

Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова

Химический факультет

На правах рукописи

Аксенов Иван Андреевич

**Наноструктурированные катализаторы селективного
гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов**

02.00.13 – нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. Максимов А.Л.

Москва – 2014 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	3
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	4
2.1. Нанесенные палладиевые катализаторы и методы их синтеза	5
2.2. Носители	13
2.3. Использование палладиевых катализаторов для селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов	16
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	32
3.1. Синтез катализаторов с помощью метода лазерной абляции и их исследование	32
<i>3.1.1. Синтез и исследование палладиевых катализаторов</i>	<i>32</i>
<i>3.1.2. Синтез и исследование биметаллических палладий-серебряных катализаторов</i>	<i>51</i>
3.2. Синтез и исследование палладиевых катализаторов на основе мезопористых органических носителей	71
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	82
4.1. Вещества, использованные в работе	82
4.2. Приборы и методы	83
<i>4.2.1. Подготовка и синтез носителей</i>	<i>83</i>
<i>4.2.2. Газо-жидкостная хроматография</i>	<i>85</i>
<i>4.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия</i>	<i>87</i>
<i>4.2.4. Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия</i>	<i>110</i>
<i>4.2.5. Атомно-эмиссионная спектроскопия</i>	<i>121</i>
<i>4.2.6. Определение площади поверхности</i>	<i>121</i>
<i>4.2.7. Синтез катализаторов</i>	<i>121</i>
<i>4.2.8. Расчет каталитической активности (TOF)</i>	<i>124</i>
<i>4.2.9. Твердотельная ЯМР спектроскопия</i>	<i>124</i>
<i>4.2.10. Методика синтеза носителей на основе мезопористых полимеров</i>	<i>124</i>
4.2.10.1 Синтез носителей на основе фенол-формальдегидного прекурсора	124
4.2.10.2 Синтез носителей на основе фенол-мочевино-формальдегидного прекурсора	126
<i>4.2.11. Методика синтеза катализаторов на основе мезопористых полимеров</i>	<i>128</i>
<i>4.2.12. Методика проведения каталитических экспериментов</i>	<i>129</i>
5. ВЫВОДЫ	135
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	137

1. ВВЕДЕНИЕ

Основным промышленным процессом крупнотоннажного производства легких ненасыщенных соединений, таких как этилен, пропилен, бутены, и различных ароматических соединений (бензол, толуол, ксилолы и др.) является пиролиз бензиновых фракций нефти, нефти и сжиженных углеводородных газов, при термических превращениях которых наряду с олефинами в небольших количествах образуются ацетиленовые и диеновые углеводороды. Их выделение зачастую является экономически нецелесообразным. Наличие же их в качестве примесей делает невозможным дальнейшее использование олефинов для процессов полимеризации. Так, ацетиленовые углеводороды отравляют катализаторы полимеризации этилена, поэтому их содержание во фракции этилена, поступающей на полимеризацию, должно быть ниже 1 ppm. Сходная ситуация характерна и для синтеза алкенов и стирола дегидрированием соответствующих насыщенных углеводородов и этилбензола. В связи с этим одной из важнейших задач при подготовке сырья для получения различных полимеров является гидрирование диеновых и ацетиленовых углеводородов без полного гидрирования олефинов, содержащих в своем составе лишь одну двойную связь, до алканов. В промышленности для селективного гидрирования используются катализаторы на основе благородных металлов, прежде всего палладия. Цена таких катализаторов долгое время была высока из-за значительного содержания металла (1-5%). В настоящее время показано, что возможно создание гетерогенных катализаторов селективного гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов с ультранизким содержанием палладия (0,01-0,005 %) и узким распределением частиц металла по размерам.

В работе предложены два подхода к синтезу катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов. Первый подход основан на использовании метода лазерной абляции для синтеза корочковых катализаторов с ультранизким содержанием драгоценного металла. Второй подход основан на использовании в качестве носителя и стабилизатора наночастиц мезопористого полимера, позволяющего контролировать размеры частиц в процессе синтеза.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Производство олефинов является одним из наиболее крупнотоннажных процессов нефтехимической промышленности. Например, этилен, часто называемый «королем нефтехимии», является основой не только для получения различных полимеров, но и промежуточным звеном для производства различных крупнотоннажных продуктов: этанол, акриловая кислота, винилацетат, ацетальдегид, оксид этилена, альфа-олефины, стирол, винилхлорид, пропаналь, этиленгликоль, полиэтилен высокой и низкой плотности. Существует большое количество способов получения этилена, однако коммерчески оправданными способами являются термический крекинг углеводородов, переработка метанола в этилен, дегидратация этанола, а также выделение этилена в качестве побочного продукта в прочих нефтехимических процессах [1]. Пропилен, "наследный принц нефтехимии", является вторым после этилена олефином по объему производства. На основе пропилена получают полипропилен, акриловую кислоту, пропиленгликоль, н-бутанол, ацетон, глицерин, изопропиловый эфир и др. Пропилен в основном производят паровым крекингом, выделением в качестве побочного продукта в ходе крекинга сырой нефти в кипящем слое, пиролизом бензиновых фракций [2]. Стирол также является одним из важнейших мономеров, на базе которого получают полистирол (60% потребления стирола), смолы АБС, бутадиен-стирольные каучуки и латексы, ненасыщенные полиэферы и прочие продукты. Основным методом получения стирола является каталитическое дегидрирование этилбензола, который в свою очередь синтезируют алкилированием бензола этиленом [3].

В процессе получения этилена, пропилена, стирола и других олефинов в качестве побочных продуктов образуются ацетиленовые и диеновые углеводороды. Например, при производстве этилена образуется ацетилен, в производстве пропилена – пропин, аллен, бутенов – бутадиен, бутин и пр., стирола – фенилацетилен. Эти соединения способны отравлять катализаторы при дальнейшей обработке сырья. Например, катализаторы полимеризации олефинов или, как в случае этилена, могут отравлять катализаторы окисления этилена до окиси этилена. Таким образом, на товарные олефины накладываются ограничения по содержанию примесей. Так, согласно ГОСТу 25070-2013, этилен, получаемый при пиролизе углеводородного сырья и предназначенный для применения в производстве полиэтилена, поливинилхлорида, окиси этилена, этилового спирта, этилбензола, уксусного альдегида, должен содержать не более 0,001 % (10 ppm) ацетилена, а объемная доля диеновых углеводородов (пропадиена и бутадиена) должна

составлять не более 0,0005 % (5 ppm). Товарный стирол (ГОСТ 10003-90) имеет жесткие ограничения по содержанию фенилацетилену. Примесь фенилацетилену в количестве до 300 ppm образуется в процессе получения стирола каталитическим дегидрированием этилбензола. Для высшего сорта стирола содержание фенилацетилену составляет не более 0,01 мас. % (100 ppm). В высшем сорте пропилену объемная доля диеновых углеводородов (пропадиену и бутадиену), согласно ГОСТу 25043-87, должна быть не более 0,001% (10 ppm).

В настоящее время ацетиленовые и диеновые углеводороды из фракций, поступающих на дальнейшую полимеризацию, удаляются селективным гидрированием с использованием специальных катализаторов. В связи с чем актуальной задачей является разработка высокоэффективных катализаторов селективного гидрирования, отличающихся стабильностью, высокой селективностью по олефинам, ультрамалым содержанием драгоценного металла и высокой каталитической активностью.

2.1. Нанесенные палладиевые катализаторы и методы их синтеза

В настоящее время в промышленности в качестве катализаторов селективного гидрирования используются различные нанесенные катализаторы, позволяющие увеличить поверхность активного компонента, предотвратить спекание и сэкономить дорогостоящий металл. В качестве активных компонентов нанесенных катализаторов гидрирования кратных углерод-углерод связей в промышленности используются металлы платиновой группы: Pt, Rh, Ru, Pd [4], нанесенные на углерод, оксид алюминия, оксид кремния и другие носители. Кроме металлов платиновой группы используются так же медь, кобальт, никель, нанесенные на различные носители. Однако среди всех металлов платиновой группы именно палладий является наиболее часто используется в катализаторах селективного гидрирования, поскольку демонстрирует 100% селективность при гидрировании ацетиленов и диенов в алкены [5]. Исследователи предполагают, что это связано с различной энергией адсорбции и десорбции алкинов и алкенов на палладию и платине [6]. С DFT-вычислений (на основе теории функционала плотности) было показано, что в ходе гидрирования алкены-интермедиаты образуют π -адсорбцию с поверхностью палладия, тогда как для платины характерно образование ди- σ -адсорбции. За счет более сильного взаимодействия с платиной алкен не десорбируется и гидрируется до алкана. Большое количество исследований свидетельствует, что для палладия наиболее характерна π -адсорбция [7, 8, 9, 10, 11]. Некоторые исследователи демонстрируют, что

селективность палладия по алкену в гидрировании алкинов также связана с более сильной связью металл-водород, чем в других металлах, например Pt и Rh, что препятствует дальнейшему гидрированию полугидрированного интермедиата [12].

На заре нефтехимии катализаторы селективного гидрирования синтезировались с помощью нанесения раствора соединения активного металла на пористый носитель, причем каталитически активные частицы металла после восстановления, как правило, образовывались внутри носителя (рис. 2.1).

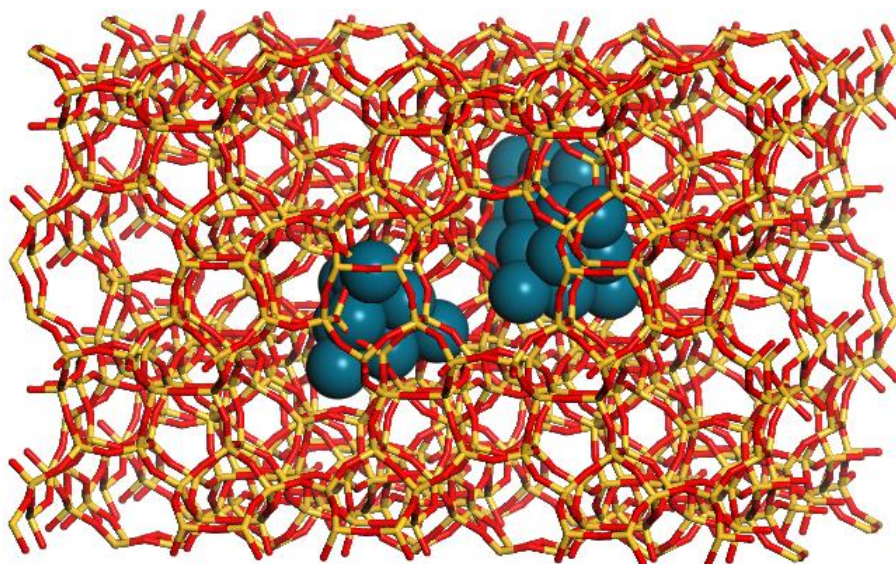


Рис. 2.1. Модель палладиевого катализатора на основе носителя ZSM5 с Pd частицами в порах носителя

В этом случае для реагирующего субстрата существуют диффузионные ограничения, играющие большую роль в селективном гидрировании [13]. Для того, чтобы прореагировать, субстрат должен пройти через поры носителя и адсорбироваться на активных центрах каталитически активного компонента (металла). Поскольку в каталитическом акте диффузия является лимитирующей стадией, то для увеличения скорости реакции необходимо увеличить скорость диффузии. Увеличения скорости диффузии можно добиться, если каталитически активный компонент (металл) будет

находиться на внешней поверхности носителя, а не внутри пор (рис. 2.2). Для этой цели разработаны специальные катализаторы «egg-shell»-типа (корочкового типа), представляющие из себя носитель (таблетки, сферические гранулы из, например, оксида алюминия размеров в несколько миллиметров) с нанесенным на внешнюю поверхность тонким слоем активного компонента (рис. 2.2) [14]. Толщина активного слоя носителя с нанесенным активным компонентом составляет около 50-250 μm [15]. В качестве активного компонента в промышленности часто используется Pd [16] из-за высокой селективности по олефинам при гидрировании ацетиленовых и диеновых углеводородов. Содержание палладия в таких катализаторах колеблется от 0,05 до 0,5 масс. % [17].

Использование egg-shell катализаторов позволяет увеличить скорость массопереноса субстрата до активных центров катализатора [18]. Еще одним достоинством egg-shell катализаторов является увеличение селективности целевому продукту. Например, в случае гидрирования ацетилена на классическом катализаторе, где активный металл находится внутри носителя, из-за диффузионных ограничений этилену труднее уйти из частицы катализатора, что ведет к дальнейшему гидрированию до этана и, как следствие, уменьшению селективности по этилену [17,19]. Зависимость селективности от глубины проникновения активного компонента изучена в работе [20] на примере гидрирования ацетилена на катализаторе Ni/Al₂O₃. В работе показано, что максимальная селективность по этилену достигается при использовании катализатора egg-shell с тонким слоем активного компонента (причем селективность уменьшается в ряду egg shell с тонким слоем активного компонента > egg shell с проникновением катализатора вглубь носителя > катализатор, полученный пропиткой и распределением активного компонента внутри носителя > «egg yolk» -катализатор с активным компонентом внутри носителя и отсутствием катализатора на внешней поверхности). В настоящее время во многих процессах селективного гидрирования [17, 21] используются «egg-shell» катализаторы.

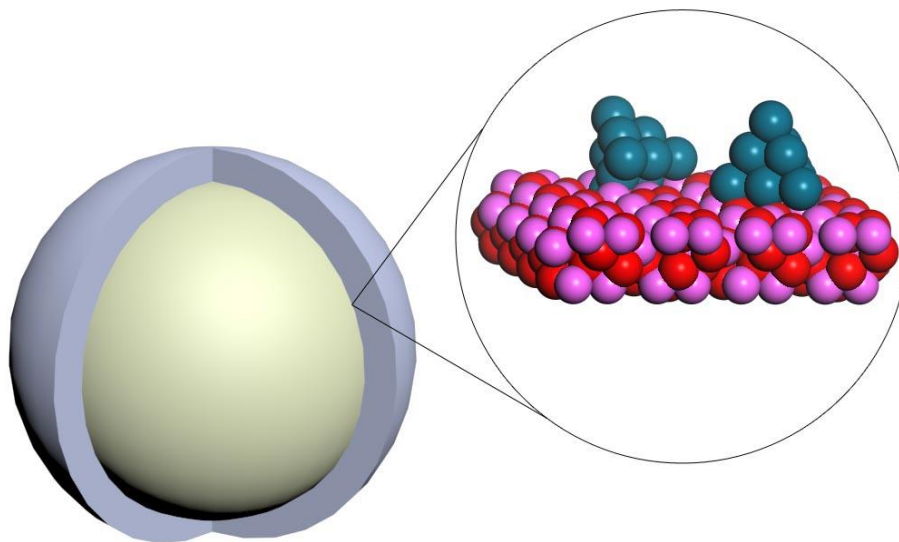


Рис. 2.2. Катализатор типа «Egg-shell».

