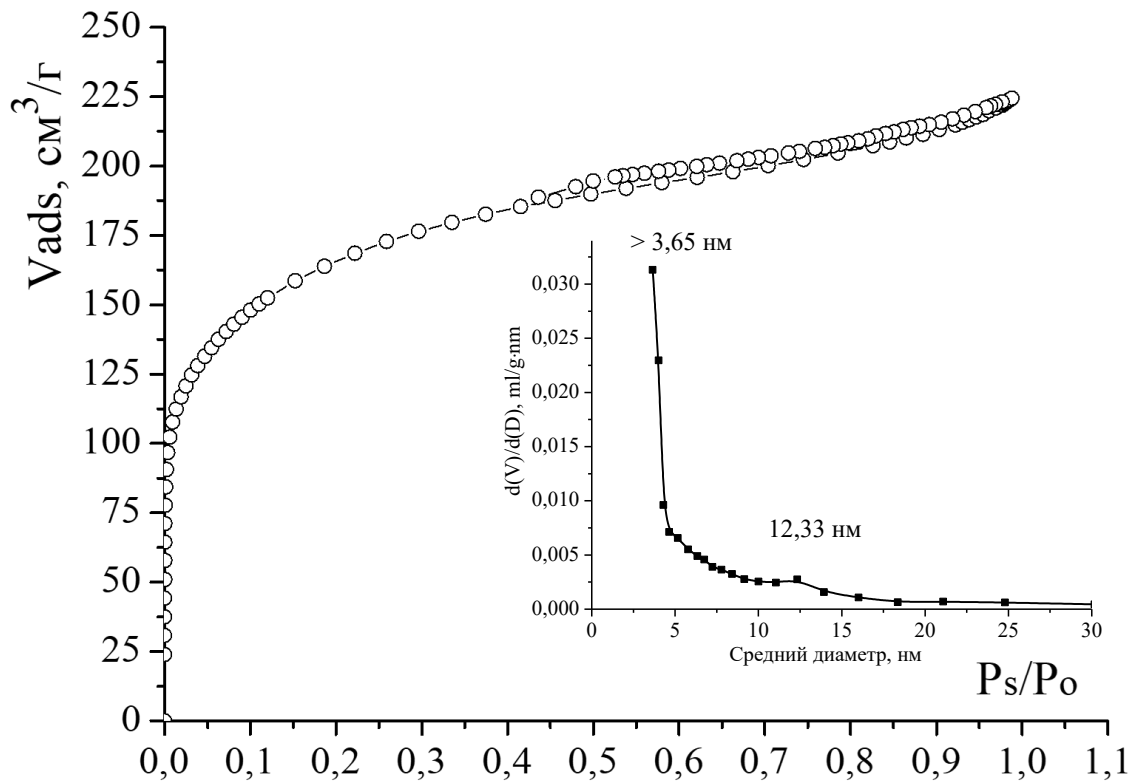
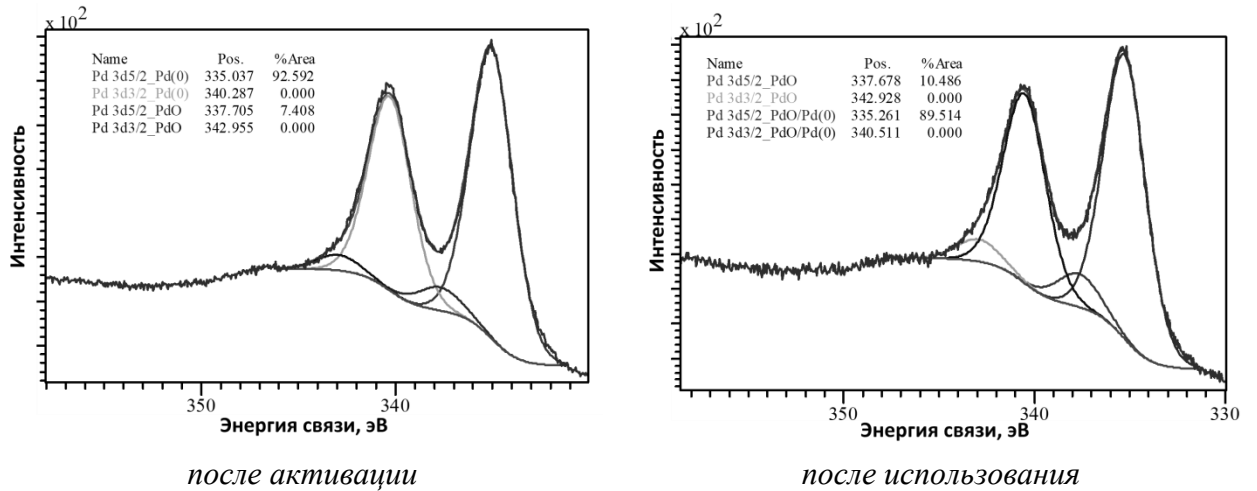