В работе [22] показано, что использование egg-shell катализатора (Pd, нанесенный на $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) в селективном гидрировании фенилацетилена позволяет увеличить конверсию с 17% (для катализатора, полученного обычной пропиткой с распределением активного компонента внутри носителя) до 57%, а селективность по стиролу с 98,5% до 99%. Причем максимальная селективность 99,3% при конверсии 47% соответствовала 0,2% egg-shell катализатору с (рис. 2.3, а) с распределением палладия преимущественно на поверхности носителя, а минимальная селективность 98,9% при большей конверсии 65% соответствовала 0,4% катализатору, для которого характерно проникновение палладия в глубь носителя (рис. 2.3, с).

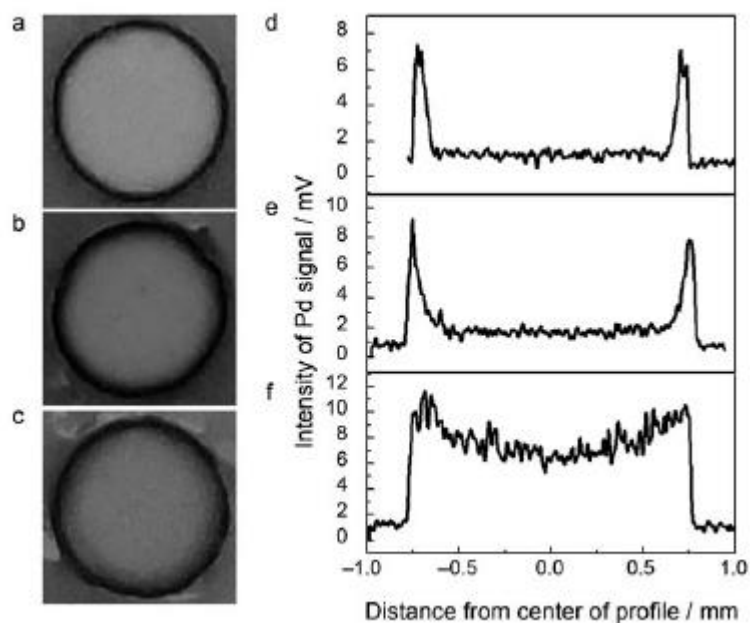


Рис. 2.3. Фотографии корочковых («egg-shell») катализаторов Pd/SiO₂-Al₂O₃ (a, b, c) с соответствующими распределениями металла в грануле носителя (d, e, f).

В работе [23] на примере гидрирования изопрена на egg-shell катализаторах Pd/Al₂O₃ показано, что конверсия и селективность по моноолефинам выше, чем при гидрировании на классическом катализаторе.

Промышленные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов чаще всего представляют собой гранулы носителя из оксида алюминия с нанесенным палладием (LD265 компании Axens; HDMax PA и OleMax 250 (G-83 A) компании Clariant) или нанесенным палладием, промотированным серебром (OleMax 201, 203, 204 и 207 компании Clariant).

Существуют различные методы синтеза нанесенных катализаторов, например, пропитка, соосаждение, фотонанесение [24, 25]. Среди данных методов пропитка соединениями активного компонента готового носителя является одним из основных методов синтеза нанесенных катализаторов как в промышленности, так и в лабораториях. В данном методе носитель с заданными свойствами готовится отдельно. Распределение активного компонента в носителе возможно контролировать. Так, в работе [26] методом пропитки растворами PdCl₂ и Ca(NO₃)₂*4H₂O получали монометаллические Pd/SiO₂ и Ca-Pd/SiO₂ катализаторы типа «egg-shell». В работе [27] палладиевый катализатор, нанесенный на активированные угли, полученные различными способами, получали

пропиткой углей растворами H_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. В работе [28] был получен палладиевый катализатор на основе мезопористого углеродного материала прямым синтезом с использованием тетраэтилортосиликата, сахарозы и соли палладия с последующей карбонизацией и удалением SiO_2 -темплата с помощью HF . В работе [29] нанесенный 5% палладиевый катализатор на углеродный мезопористый носитель, полученный с использованием нежесткого темплата, был синтезирован пропиткой предварительно приготовленного носителя раствором H_2PdCl_4 .

Однако существуют сложности в данном подходе. При пропитке нежелательные компоненты, например, хлорид-ионы, могут адсорбироваться на активных центрах каталитически активного металла [30], уменьшая каталитическую активность. С другой стороны, метод пропитки включает в себя много стадий и необходимость контроля физических и химических свойств раствора, что делает метод трудоемким.

Наиболее привлекательными с точки зрения непосредственного нанесения металла на носитель без использования растворов соединений металлов являются физические методы, например электронно-лучевое [31], магнетронное [32], химическое парофазное осаждение (CVD-процесс) [33], металлопаровой синтез [34] и тд.

Физические методы позволяют напрямую наносить каталитически активный металл на поверхность носителя, позволяют избежать адсорбции нежелательных примесей на катализаторе во время синтеза. В ходе синтеза образуется гораздо меньше отходов по сравнению с классическими методами синтеза катализаторов. Однако с помощью представленных методов сложно контролировать размеры получаемых частиц и создавать катализаторы островкового типа, что является важными факторами в синтезе наиболее эффективных и оптимизированных катализаторов.

В последнее время активно развивается метод импульсной лазерной абляции-осаждения (PLA-PLD) для синтеза катализаторов. В технологических аспектах синтеза наноматериалов метод имеет важные преимущества по сравнению с традиционными методами: высокая степени чистоты, точный контроль концентрации осажденных частиц и более широкий диапазон исходных веществ, поскольку материалы мишеней для лазерной абляции могут как изменяться, так и комбинироваться, а также возможность контроля размеров частиц и возможность создания островковых структур на поверхности носителя.

Суть лазерной абляции заключается в облучении твердых материалов лазерными импульсами высокой энергии, приводящей к удалению вещества с поверхности материала. Получаемые в ходе синтеза различные частицы (кластеры, капли или твердые фрагменты) в дальнейшем осаждаются из полученной плазмы на твердый носитель.

Лазерная абляция с успехом применяется для синтеза тонких пленок [35], лазерной хирургии [36], в методе матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) [37].

В связи с повышенным интересом к методу лазерной абляции из-за возможности прямого получения островковых структур на носителе, проводится большое количество исследований, направленных на разработку метода для получения частиц с заданными узким распределением по размерам и химическому составу. При этом исследуется влияние интенсивности и длительности лазерного импульса, давление и вид фонового газа на состав и параметры получаемых частиц [38].

Метод импульсной лазерной абляции – импульсного лазерного осаждения (PLA-PLD) заключается в осаждении металла из плазмы на выбранный носитель.

Метод состоит из следующих этапов:

1. Взаимодействие лазерного излучения с мишенью – абляция материала мишени и создание плазмы.
2. Перевод материала мишени в газовую фазу.
3. Осаждение вещества на носитель.

По сравнению с прочими методами получения катализаторов (химическими и физическими), метод лазерной абляции обладает следующими преимуществами:

1. Процесс одностадийный. Нет необходимости готовить дорогие прекурсоры активной фазы.
2. Высокая скорость осаждения.
3. Быстрый нагрев и охлаждение осаждаемого материала.
4. Возможность испарения многокомпонентных мишеней (создание полиметаллических катализаторов); с помощью классических методов такая задача трудновыполнима.

5. Строгая дозировка подачи материала-металла; процесс можно очень точно контролировать.
6. Непосредственная связь энергетических параметров излучения с кинетикой роста частиц.
7. Метод лазерной абляции позволяет получить узкое распределение частиц по размерам на поверхности катализатора, которое классическими методами можно получить только с помощью пропитки.
8. Метод позволяет избежать использования ядовитых или дорогих жидких или газообразных растворов соединений металлов для синтеза катализаторов.

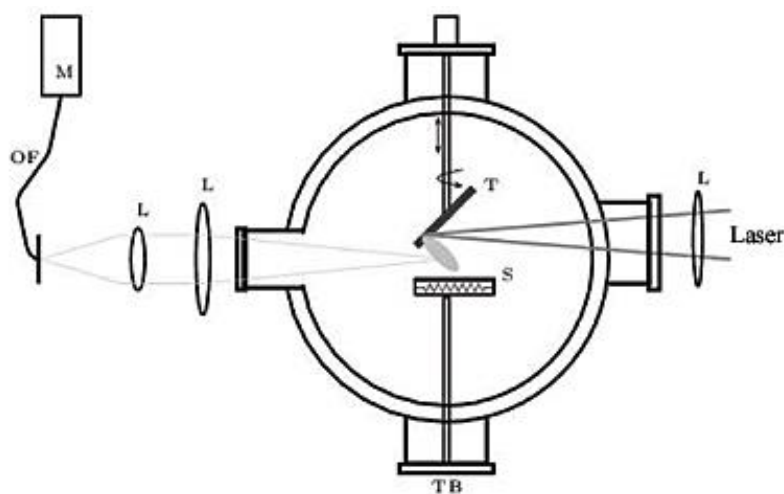


Рис. 2.4. Схема установки лазерной абляции [39]

Типичная установка лазерной абляции (рис. 2.4) состоит из вакуумной камеры, в которой расположен материал-мишень. Мишень облучается лазером выбранной энергии и длиной волны, определяемой используемым лазером; образующаяся плазма содержит атомы, ионы, кластеры и капли металла, которые осаждаются на носителе.

В работе [40] с помощью метода лазерной абляции были синтезированы моно- и мульти-металлические катализаторы: Rh, биметаллические Rh/Pt, триметаллические Rh/Pt/Au с различными размерами частиц с использованием в качестве носителей γ -Al₂O₃, CeO₂, TiO₂, SiO₂, Y-ZrO₂. В ходе синтеза получено узкое распределение частиц на поверхности, причем размер частиц контролировался расстоянием между носителем и облучаемой мишенью. Размер частиц уменьшался (6, 3 и 1 нм) с увеличением расстояния (1.3, 1.6 и 1.9 см соответственно). Катализаторы испытывались в частичном окислении пропилена, максимальная конверсия 13% была достигнута для Rh/TiO₂ в окислении

пропилена до пропиленаоксида и ацетона. В работе показано, что для аналогичного катализатора, но полученного обычной пропиткой, выход составил всего лишь 1%.

В работе [41] с помощью лазерной абляции были получены катализаторы Pt/углеродные нанотрубки (0.50 масс.% Pt), Pt/ γ -Al₂O₃ (0.47 масс.% Pt), Pt/SiO₂ (0.51 масс.% Pt), Pd/углеродные нанотрубки (0.52 масс.% Pd), Pd/ γ -Al₂O₃ (0.50 масс.% Pd), Pd/SiO₂ (0.49 % Pd). Катализаторы были испытаны в жидкофазном гидрировании о-хлорнитробензола до о-хлоранилина, конверсия составила 79.5 – 100% при селективности 89.1-99.6%.

В работе [42] описан синтез нанесенных палладиевых, платиновых и биметаллических палладий-платиновых катализаторов на γ -Al₂O₃. Для Pd/Al₂O₃ содержание Pd составляло 0.05 масс.% (средний размер частиц 4.0 нм), для Pd₆₅Pt₃₅/Al₂O₃ 0.08 масс.% (3.6 нм), Pd₁₇Pt₈₃/Al₂O₃ – 0.07 масс.% (3.4 нм), Pt/Al₂O₃ – 0.06 масс.% (3.4 нм). Полученные катализаторы были испытаны в реакции гидрирования толуола до метилцеклогексана, TOF = 133-492 сек⁻¹*10³.

2.2. Носители

Одной из основных задач носителя нанесенных катализаторов является стабилизация наночастиц активного компонента и предотвращение спекания. Кроме этого носитель должен быть инертен и стабилен в условиях реакции и обладать механической прочностью. С точки зрения наиболее предпочтительной плотности материала, цены и термической стабильности одним из наиболее используемым в промышленности носителем является γ -оксид алюминия [43]. Другими носителями, часто используемыми в промышленности, являются оксид кремния, активированный уголь и цеолиты. Однако оксиды алюминия и кремния в силу химической природы негодны в качестве носителей при низких или высоких уровнях кислотности среды, в которой проходит химическая реакция. Углеродсодержащие носители инертны во многих средах и способны работать при любом уровне кислотности. Преимущество углеродсодержащих носителей заключается в легкости регенерации драгоценного металла после сжигания катализатора [44]. Поэтому использование углеродных носителей экономически перспективно. Эта технология также очень эффективна с точки зрения экологии: нет необходимости утилизировать большое количество отходов. Среди всех видов углеродных носителей наиболее часто используемый вид носителя – активированный уголь, обладающей большой площадью поверхности – 800-1500 м². Так, катализаторы, синтезированные с

использованием углеродных носителей, применяются в стереоселективном гидрировании ароматических соединений (Rh/C), гидрировании нитосоединений при производстве резины, красок и лекарств [45], гидрировании жиров [46] и жирных кислот (Pd/C), гидрировании динитротолуола для получения диаминотолуола при синтезе полиуретана [47] (Pd/C). Одна из последних работ демонстрирует влияние углеродного носителя на селективность по этилену в гидрировании ацетилена [48]. Авторы продемонстрировали, что среди катализаторов Pd/Al₂O₃, Pd/MgO, Pd/C, синтезированных при помощи одного и того же источника палладия и метода синтеза, в гидрировании ацетилена самым селективным является палладий, нанесенный на углерод. Авторы объясняют увеличение селективности за счет модификации углеродом электронных свойств палладия.

Несмотря на достоинства активированного угля, такой носитель содержит поры разных размеров. Поскольку в промышленности наиболее востребованный метод синтеза катализаторов – пропитка, то существует большая вероятность образования наночастиц металла внутри слишком маленьких пор, в дальнейшем недоступных для субстрата. В последнее время перспективным является синтез мезопористых углеродных носителей (размер пор от 2 до 50 нм), содержащих упорядоченные поры с узким распределением пор по размеру [49]. Подобные материалы также открывают возможность синтеза катализаторов с субстратной селективностью. Существует несколько подходов к синтезу мезопористых углеродных материалов, основанных на использовании жестких и нежестких темплатов. Жесткий темплат может быть образован оксидами, полимерами или металлами. Прекурсор синтезируемого материала проникает между частицами или в поры темплата, где в дальнейшем жесткий темплат удаляется за счет химического травления или термического разложения. Так, в работе [50] для синтеза мезопористого углеродного материала использовался жесткий темплат - молекулярные сита на основе MCM-48. В качестве источника углерода использовалась сахароза, которой пропитывался носитель, после чего проходила карбонизация при температуре 800-1100 °С в инертной атмосфере, после чего жесткий темплат удалялся растворением в водном растворе NaOH.

В качестве нежесткого темплата могут быть использованы супрамолекулярные агрегаты, например блок-сополимеры. Синтез с использованием нежесткого темплата представляет из себя процесс самосборки, в связи с чем возможно избежать проблем с диффузией в отличие от использования жесткого темплата. При этом структуру получаемого материала легче контролировать за счет изменения условий синтеза материала. В работе [51] предложен метод синтеза мезопористых полимеров с помощью

метода самостоятельной сборки, индуцированного испарением растворителя (solvent evaporation induced self-assembly method, EISA), с использованием амфифильного триблоксополимера (PEO-PPO-PEO) в качестве темплата и растворимого низкомолекулярного полимера фенола и формальдегида (резола, $M_w = 500-5000$) с дальнейшей термополимеризацией. Например, в работе [49] мезопористый углеродный материал был синтезирован с использованием в качестве нежесткого темплата сополимер PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆ (Pluronic F127). В работе в качестве источника углерода использовался полимер, полученный полимеризацией резорцина, флороглуцина и формальдегида на темплате. Темплат удалялся карбонизацией в атмосфере азота при температуре от 200 до 800 °С. А в работе [52] был получен азотсодержащий мезопористый полимер с использованием в качестве темплата Pluronic F127 и мочевино-фенолформальдегидной смолы в качестве источника углерода. После термополимеризации темплат удалялся кальцинацией в атмосфере азота при 380 °С.

В работе [53] для селективного гидрирования фенола до циклогексанона использовался палладиевый катализатор, представляющий из себя палладий, нанесенный на азотсодержащий мезопористый углеродный носитель. Катализатор демонстрировал 99% селективность по циклогексанону при конверсии 99%. Носитель был приготовлен с помощью самоконденсации цианамиды, индуцируемой нагреванием, с использованием в качестве жесткого темплата коллоидного раствора SiO₂. Модификация носителя азотом позволяет создать на поверхности подложки азотсодержащие группы, с которыми за счет водородных связей O-H...N фенол связывается с носителем, причем не параллельно носителю. При этом ароматическое кольцо частично гидрируется до енола с дальнейшей изомеризацией продукта в циклогексанон. Поскольку Pd/C менее активен по сравнению с полученным в работе катализатором, одним из объяснений увеличения каталитической активности является дополнительная электронная активация наночастицы палладия (рис. 2.5).

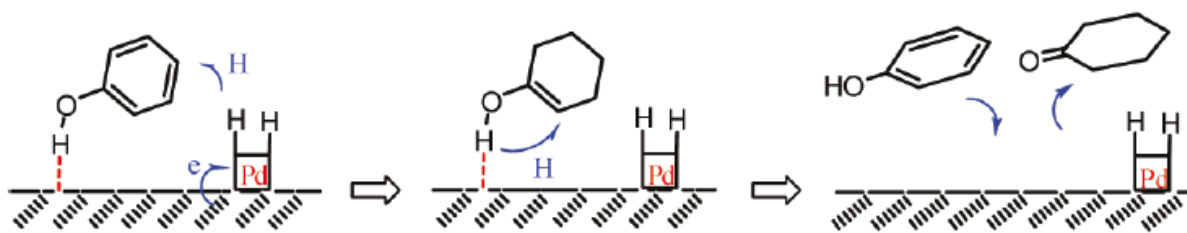


Рис. 2.5. Возможный механизм гидрирования фенола с использованием палладия, нанесенного на азотосодержащий мезопористый углеродный носитель.

Согласно работе [54], введение азота в мезопористый углеродный носитель позволяет гораздо лучше (по сравнению с мезопористым углеродным носителем без азота) стабилизировать наночастицы палладия, а также способствует синтезу более маленьких частиц (средний размер частиц для азотосодержащих катализаторов составлял 1.2-3.2 нм, а для катализатора без азота – 4.4 нм с более широким распределением частиц по размеру). Согласно авторам, для катализатора без азота была свойственна дальнейшая агрегация палладиевых частиц. В общем случае, синтез мезопористых углеродных материалов состоит из следующих стадий:

1. Формирование супрамолекулярного упорядоченного расположения молекул.
2. Ориентирование прекурсора вокруг темплата.
4. Сшивание.
5. Удаление темплата.
6. Карбонизация.

2.3. Использование палладиевых катализаторов для селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов

В литературе описано большое количество различных катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов. Наиболее часто используются различные нанесенные катализаторы на основе таких носителей, как Al_2O_3 , SiO_2 , активированный уголь. Например, в работе [55] катализатор 0.03% Pd/ α - Al_2O_3 с

размерами частиц от 1 до 6 нм использовался для селективного гидрирования ацетилена до этилена в проточном реакторе с конверсией, близкой к количественной.

Перспективным с точки зрения стабилизации и контроля размеров частиц, а также создания субстратной селективности является стабилизация наночастиц палладия органическими макромолекулами, например дендримерами (рис. 2.6). В работе [56] палладиевый катализатор на основе дендримеров использовался для селективного гидрирования 1,3-циклогексадиена, продемонстрировав селективность более 90% по алкенам. Причем согласно авторам, каталитическая активность при гидрировании субстратов различных размеров уменьшалась с увеличением размерам реагирующей молекулы. Например, для стирола $\text{TOF}=503 \text{ мин}^{-1}$, а для 1,4-дифенилабутадиена-1,3 $\text{TOF}=0 \text{ мин}^{-1}$.

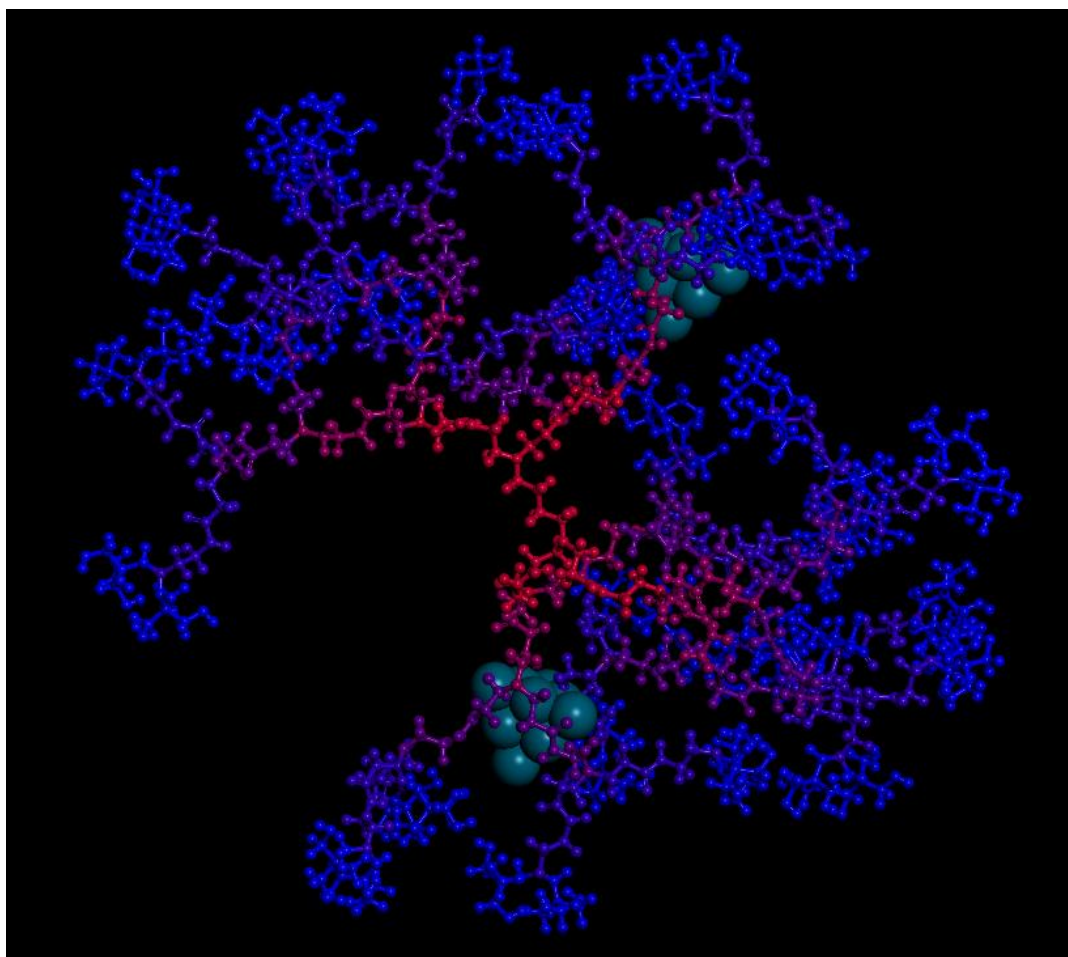


Рис. 2.6. Модель дендримера с инкапсулированными наночастицами палладия.

Активно развиваются гибридные системы, сочетающие в себе компонент гетерогенного катализатора – носитель из оксида алюминия или оксида кремния с привитой фазой, например привитый дендример или полиэлектролит. В работе [57] в качестве перспективного катализатора селективного гидрирования предлагается использовать систему из палладиевых наночастиц, инкапсулированных в полимеры из полиэтиленамина/полиакриловой кислоты, нанесенные на оксид алюминия с размерами частиц палладия 1-3 нм (рис. 2.7). Подобная система позволяет совместить достоинства как гетерогенного катализатора (стабильность), так и гомогенного катализатора (высокая каталитическая активность). Структура полимера позволяет обеспечить субстратную селективность. Так, в гидрировании ненасыщенных спиртов введение дополнительных заместителей снижало каталитическую активность.

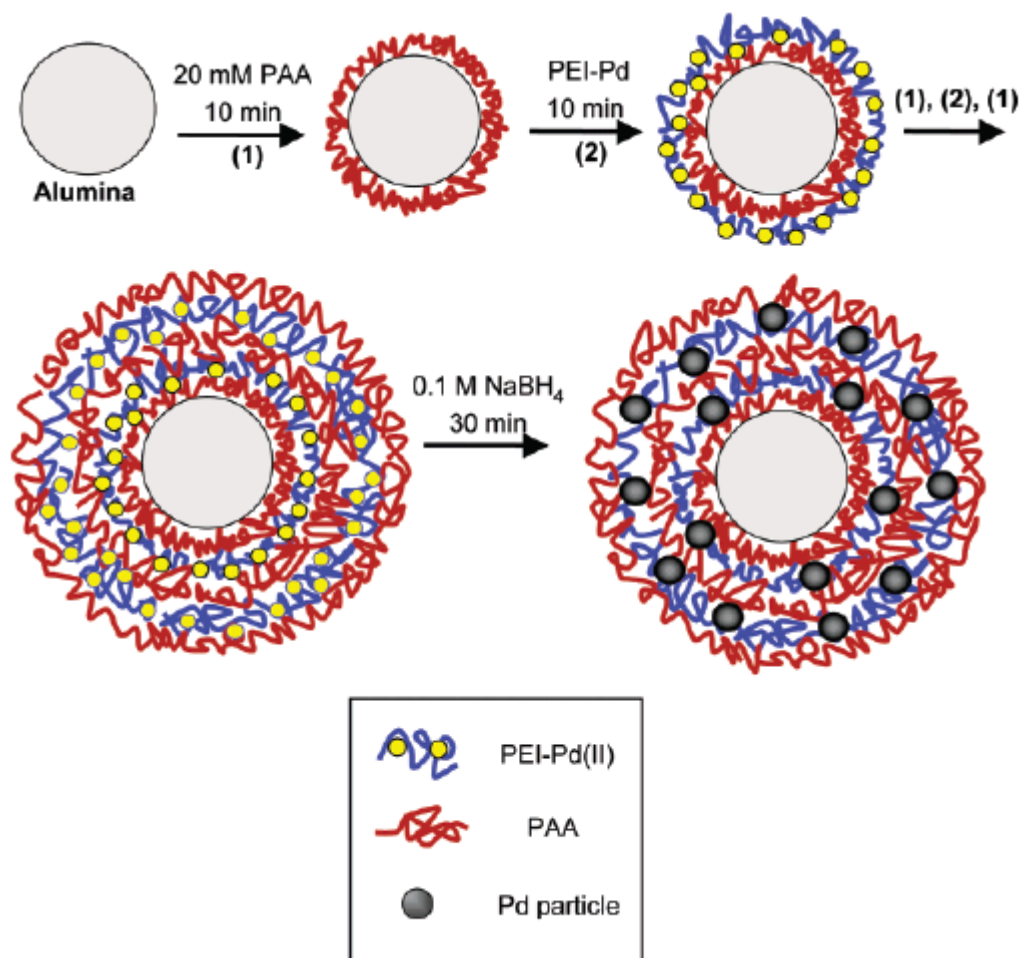


Рис. 2.7. Схема получения гибридных катализаторов с наночастицами палладия, инкапсулированными в органический полимер, нанесенный на оксид алюминия [57].

Селективное гидрирование ацетилена является одним из наиболее изученных процессов в связи с большой важностью в современной нефтехимии. Гидрирование ацетилена протекает согласно схеме (рис. 2.8). Высокоэлектроотрицательные алкины связываются с поверхностью металла за счет перехода электронов d-орбитали металла на свободную π^* -разрыхляющую орбиталь алкина, из-за чего энергия адсорбции алкина на поверхности металла выше, чем алкена. При этом гидрирование может проходить селективно до этилена или с образованием этана в качестве конечного продукта гидрирования. Однако на поверхности каталитически активного металла также идет образование олигомеров (углеродных отложений), что ведет к закоксовыванию катализаторов. Согласно проведенным исследованиям, выделены несколько молекул-интермедиатов, участвующих в гидрировании молекулы ацетилена [58] (рис. 2.9).