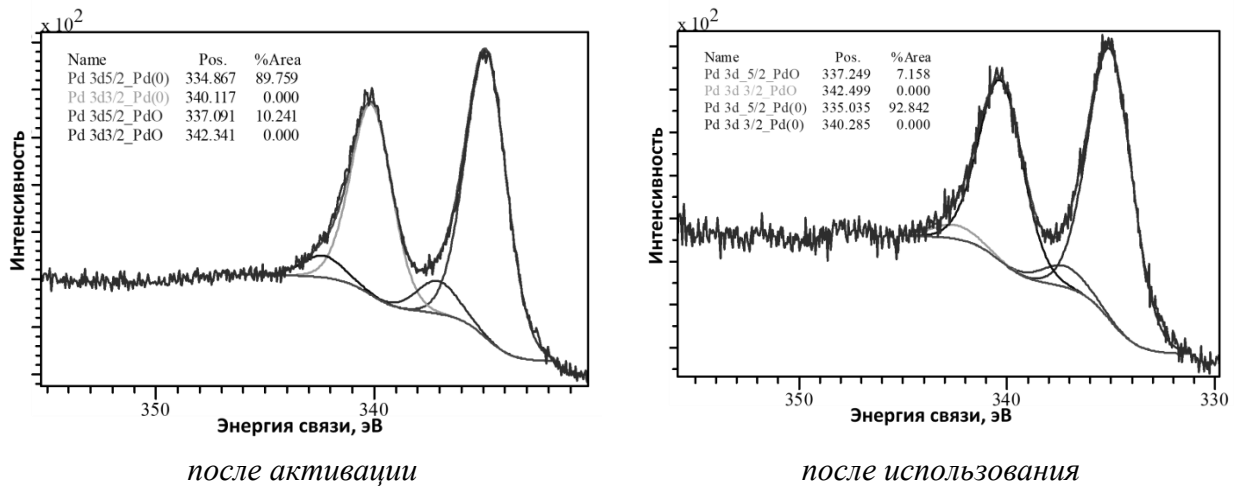
Рисунок 26. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота катализатора 5% Pd/C после реакции

РФЭ-спектры высокого разрешения Pd3d палладий-содержащих материалов до и после использования в качестве катализирующего агента



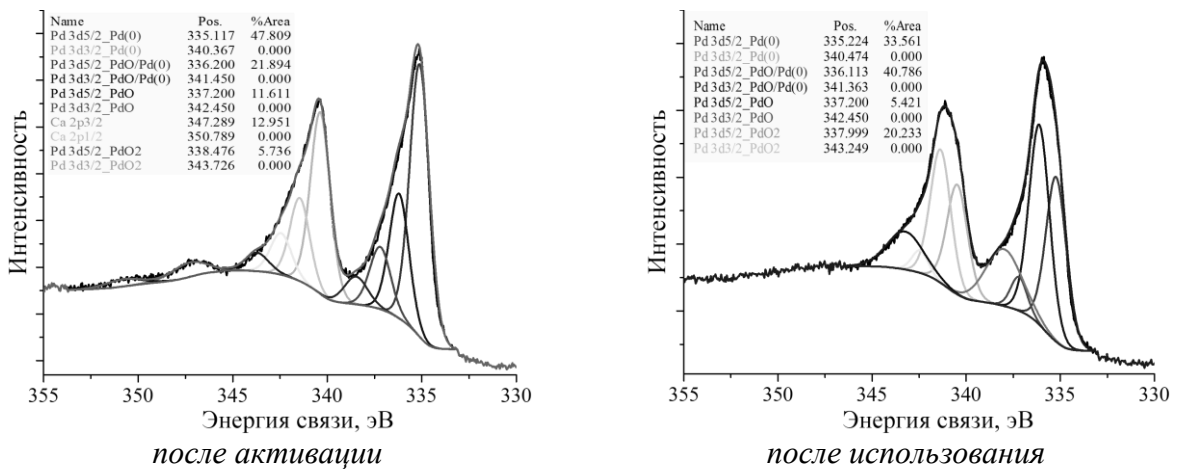
после использования

Рисунок 27. Модельное разложение спектра высокого разрешения подуровня Pd 3d катализатора 5% Pd/γ-Al₂O₃



после использования

Рисунок 28. Модельное разложение спектра высокого разрешения подуровня Pd 3d катализатора 5% Pd/SiO₂



после использования

Рисунок 29. Модельное разложение спектра высокого разрешения подуровня Pd 3d катализатора 5% Pd/СаР-Д

Рентгенограммы палладий-содержащих материалов до и после использования в качестве катализирующего агента