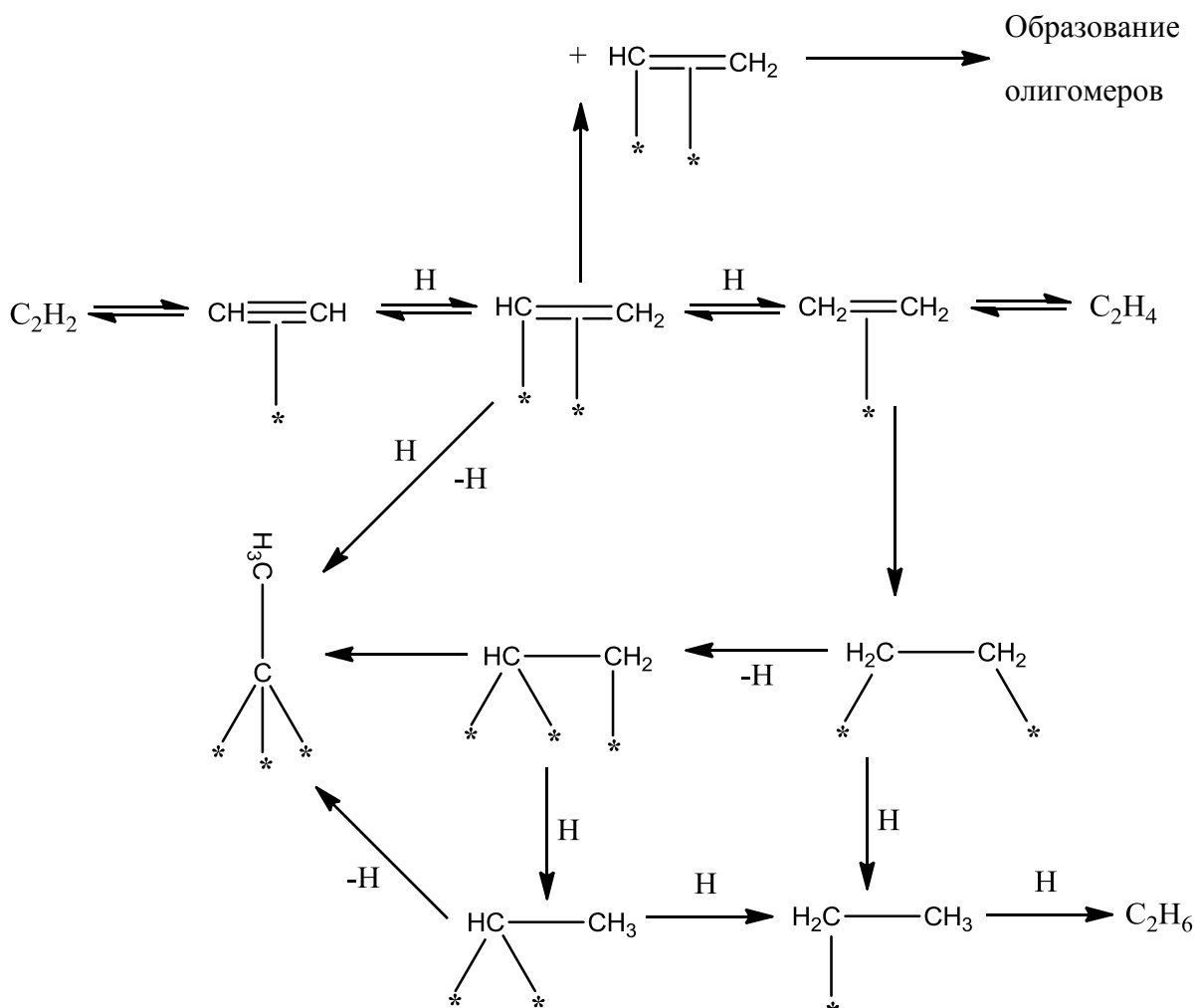


Рис. 2.8. Схема гидрирования тройной связи на примере гидрирования молекулы ацетилена

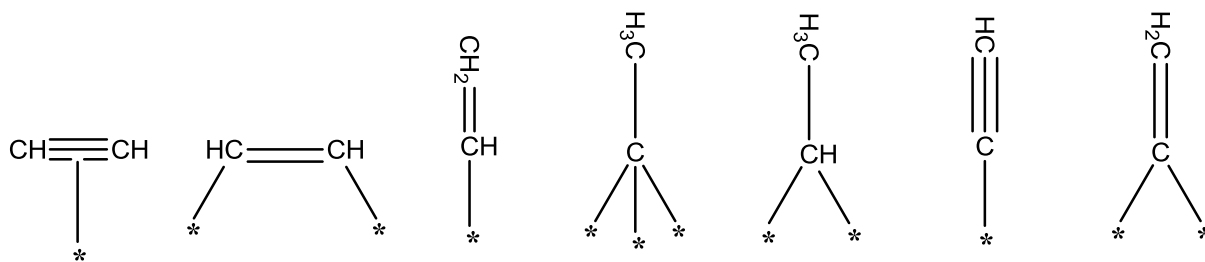


Рис. 2.9. Предполагаемые молекулы-интермедиаты, участвующие в гидрировании молекулы ацетилена (адсорбированная молекула ацетилена, ди- σ -адсорбированная молекула ацетилена, виниловый интермедиат, этилидин, этилиден,

Согласно литературным данным, адсорбированный ацетилен переходит в ди- σ -адсорбированную плоскоориентированную молекулу ацетилена. Далее происходит трансформация адсорбированной молекулы ацетилена в виниловый интермедиат, который является промежуточным продуктом при образовании этилена (рис. 2.8). Интермедиаты этилидин и этилиден, согласно предложенному механизму, далее гидрируются до этана. Предполагается, что диссоциативно адсорбированные ацетилен и винилиден участвуют в образовании олигомеров и бензола [59].

Селективное гидрирование 1,3-бутадиена может проходить с образованием бутена-1 и цис-/транс-бутена-2 [60]. При этом на палладиевом катализаторе преимущественно образуется бутен-1 и транс-бутен-2 [61]. Гидрирование проходит через образование метил- π -аллильных частиц [62]. Гидрирование изопрена также проходит через стадию образования π -аллильных частиц и последующего присоединения водорода до образования алкенов [63, 64].

Во многих случаях селективного гидрирования наблюдается зависимость между геометрией поверхности и электронной структурой активной фазы катализатора и геометрией и электронной структурой реагирующего субстрата. В результате полученных данных реакцию селективного гидрирования можно отнести к структурно-чувствительной реакции, где каталитическая активность и селективность изменяются в зависимости от геометрических и электронных свойств частиц активной фазы катализатора.

Советский ученый А.А. Баландин предложил мультиплетную теорию катализа, основанную на принципе геометрического и энергетического соответствия [65]. Согласно теории катализатор должен подходить для реакции геометрически и энергетически. Согласно идеям Н.И. Кобозева для протекания реакции важно наличие «активных ансамблей» - поверхностных групп атомов. В дальнейшем был сделан вывод, что на подобных группах атомов осуществляется плоская π -адсорбция или ди- σ -адсорбция ацетиленовых углеводородов, которые являются предшественниками для образования алкенов [58]. Была предложена модель, согласно которой каталитическая активность катализатора есть функция от вероятности нахождения N свободных и соседних атомов на поверхности, где адсорбируются субстраты. Откуда следует, что чем больше размер частиц металла, тем больше доступных атомов для адсорбции субстрата, тем, соответственно, больше каталитическая активность частицы [66- 68].

Наночастицы переходных металлов (в т.ч. палладия) имеют кубическую гранецентрированную структуру решетки и образуют нанокластеры в форме кубооктаэдра, содержащего низкокоординированные (атомы поверхности (100), углы и ребра) и высококоординированные поверхностные сайты (атомы поверхности (111)) [69, 70], рис. 2.10.

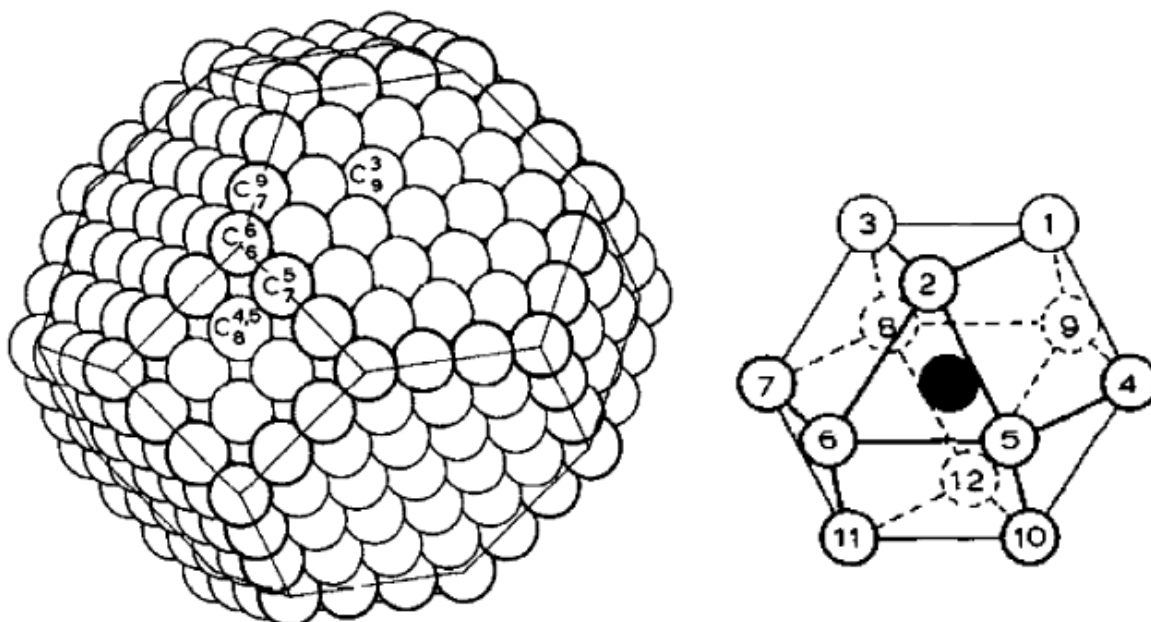


Рис. 2.10. а) Модель наночастицы переходного металла (кубооктаэдр), б) визуализация ближайших соседних атомов в гранецентрированной кубической решетке [70].

Наиболее сильно пропорции граней меняются при размере частицы меньше 3 нм. Например, грани (111) (координационное число $Z=9$) составляют 80% поверхности наночастицы для частиц больше 10 нм. Тогда как для 2 нм доля граней (111) составляет приблизительно 45% [71]. Изменение долей в частице граней (111), (100) и дефектных атомов приведено на рис. 2.11.

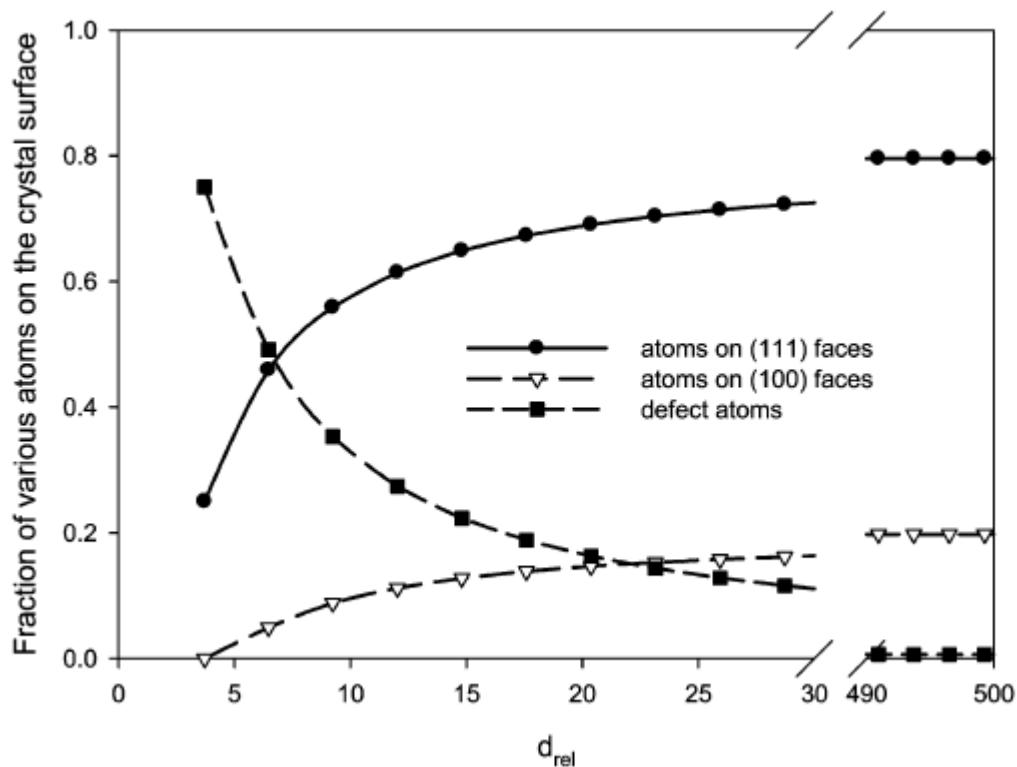


Рис. 2.11. Зависимость доли различных поверхностных атомов модели наночастицы (кубооктаэдра) от размера частицы [72].

Различные грани палладиевой частицы по-разному адсорбируют алкины и алкены. Так, согласно расчетам энергия адсорбции ацетилена на Pd(100) составляет -2.61 eV, на Pd(111) - - 2.01 eV. Для этилена -0.96 для Pd(100) и - 0.88 для Pd (111) [73]. В тоже время грань Pd(100) демонстрирует абсолютную селективность по алкенам в гидрировании алкинов из-за сильной связи палладий-водород, однако данная грань способствует изомеризации субстрата [74]. При этом молекулярным моделированием для молекул C_2H_2 , C_4H_8 , C_6H_6 , CO показано, что энергия адсорбции падает в ряду: (110)>(100)>(111) [71].

В гидрировании 1,3-бутадиена грань Pd(110) оказывается более активной ($TOF = 180 \text{ сек}^{-1}$), чем грань Pd(111) (38 сек^{-1}). Предполагается, что это связано с большей доступностью грани Pd(110) для водорода, поскольку на Pd(111) сильнее адсорбируется

субстрат и уменьшается количество поверхностного водорода, что ведет к уменьшению образования алкана. В то же время было показано, что селективное гидрирование 1,3-бутадиена не зависит от размера частиц палладия для системы с размерами частиц больше 4 нм. По всей видимости это связано с тем, что с увеличением размеров частиц увеличивается доля граней Pd(111) [75, 76]. Поскольку доли различных граней зависят от размеров частиц в общем случае и способа синтеза в частном случае, для различных реакций существует необходимость синтеза катализатора с максимально оптимизированной геометрией частиц.

Одним из объяснений размерного эффекта является наличие субповерхностного водорода на частице металла. Авторы [77] исследовали гидрирование этилена на Pd(111) поверхности и Pd частице на носителе пленке $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$. Авторы показали, что гидрирование на Pd(111) в отличие от Pd частицы не происходит, поскольку произошла диффузия атомов водорода вглубь металла и, таким образом, водород не был доступен для присоединения к субстрату. В работе [78] с помощью использования термопрограммируемой десорбции показано, что водород намного легче десорбируется с палладиевой частицы, чем с поверхности Pd(111). Уменьшение TOF для больших частиц (>5 нм) также может быть результатом объемного эффекта, когда увеличение объема частицы уменьшает доступность субповерхностного водорода [79]. В работе [80] показано, что при гидрировании ненасыщенных соединений увеличение давления водорода увеличивает каталитическую активность за счет увеличения количества водорода в частице. Уменьшение TOF (TOF = turnover frequency, частота оборотов) для маленьких частиц также возможно объяснить с точки зрения объемного эффекта. Поскольку маленькие частицы имеют ограниченный объем, при недостатке водорода каталитическая активность падает [79].

Поскольку палладий способен формировать β -PdH фазу, где отношение H/Pd ≈ 0.57 [81], многие исследования показывают влияние β -PdH фазы на гидрирование ацетиленовых углеводородов. В работе [82] показано, что присутствие β -PdH фазы в катализаторе увеличивается скорость гидрирования ацетилена в этан. А согласно [83] β -PdH фаза ответственна за прямое гидрирование ацетилена в этан, поэтому за счет разложения β -PdH фазы возможно увеличить селективность по этилену. Согласно данным [84] с уменьшением размера частиц металла, β -PdH фаза исчезает, за счет чего может уменьшаться каталитическая активность небольших частиц палладия, а также изменяться селективность. Согласно некоторым исследованиям [85], наночастицы палладия менее 2

нм формируют α -PdH фазу, обеспечивающую большую селективность в гидрировании ненасыщенных соединений до алкенов.