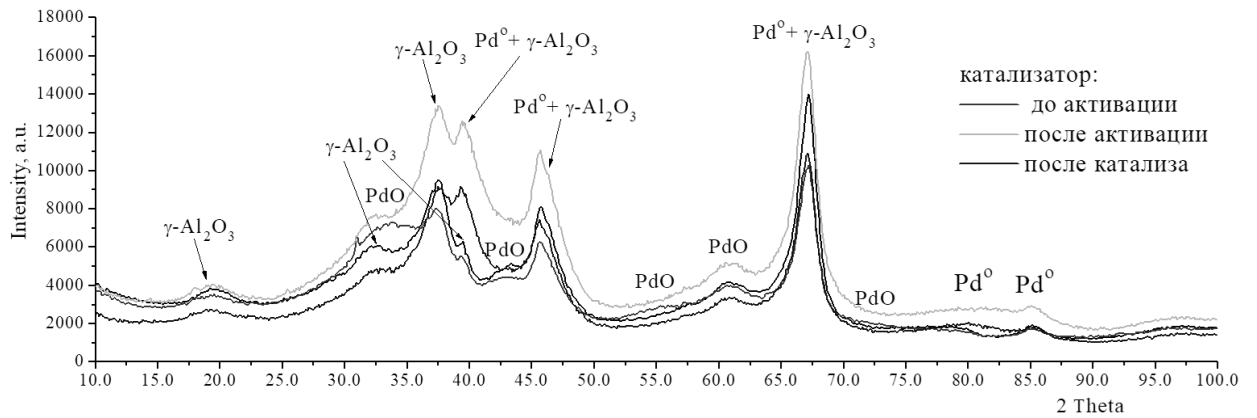


Рисунок 30. Рентгенограммы 5% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

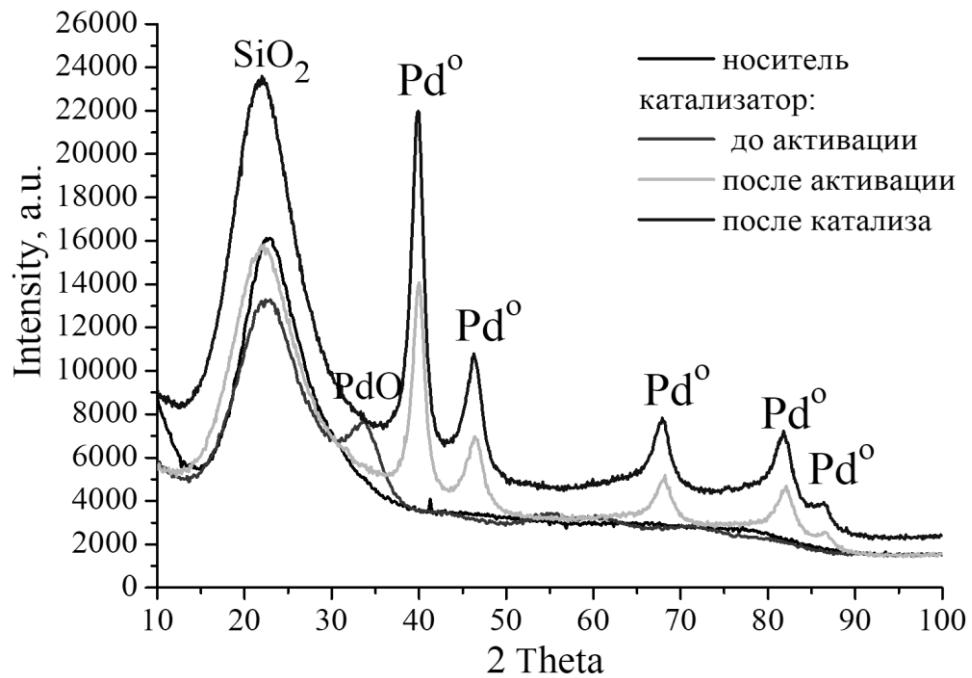


Рисунок 31. Рентгенограммы 5% Pd/SiO₂

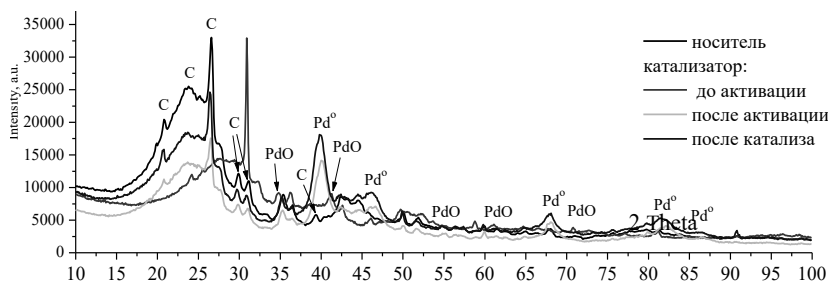


Рисунок 32. Рентгенограммы 5% Pd/C