Большую роль в протекании химической реакции на наночастице металла играет электронный эффект. Согласно работам [86, 87], в Pd/C катализаторе происходит смещение электронной плотности с Pd частицы на углеродный носитель (проводник). Данный эффект также рассматривается в работе [88], где атомы палладия имеют частичный положительный заряд из-за донорно-акцепторного взаимодействия с π -электронной системой углеродного носителя – активированного углерода, за счет чего маленькие частицы палладия ($d < 5$ нм) становятся электронно-дефицитными [72], что влечет за собой увеличение энергии адсорбции алкинов [58, 85, 89, 90]. В работе [91] было продемонстрировано, что для палладия, нанесенного на оксид алюминия или оксид кремния (являющегося изолятором), с уменьшением размера частиц палладия с 4 до 1 нм, возрастает энергия связи Pd $3d_{5/2}$, что, по мнению авторов, является одной из причин уменьшения каталитической активности. Из-за образования дефицита электронной плотности на палладиевой частицы, увеличивается энергия адсорбции субстрата, что увеличивает тенденцию к образованию углеродных отложений, блокирующих каталитические центры и уменьшающих каталитическую активность. Данный эффект рассматривается для объяснения уменьшения TOF при гидрировании ацетилена на Pd/C в работе [89].

В промышленности в ходе гидрирования на поверхности катализатора возможно образование кокса [92]. Например, в ходе гидрирования ацетилена образуются C4-C8 олигомеры и более тяжелые C8+ углеводороды. Из адсорбированного ацетилена на поверхности палладия образуются различные формы адсорбированного этилена и ацетилена (рис. 2.12) [18]. При увеличении температуры происходит потеря атомов водорода из адсорбированных форм ацетилена и этилена, что приводит к увеличению количества связей частицы с палладием, за счет чего частицы сильнее связаны с поверхностью. В дальнейшем происходит образование олигомеров C_nH_m , сильно связанных с палладиевой частицей. Последующее увеличение температуры приводит к разрыву связей C-C с образованием аморфного углерода или графитового слоя [93].

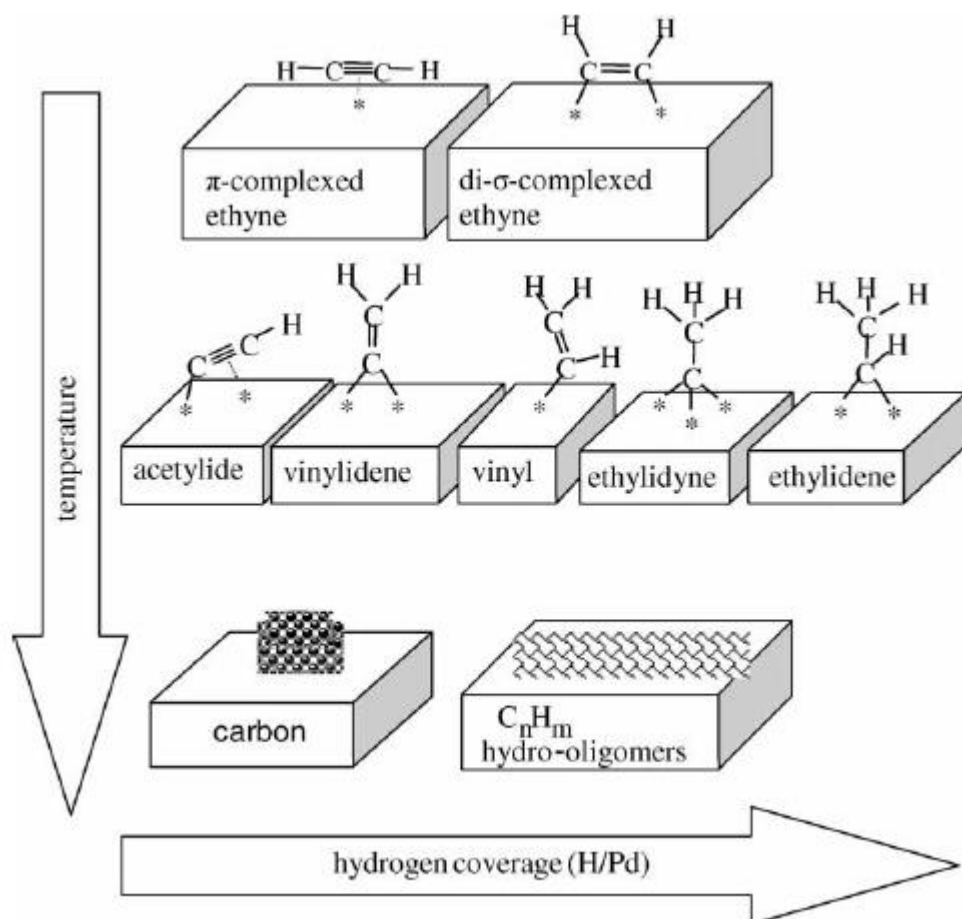


Рис. 2.12. Схема образования углеродных отложений на поверхности палладия [93].

Согласно литературным данным углеродные отложения могут как увеличивать активность и селективность, так и уменьшать ее, в зависимости от катализатора (содержания металла, свойств носителя) и условий реакции (давление водорода, содержание ацетилена и водорода) [58]. В литературе предложена модель [94-96], описывающая роль углеродных отложений в гидрировании смеси этилена и ацетилена на палладиевом катализаторе (рис. 2.13).

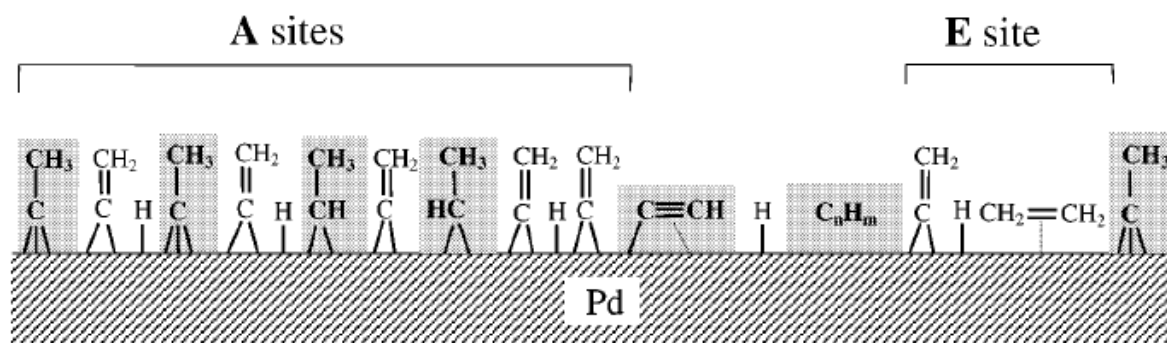


Рис. 2.13. Схема поверхности палладиевого катализатора при гидрировании ацетилена. Углеродные отложения, создающие А- и Е-сайты затемнены [96].

В модели описано два типа каталитических центров (сайтов) на поверхности палладиевой частицы, находящихся между углеродных отложений. На А-сайте (меньшем по площади относительно Е-сайтов) происходит дальнейшее превращение ацетилена, а на Е-сайтах – этилена. На А-сайтах из-за геометрических ограничений способны адсорбироваться ацетилен и водород, но не может адсорбироваться этилен. Е-сайты адсорбируют все реагенты, включая этилен, который гидрируется на этом сайте. При этом с увеличением количества А-сайтов на поверхности катализатора увеличивается селективность катализатора в гидрировании ацетилена по этилену. Образование углеродных отложений является структурно-чувствительным процессом, который не эффективен на поверхности Pd(111) [97]. С увеличением размеров частиц палладия, доля граней (111) увеличивается, что влечет уменьшение углеродных отложений. Для маленьких частиц палладия отношение между С и Pd возрастает, что ведет к большому образованию углеродных отложений, в связи с чем доступная для гидрирования поверхность палладия уменьшается и каталитическая активность уменьшается [72]. При этом ребра и грани (100) наиболее предпочтительны для образования углеродных отложений, поскольку на них сильнее адсорбируется ацетилен. Показано, что углеродные отложения повышают активность катализатора в реакциях гидрирования за счет более легкого доступа водорода на поверхность металлической частицы [98, 99]. Расчетами продемонстрировано, что в присутствии углерода на поверхности палладия увеличивается миграция атомов водорода на грань Pd(111) [100]. С увеличением размеров частиц палладия доля низкокоординированных атомов палладия (атомы граней Pd(100), Pd(110), атомы ребер) уменьшается, что уменьшает отношение С:Pd, что, в свою очередь, затрудняет транспорт водорода на поверхность палладия и ведет к снижению каталитической активности.

Согласно некоторым исследованиям во время гидрирования алкинов возможно образование карбида палладия [101]. В ходе гидрирования ацетилена возможно разложение субстрата на поверхности палладия, в ходе которого атомы углерода проникают вглубь палладия и образуют карбид палладия. Было зафиксировано образование двух типов фаз карбида (α , β) при высокотемпературном гидрировании ацетилена [102], наличие карбида также было подтверждено методом РФЭС в работе [103]. Согласно исследованиям, карбид палладия, вероятно, является причиной уменьшения каталитической активности, высокой селективности по алкенам, а также положительно влияет на стабильность палладия на носителе. В работе [104] показано, что во время гидрирования 1-пентина, алкин сильно адсорбируется на поверхности палладия, претерпевает различные превращения (гидрирование/дегидрирование), за счет чего палладиевые частицы превращаются в карбидо-подобную фазу палладия (рис. 2.14), что ведет к повышению селективности по алкенам.

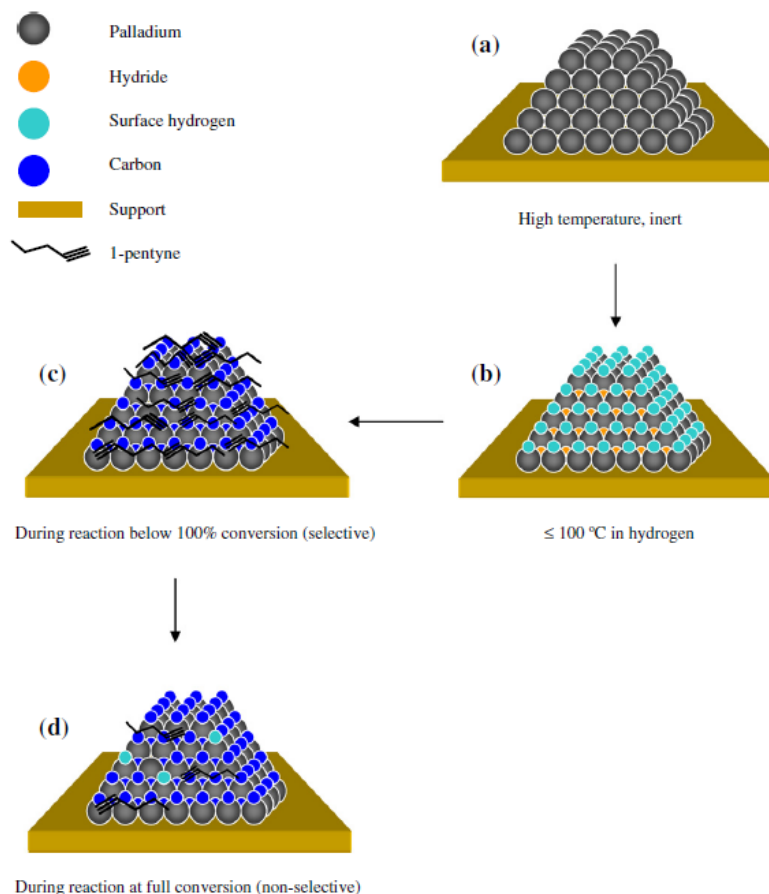


Рис. 2.14. Структуры, которые образуются в ходе работы катализатора: а) исходный палладиевый катализатор, б) образование поверхностного водорода и гидроида PdH, с) образование карбидо-подобной фазы палладия, д) фаза карбида во время неселективного гидрирования [104].

При изучении гидрирования 1-пентина с использованием коммерческого Pd/ θ -Al₂O₃ катализатора, авторами [97] было показано (рис. 2.15), что углерод растворяется в палладиевой решетке (в основном в приповерхностном слое), причем Pd-C фаза образуется на ранних стадиях реакции. Согласно авторам данной работы, именно такая фаза, а не чистая поверхность Pd, является активной фазой при селективном гидрировании. Кроме этого предполагается, что растворенный углерод и Pd-C фаза препятствуют участию в реакции водорода, растворенному в палладии и способствующему протеканию реакции полного гидрирования. В этом случае образование Pd-C фазы зависит от кристаллографической грани частицы: например, грань Pd(111) практически не образует Pd-C фазу, в связи с чем небольшие наночастицы палладия, синтезированные с гранями (111), демонстрируют очень низкую селективность по алкенам, поскольку в отсутствие Pd-C фазы водород насыщает наночастицу.

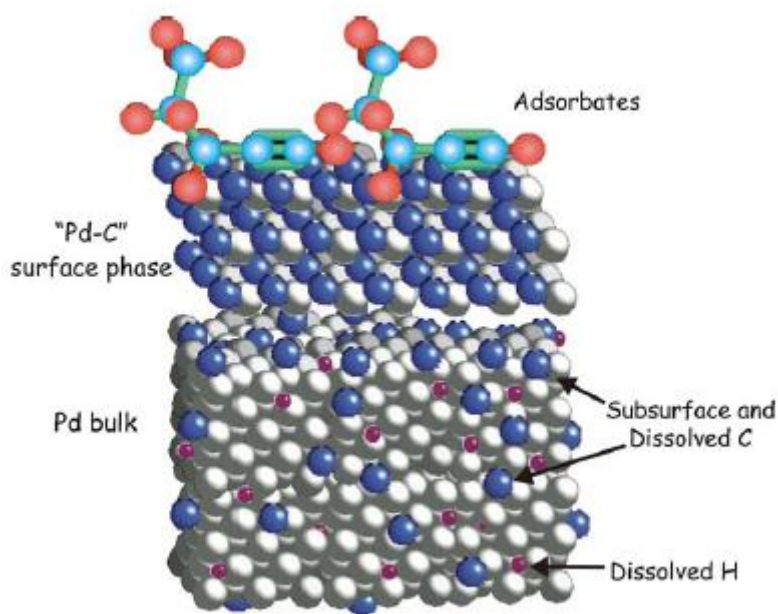


Рис. 2.15. Модель палладиевой поверхности в ходе гидрирования 1-пентина [97].

В настоящее время существует большое количество примеров влияния размерного эффекта в селективном гидрировании. Например, в работе [105] каталитическая активность в гидрировании ацетилена на катализаторе Pd/SiO₂ увеличивается при увеличении размеров частиц палладия от 4.2 до 26.2 нм. Автор связывает данный эффект с геометрическим эффектом (статистика граней палладиевых частиц и статистика граней, покрытых углеродными отложениями). В работе [90] продемонстрировано падение

каталитической активности в гидрировании винилцетилена для Pd/SiO₂ (при уменьшении среднего размера частиц металла с 4.4 до 1.3 нм, каталитическая активность уменьшилась в 4 раза) и Pd/Al₂O₃ (при уменьшении с 5.5 до 1.5 нм, каталитическая активность уменьшилась в 2-3 раза). Для ацетилена согласно данным [106] при гидрировании на Pd/SiO₂ и Pd/Al₂O₃ при размерах частиц менее 3 нм, каталитическая активность падает в 3-4 раза. Причем авторы показывают связь между энергией связи Pd 3d_{5/2} и каталитической активностью: каталитическая активность падает при увеличении энергии связи с 335.2 до 335.9 eV. В работе [107] в гидрировании 1,3-бутадиена показано, что для катализатора Pd/C размерный эффект проявляется при размере частиц от 1.4 до 2.8 нм. В гидрировании гексина-1 на Pd наночастицах различных размеров показано, что для частиц больше 14 нм катализатор ведет себя как палладиевая чернь. При этом при увеличении размеров частиц с 11 до 14 нм каталитическая активность увеличивается в 15 раз. При размере частиц менее 11 нм, распределение между 2-гексенами и н-гексаном варьировалось в зависимости от размеров частиц в пользу алкенов. Согласно работе [108] за увеличение каталитической активности отвечает геометрический эффект, где решающим является ансамбль соседних атомов палладия, образующий активный центр. В селективном гидрировании ацетилена на палладии, нанесенном на углеродные материалы, показано, что для частиц с размером 3 нм каталитическая активность падает. Однако селективность по алкенам, по данным исследования, не зависит от размера частиц. В работе показана зависимость селективности от количества поверхностных кислотных групп [88].

К катализаторам селективного гидрирования для увеличения активности, селективности и устойчивости добавляются специальные промоторы. Среди различных электронных промоторов (металлы 11 группы: Cu, Ag, Au [109-111], sp-металлов Pb, Sn, Bi, Sb, В [57], металлов 1 группы Na, К [57, 112- 114]) наиболее часто в промышленности используется серебро (например, катализаторы OleMax 201 и 251 компании Clariant).

Добавление серебра способствует увеличению селективности по алкенам в гидрировании ацетиленовых и диеновых углеводородов, а также уменьшает образование углеродных отложений. В работе [115] показано, что добавление серебра Pd/Al₂O₃ увеличивает селективность по этилену в гидрировании ацетилена. Согласно авторам, при добавлении серебра к палладию образуется Pd-Ag сплав, в котором уменьшается количество поверхностных палладиевых атомов, за счет чего активность биметаллического катализатора оказывается ниже Pd/Al₂O₃. Кроме этого при добавлении

серебра уменьшается количество адсорбированного водорода, чем объясняется увеличение селективности по этилену. В работе [116] сравниваются катализатор Pd/SiO₂ и промотированный PdAg/SiO₂. Авторы демонстрируют, что промотированный катализатор гораздо меньше закоксуывается из-за блокирования серебром активных ансамблей палладия, а также из-за уменьшения адсорбции субстрата за счет электронной модификации палладия, при которой электронная плотность с серебра смещается на палладий [117].

Согласно литературным данным, углеродные отложения, которые активно образуются на координационного ненасыщенных атомах палладия (ребрах и углах наночастицы) могут быть мостиками для спилловера водорода на частицу палладия [118]. Уменьшение образования углеродных отложений на промотированных катализаторах может привести к уменьшению спилловера водорода с носителя на металл и, как следствие, увеличению селективности по алкенам.

β -PdH фаза, согласно литературным данным [82], уменьшает селективность по алкенам в гидрировании ненасыщенных соединений, поэтому ее удаление может привести к увеличению селективности. Так, в работе [119] добавление серебра к Pd/Al₂O₃ катализатору уменьшило образование β -PdH фазы. Согласно работе [120], при синтезе биметаллических PdAg/Al₂O₃, наличие Ag₂O оболочки вокруг частицы PdO повышает температуру восстановления PdO до металлического палладия до значений, при которых образование β -PdH фазы нежелательно, что также ведет к обогащению поверхности наночастицы серебром.

В работе [121] при гидрировании фенилацетилена при полной конверсии селективность по стиролу при использовании биметаллических Pd₂₅Ag₇₅ коллоидных частиц составляла 87.5%, тогда как для палладиевого коллоида всего лишь 46.1%. В работе [122] биметаллические PdAg/Al₂O₃ катализаторы продемонстрировали увеличение селективности по гексену-1 в жидкофазном гидрировании 1,5-гексадиена при 313 К. Авторы объясняют влияние серебра «разбавлением» атомов палладия, что предотвращает изомеризацию 1,5-гексадиена в 2,4-гексадиен. В работе [62] для гидрирования изопрена использовался биметаллический катализатор PdAg/SiO₂ с различным содержанием серебра – от 20 до 80%. Показано, что по сравнению с гидрированием изопрена на Pd/SiO₂ содержание изомеров метилбутена с концевой двойной связью (3-метилбутена-1 и 2-метилбутена-1) выше, причем при содержании серебра 80%, селективность по данным

изомерам выше, чем при 20% содержании серебра. В работе [123] были синтезированы биметаллические PdAg, нанесенные на TiO_2 . Согласно работе, палладиевая наночастица, нанесенная на носитель, была покрыта слоем серебра, демонстрируя селективность по этилену более 90%.

Наиболее перспективным методом для синтеза корочковых катализаторов является метод лазерной абляции. Катализаторы, полученные таким способом характеризуются ультранизким содержанием активного компонента и узким распределением частиц по размеру. Также данный метод позволяет наносить металл на верхний слой носителя, обеспечивая большую доступность каталитически активного материала для реагирующего субстрата и получать полиметаллические катализаторы. Метод синтеза палладиевых катализаторов с использованием мезопористых полимеров позволяет создавать катализаторы с узким распределением наночастиц металла по размеру. За счет контроля размеров пор метод позволяет получать катализаторы с субстратной селективностью.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе предложено два подхода к созданию катализаторов селективного гидрирования. Первый подход основан на использовании метода лазерной абляции для синтеза наноструктурированных палладиевых и палладий-серебряных катализаторов типа «egg-shell» на различных носителях. Второй подход основан на синтезе мезопористого полимера, стабилизирующий наночастицы металла и позволяющий контролировать их размер.

3.1. Синтез катализаторов с помощью метода лазерной абляции и их исследование

3.1.1. Синтез и исследование палладиевых катализаторов

В работе с помощью метода лазерной абляции были синтезированы палладиевые катализаторы Т1-Т5 и Р1-Р4 на углеродном носителе «Ткань 1» (рис. 4.1, а), катализаторы РТS1-РТS4 на углеродном носителе «Ткань 2» (рис. 4.2, б), катализатор РА на прессованном оксиде алюминия. Схема нанесения палладия на углеродную ткань приведена на рис. 3.1.

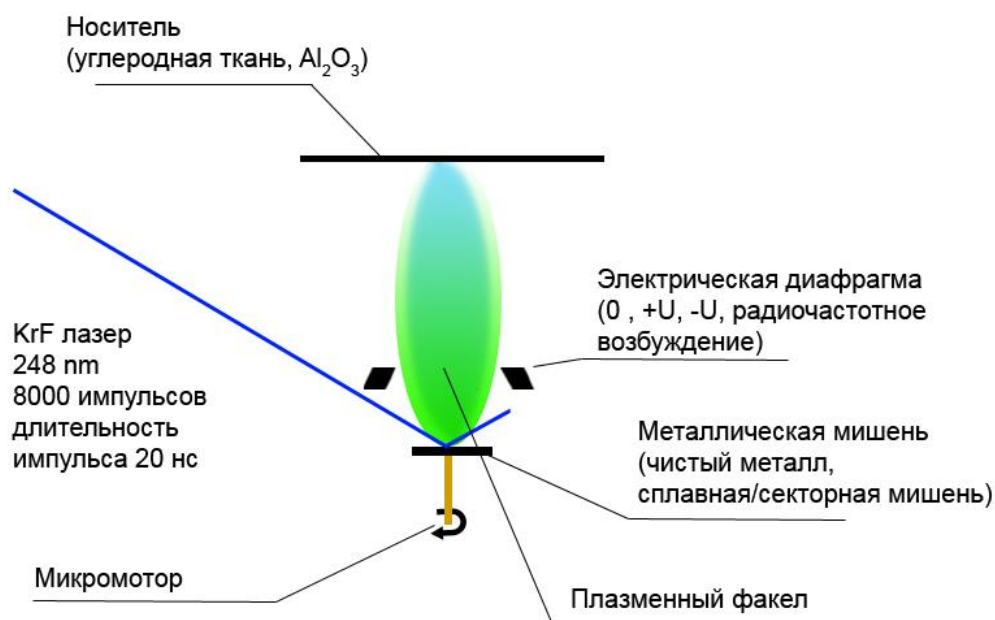


Рис. 3.1. Схема нанесения палладия на выбранные носители с помощью метода лазерной абляции

Основные характеристики синтезированных катализаторов приведены в табл. 3.1. При синтезе катализаторов P1-P4 с использованием частоты нанесения 10 Гц на поверхности носителя образуются частицы меньшего размера (2.2-3.1 нм, табл 3.1), чем при синтезе катализаторов T1-T5 с использованием такого же носителя (Ткань 1), но с большей частотой (размер частиц 3.1-5.3 нм, 20 Гц). За счет большей частоты увеличивается количество металла, переносимого на носитель с мишени в единицу времени, что, вероятно, способствует образованию частиц большего размера (табл. 3.1).

Табл. 3.1. Палладиевые катализаторы, полученные методом лазерной абляции

Носитель	Катализатор	Содержание Pd, масс. %	Средний размер частиц, нм	Условие нанесения (потенциал диафрагмы, В)
Ткань 1	T1	0.011	3.4 ± 0.5	0
	T2	0.012	3.1 ± 0.6	0
	T3	0.014	5.3 ± 1.1	+50
	T4	0.014	3.6 ± 0.4	-40
	T5	0.016	2.0 ± 0.4	Радиочастотная плазма $f=8$ МГц, $U=7$ В
	P1	0.032	2.2 ± 0.2	-49
	P2	0.027	2.7 ± 1.2	0
	P3	0.017	3.1 ± 0.7	+49
	P4	0.014	2.8 ± 0.8	Радиочастотная плазма $f=8$ МГц, $U=7$ В
Ткань 2	PTS1	0.0082	2.7 ± 0.2	0
	PTS2	0.0033	3.0 ± 0.4	0
	PTS3	0.0075	3.3 ± 0.5	+50
	PTS4	0.0038	3.4 ± 0.5	-40
Al ₂ O ₃	PA	0.006	2.96 ± 0.29	0

Согласно данным количественного анализа, катализаторы PTS1-PTS4 содержат меньшее количество палладия, чем катализаторы, полученные с использованием в качестве носителя «Ткань 1» с более плотным плетением волокон с удельной площадью поверхности $7.2 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 3.1). Возможно, это связано с особенностями структуры тканей, где в случае носителя «Ткань 2»-ткани менее плотного плетения, из-за чего часть металла в ходе синтеза пролетает сквозь пустоты между нитями и не осаждается на носителе.

Согласно данным, полученным анализом микрофотографий катализаторов T1-T5 (рис. 4.4 – 4.8, табл. 3.1), при использовании в синтезе катализаторов потенциала диафрагмы $+50 \text{ В}$ удавалось получить наночастицы палладия со средним размером $5.3 \pm 1.1 \text{ нм}$ с широким распределением размеров. При использовании отрицательного, нулевого и радиочастотного потенциала (-40 В , 0 В , радиочастота), были получены меньшие по размерам наночастицы (3.6 ± 0.4 , 3.4 ± 0.5 , $2.0 \pm 0.4 \text{ нм}$, соответственно) и меньшее распределение размеров.

Воздействие лазерного излучения на поверхность твердого материала с интенсивностью выше порога абляции приводит к переводу вещества в газовую фазу и образованию в вакууме плазмы сложной структуры. Во временном масштабе плазма характеризуется последовательной эмиссией фотоэлектронов, многозарядных высокоскоростных ионов, низкоскоростных однозарядных ионов, нейтральных атомов, кластеров на фоне термоэлектронной эмиссии [124, 125]. Изменение потенциала диафрагмы приводит к модификации структуры и зарядового состава плазмы. Положительным потенциалом электроны реэжектируются из плазмы; при отрицательном – электроны внедряются в ее внутренние области из внешних; радиочастотное возбуждение плазмы приводит к более однородному “перемешиванию” заряженных и нейтральных компонентов плазмы по сравнению с плазмой при нулевом потенциале. Это позволяет регулировать размеры и дисперсию синтезируемых катализаторов без изменения основных характеристик лазерного излучения (интенсивность и количество импульсов) [126].

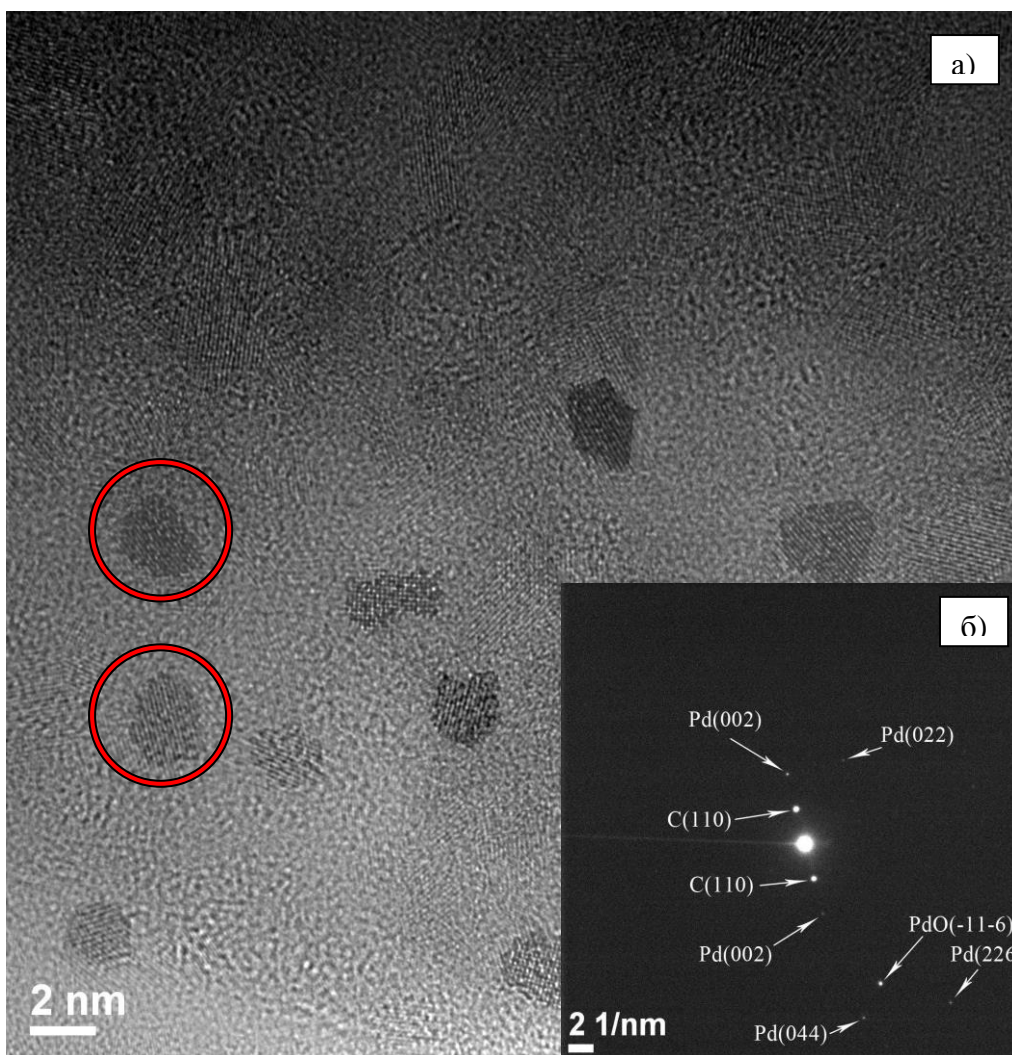


Рис. 3.2. а) Микрофотография высокого разрешения носителя с имплантированными палладиевыми частицами катализатора Т2, б) электронная дифракция.

Пример электронной дифракции для катализатора Т2 приведен на рис. 3.2, б. Согласно полученным данным, сигналы соответствуют граням (110) углерода; (002), (044), (022), (226) граням палладия; (-11-6) грани оксида палладия [127]. Согласно данным ПЭМ (Просвечивающая электронная микроскопия) высокого разрешения индивидуальные кристаллиты оксида палладия отсутствуют. Оксид палладия может присутствовать на поверхности наночастиц вследствие окисления атмосферным кислородом, хотя согласно литературным данным, при температуре 30 °С и давлении водорода 0.1 Мпа, в ходе гидрирования фенилацетилена на палладий содержащих катализаторах, оксид палладия восстанавливается до металлического палладия в течение 5 минут [128]. В связи с чем для расчета каталитической активности учитывался весь палладий, содержащийся в навеске катализатора.

Катализаторы P1-P4 характеризуются узким распределением частиц металла по размерам на поверхности носителя (табл. 3.1, рис. 4.9), при этом средний размер частиц увеличивается при смещении потенциала диафрагмы в сторону положительного напряжения. Применение радиочастотного возбуждения лазерной плазмы позволяет наносить наименьшее количество активного вещества. Обработкой микрофотографий (рис. 4.10) отдельных частиц с использованием быстрого преобразования Фурье (FFT) были оценены межплоскостные расстояния и предположен соответствующий фазовый состав частицы (табл. 4.2).

Анализом картин электронной дифракции, полученных после исследования образцов с применением просвечивающего микроскопа высокого разрешения, показано, что для катализатора P1 полученные рефлексы соответствуют межплоскостным расстояниям 2,247 Å (Pd(111)) и 1,513 Å (PdO(-1 0 -3)). Для катализатора P2 1,627 Å (PdO(222)) и 1,155 Å (PdO(422)). Для катализатора P3 - 1,476 Å (PdO(020)), 1,299 Å (PdO(022)). Для катализатора P4 2,076 Å (PdO(-110)), 1,958 Å (Pd(002)) [127, 129].

По полученным данным FFT (FFT - fast Fourier transform, быстрое преобразование Фурье) (табл. 4.2) и данным межплоскостных расстояний, полученных после исследования образцов ПЭМ высокого разрешения следует, что образцы синтезированных катализаторов содержат как фазу металлического палладия, так и оксид палладия (II).

В случае катализаторов PTS1-PTS4 по данным ПЭМ, потенциал диафрагмы практически не сказывается на размере частиц палладия. Однако, как и в случае синтеза палладиевых катализаторов с использованием в качестве носителя «Ткань 1» (табл. 3.1), положительный и отрицательный потенциалы приводят к образованию частиц более крупного размера. Так, для носителя «Ткань 1» при +50 В и -40 В образуются частицы со средними размерами 5.3 и 3.6 нм, соответственно, тогда как для 0 В характерны меньшие частицы 3.1-3.4 нм. Для носителя «Ткань 2» при +50 и -40 В образуются частицы размером 3.3 и 3.4 нм, соответственно, а для 0 В характерны меньшие по размерам частицы, 2.7-3.0 нм.

Микрофотография высокого разрешения поверхности катализатора PTS2 приведена на рис. 3.3, а. Обработкой картин электронной дифракции (рис. 3.3, б) катализатора PTS2 оценены межплоскостные расстояния и соответствующая им фаза (табл. 4.3). Согласно полученным данным, на поверхности катализатора PTS2 содержатся различные силициды палладия. В работе [130] использовалось ионно-лучевое напыление для получения катализатора Pd/SiO₂. В работе показано, что при содержании палладия менее 5%, палладий преимущественно образует силициды палладия, тогда как при

содержании палладия больше 10% возрастает содержание элементного палладия. В работе [131] было показано, что при формировании силицида палладия при восстановлении при 873 К Pd/SiO₂, кремний проникает вглубь палладиевой фазы. Вероятно, в условиях синтеза катализаторов PTS1-PTS4, когда палладий в виде наночастиц осаждался из плазмы на углеродный носитель, содержащий оксид кремния, образовались силициды палладия.

Катализатор PA (Pd/Al₂O₃) также характеризуется узким распределением наночастиц по поверхности носителя рис. 4.11.

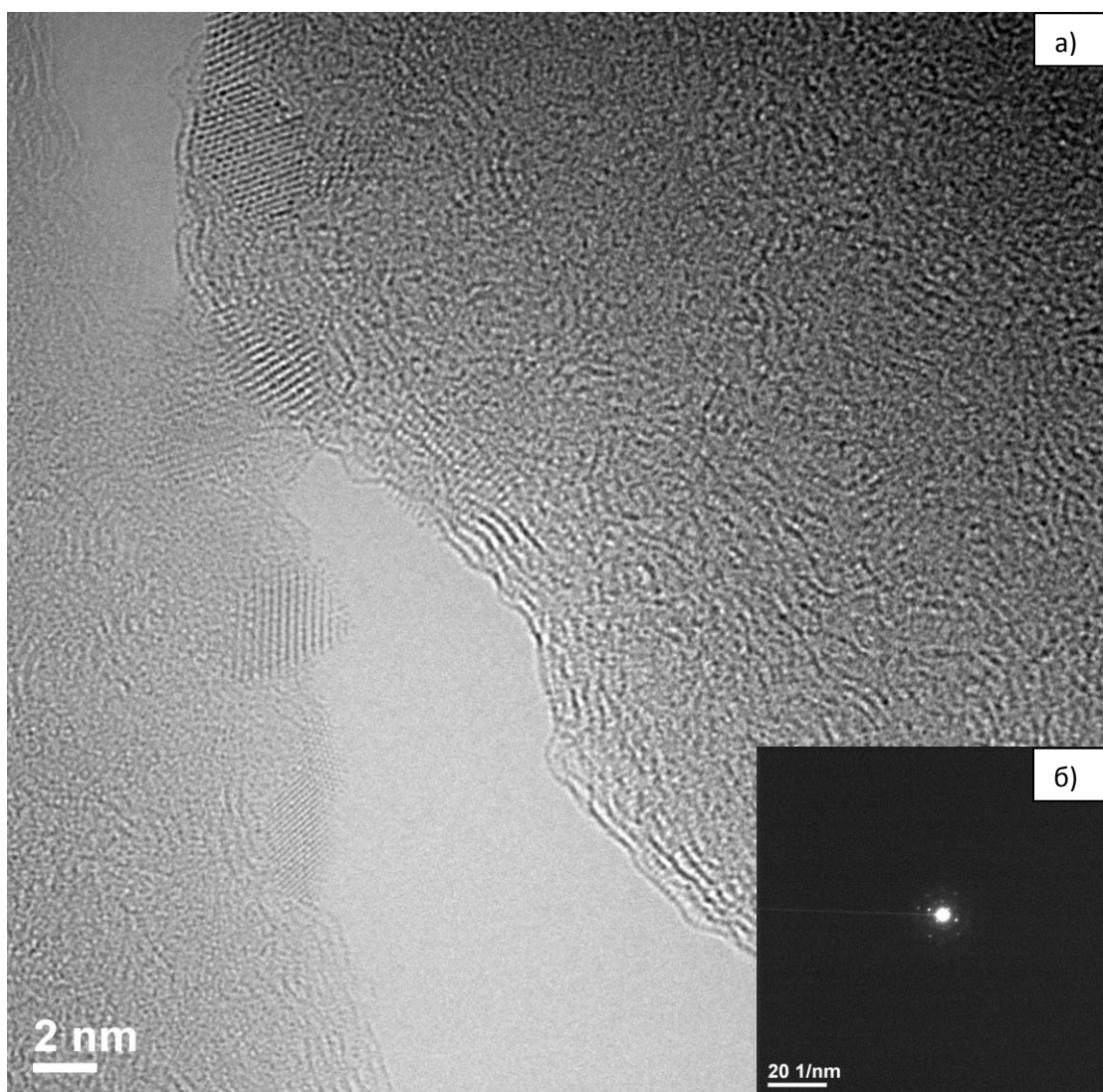


Рис. 3.3. а) Микрофотография высокого разрешения катализатора PTS2, б) электронная дифракция выбранного участка поверхности катализатора PTS2

Согласно данным РФЭС (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) для катализаторов T1-T5 (табл. 3.2), палладий на поверхности синтезированных катализаторов

присутствует в форме металлического палладия Pd(0) и окисленного палладия Pd(2+). Сдвиги в энергии связи Pd(0) $3d_{5/2}$ отличаются от значений, соответствующих для палладиевой фольги (335.1 эВ). Согласно литературным данным, для наночастиц палладия с уменьшением размеров частиц характерен сдвиг энергии связи в положительную сторону. Так, энергия связи 336.1 эВ характерна для небольших кластеров палладия (Pd₁₀, Pd₁₂) [132]. Исследования наночастиц, нанесенных на углеродные нанотрубки [133] показали, что подобное изменение в энергии связи может быть связано с взаимодействием наночастиц палладия и атомов носителя (атомов кислорода) с образованием электронодефицитных наночастиц [90, 106, 134]. Из литературных данных [135] известно, что образование электронодефицитных наночастиц палладия возможно за счет сильного взаимодействия металла и углеродного носителя; также положительный сдвиг в энергии связи для палладия возможно объяснить образованием поверхностного 2D оксида [136].

Табл. 3.2. Поверхностное состояние палладия в синтезированных катализаторах.

E_{b1}, E_{b2} – энергии связей, эВ.

Катализатор	Pd		PdO	
	E _{b1} $3d_{5/2}$	%	E _{b2} $3d_{3/2}$	%
T1	335.4	58	337.4	42
T2	335.9	74	337.9	26
T3	335.9	60	337.9	40
T4	335.8	76	337.4	24
T5	335.9	79	338.2	21

Согласно данным РФЭС, для синтезированных катализаторов P1-P3 содержание Pd(0) (табл. 3.3) уменьшается с изменением потенциала диафрагмы от -49 до +49 В. Пример деконволированного спектра катализатора P1 приведен на рис. 3.4. Согласно полученным данным, в РФЭ-спектре катализатора ярко выражены два химических состояния палладия. Дублет с энергией связи компоненты Pd $3d_{5/2}$ -электронов равной 335.8 эВ может быть отнесен к металлическому палладию, а компонент с энергией связи, равной 337.2, соответствует оксиду палладия PdO. Оба этих значения на 0.4 эВ больше значений приведенных для этих веществ в работе [137], что может быть связано с особенностью взаимодействия палладия с углеродной подложкой. При этом содержание

металлического палладия примерно в 1,5 раза больше, чем оксида палладия. Наличие оксидных состояний палладия на углеродных волокнах связано с адсорбированным на их поверхности кислородом, не удаляемым без предварительного вакуумного отжига, что приводит к окислению металла при лазерном осаждении.

Табл. 3.3. Отношение Pd(0) к Pd(II) и концентрация палладия, углерода и кислорода на поверхности синтезированных катализаторов.

Катализатор	Доля Pd(0), %	Доля Pd(II), %	Концентрация элементов на поверхности, ат. %		
			C	O	Pd
P1	60.7	39.3	82.0	13.0	5.0
P2	57.9	42.1	80.9	12.8	6.3
P3	46.9	53.1	79.6	16.0	4.4
P4	48.8	51.2	80.2	14.5	5.3

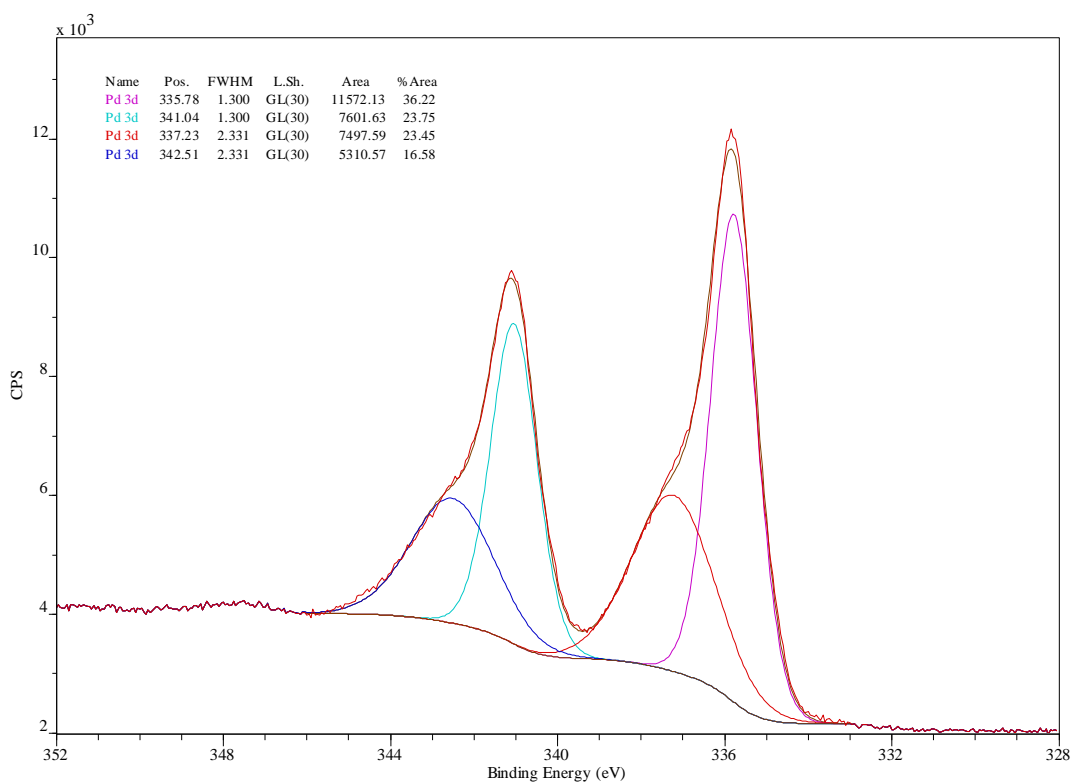


Рис. 3.4. РФЭС спектр Pd3d-электронов катализатора P1.

Атомные концентрации элементов на поверхности катализаторов PTS1-PTS4 приведены в табл. 3.4. Поверхностная концентрация палладия практически не меняется, тогда как для катализатора PTS4 характерно меньшее количество кислорода. Следует отметить высокое содержание кремния на поверхности катализаторов (табл. 3.4), причем для наименьшей концентрации кремния (катализатор PTS4) соответствует наименьшая концентрация кислорода. В связи с тем, что исходная ткань содержала защитное покрытие на основе кремнийорганических соединений, в процессе подготовки поверхности, на поверхности носителя остался оксид кремния. Наличие оксида кремния подтверждают данные РФЭС (рис. 3.5), где согласно литературным данным, для оксида кремния характерна энергия связи 103.4 эВ [138].

Табл. 3.4. Атомные концентрации элементов на поверхности катализаторов PTS1-PTS4.

Катализатор	Концентрация элементов на поверхности, ат. %			
	C	Si	O	Pd
PTS1	61.1	7.3	31.4	0.2
PTS2	60.1	7.5	32.3	0.1
PTS3	56.5	9.2	34.1	0.2
PTS4	77.3	3.1	19.5	0.1

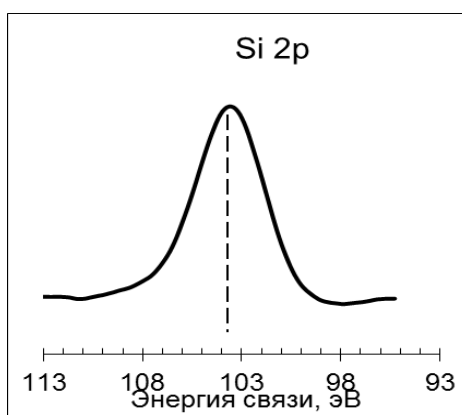


Рис. 3.5. РФЭС-спектр кремния на поверхности носителя.

Табл. 3.5. Зарядовое состояние палладия на поверхности носителя в синтезированных катализаторах.

Катализатор	Компонент, эВ	Расшифровка	Доля компонента, %	Потенциал диафрагмы, В
PTS1	335.4	Pd ⁰	27	0
	336.7	Pd ₂ Si	25	
	338.2	Pd ⁺²	48	
PTS2	335.4	Pd ⁰	35	0
	336.8	Pd ₂ Si	28	
	337.4	PdO ₂	37	
PTS3	334.4	Pd/SiO _x /Si	33	+50
	336.2	Pd ₂ Si	42	
	337.5	PdO ₂	5	
	338.2	Pd ⁺²	20	
PTS4 ¹	-	-	-	-40

Согласно данным РФЭС (табл. 3.5), на полученных катализаторах присутствует силицид палладия с энергией связи 336.8 эВ. Аналогичное смещение энергии связи

¹ РФЭ-данные для катализатора отсутствуют из-за низкой чувствительности экспериментальной аппаратуры.

палладия в сторону более высоких энергий в системе Pd/SiO₂ из-за образования силицида палладия описано в работе [139].

Согласно данным РФЭС для катализатора РА (табл. 3.6, 3.7), для стороны с отжигом характерно более высокое содержание Pd⁰, что по-видимому, связано с более эффективным удалением адсорбированного кислорода с поверхности палладиевых частиц в ходе отжига. Так, доля металлического палладия на стороне с отжигом составляет 79%, а на стороне без отжига его содержание уменьшается до 54% с большим образованием окисленного палладия (46%).

Табл. 3.6. Атомные концентрации элементов на поверхности катализатора РА

Катализатор	Сторона	Концентрация элементов на поверхности, ат. %	
		С	Pd
РА	Отжиг	89.7	10.3
	Без отжига	89.2	10.8

Табл. 3.7. Данные РФЭС катализатора РА

Катализатор	Данные РФЭС					
	Сторона с отжигом			Сторона без отжига		
	Компонент 3d _{5/2} , эВ	Расшифровка	%	Компонент 3d _{5/2} , эВ	Расшифровка	%
РА	335.18	Pd ⁰	79	335.60	Pd ⁰	54
				337.27	PdO	33
	337.18	PdO	21	338.73	Pd ⁺²	13

Катализаторы Т1-Т5 были испытаны в гидрировании фенилацетилена (табл. 3.8). Каталитическая активность составляла 18-55 сек⁻¹ для TOF (с учетом всех атомов

палладия) и 41-224 сек⁻¹ для TOFs (с учетом только поверхностных атомов палладия) при мольном отношении палладия к фенилацетилену менее, чем 1/100 000. Согласно полученным данным (табл. 3.8), полученные катализаторы демонстрируют гораздо более высокую каталитическую активность в гидрировании фенилацетилена, чем катализаторы, полученные пропиткой [139- 141] с более высоким содержанием палладия и более высоким мольным отношением палладия к субстрату. В ходе гидрирования селективность по стиrolу (рис. 3.6) достигала 93%, что согласуется с литературными данными по селективности по стиrolу в гидрировании фенилацетилена с использованием палладиевых катализаторов [139, 141]. Селективность изменялась с 79% до 93%, причем максимальная селективность соответствовала наименьшей конверсии и катализатору с максимальным средним размером частиц палладия. Согласно литературным данным, при давлении водорода в ходе гидрирования при давлении более 1 МПа, селективность классических палладиевых катализаторов, как правило, не превышает 80% [140, 142]. В мягких условиях селективность по стиrolу для классических катализаторов достигает 95-98% [139, 141]. Активность полученных катализаторов не уменьшается после повторного использования.

Табл. 3.8. Каталитическая активность (TOF при учете всех атомов палладия и TOFs, рассчитанные с учетом поверхностных атомов палладия) синтезированных катализаторов и катализаторов из литературных данных

Катализатор	TOF, сек ⁻¹	TOFs, сек ⁻¹
T1 ²	49	188
T2	44	154
T3	24	144
T4	55	224
T5	18	41
Pd/C [140] ³	0.3-2	-
Pd/SiO ₂ [139] ⁴	-	1.2
Pd/Al ₂ O ₃ [141] ⁵	-	1.1

² Для катализаторов T1-T5 условия реакции: давление H₂ 3.5 МПа, T 80 °С, без использования растворителя

³ Условия реакции: давление H₂ 5.0 Мпа, 28 °С, растворитель этанол

⁴ Условия реакции: давление H₂ 0.1 Мпа, 80 °С, растворитель этанол

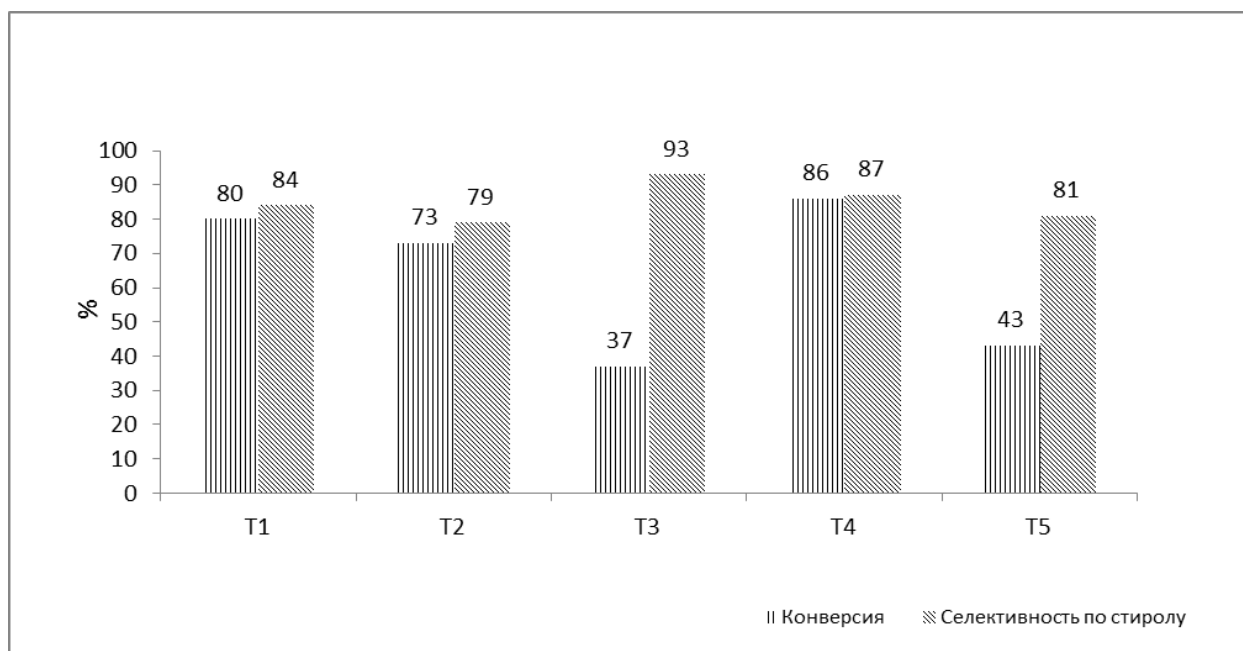


Рис. 3.6. Конверсия и селективность для катализаторов T1-T5 в гидрировании фенилацетилена. Условия реакции: давление водорода 3.5 Мпа, T 80 °С, субстрат/Pd: 146988 (T1), 134739 (T2), 115490 (T3); 115490 (T4); 101054 (T5).

Катализаторы T1, T2 и T4 демонстрируют более высокую каталитическую активность, чем катализаторы T3 и T5, что может быть связано с размерным эффектом. Максимальная конверсия соответствует катализаторам с размерами частиц 3.1-3.6 нм (рис. 3.7). В этом случае селективность по стиролу составляет 87%. Зависимость каталитической активности палладиевых катализаторов в гидрировании ненасыщенных соединений от размеров частиц металла в литературе объясняется рядом факторов, например, изменением электронных свойств наночастиц, зависимостью от числа различных граней, наличием субповерхностного водорода, образованием олигомеров и углеродных отложений на поверхности наночастиц [58, 77-79, 143-146]. В литературе приводится много примеров снижения каталитической активности с уменьшением размеров частиц палладия [91,147-149]. Так, TOF в гидрировании ацетилена уменьшается на 68% для катализатора Pd/Al₂O₃ при уменьшении средних размеров наночастиц палладия с 6.4 нм до 2.1 нм [85]. В работе [89] TOF для гидрирования ацетилена падает на 85% при уменьшении размеров частиц палладия Pd/C катализатора с 3,6 до 2,1 нм.

⁵ Условия реакции: давление H₂ 0.1 Мпа, 50 °С, растворитель метанол

Аналогичные результаты приводятся в работе [106] при гидрировании винилацетилена и ацетилену на Pd/C катализаторе и в работе [150] при гидрировании винилацетилена и ацетилену на Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂, Pd/Сибунит. При этом падение активности объясняется сильным взаимодействием алкинов с высоконасыщенными атомами палладия, число которых увеличивается при уменьшении размеров частиц палладия [91, 148, 149, 151, 152].

Согласно некоторым исследованиям [58, 147], при селективном гидрировании ацетиленовых углеводородов наиболее оптимальным является катализатор со средним размером частиц 3-5 нм, а с точки зрения строения наночастицы, наиболее предпочитаемой гранью является грань Pd(111) для протекания реакции. Согласно работе [72], наночастицы, поверхность которых состоит преимущественно из граней (111) должна показывать наилучшие результаты при гидрировании ацетиленовых углеводородов. Причем пропорции поверхностей (100), углов и ребер относительно поверхностей (111) особенно сильно меняются при изменении размера частицы с 5 нм до 2 нм [70, 71]. Для частиц размером 3 нм доля граней (111) (координационное число Z=9) составляет ~60% поверхности наночастицы [70,71]. Для частиц размером 2 нм доля граней (111) составляет ~38%.

Кроме структурного, в литературе размерный эффект часто объясняется электронным эффектом [86- 88]. Согласно многочисленным исследованиям, с Pd частицы электронная плотность смещается на углеродный носитель, за счет чего маленькие по размерам частицы становятся электронно-дефицитными [72], что увеличивает энергию адсорбции алкинов [57, 85, 89, 90], что в свою очередь может вызывать более интенсивное образование углеродных отложений с уменьшением TOF [89].

Уменьшение TOF для больших частиц (>5 нм) также может быть результатом объемного эффекта, когда увеличение объема частицы уменьшает доступность субповерхностного водорода [77-79]. В работе [80] было показано, что при гидрировании ненасыщенных соединений увеличение давления водорода способствует росту каталитической активности за счет увеличения количества водорода в частице. В то же время для маленьких частиц (<3 нм) объемный эффект также может сказываться на уменьшении каталитической активности в связи с уменьшением водорода в частице палладия, необходимого для дальнейшего гидрирования.

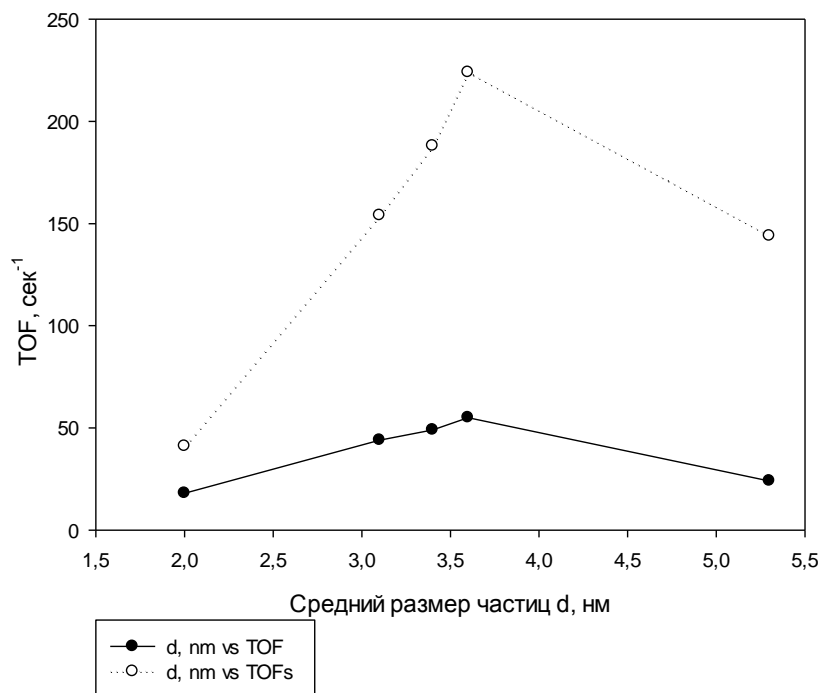


Рис. 3.7. Зависимость между средним размером частиц и каталитической активностью (TOF, TOFs, сек⁻¹) в гидрировании фенилацетилена. Условия реакции: давление водорода 3.5 Мпа, T 80 °С.

На катализаторах T1, T2 и T3 также было проведено гидрирование циклогексена (рис. 3.8). При этом каталитическая активность катализатора T1 со средним размером частиц 3.4 нм оказывается больше, чем активность катализатора T2 и T3 со средними размерами частиц 3.1 нм и 5.3 нм, соответственно.

Катализаторы T1 и T4 были испытаны в гидрировании 2,5-диметилгексадиена-2,4 при давлении водорода 3.5 Мпа, T 80 °С, загрузкой в реактор 250 мкл субстрата и 10 мг катализатора. Реакция длилась в течение 30 мин. Для катализатора T1 селективность по алкенам составила 98% при конверсии 96%, TOF=91 сек⁻¹. Катализатор T4 продемонстрировал меньшую селективность (93%) при конверсии 76%, TOF=72 сек⁻¹.

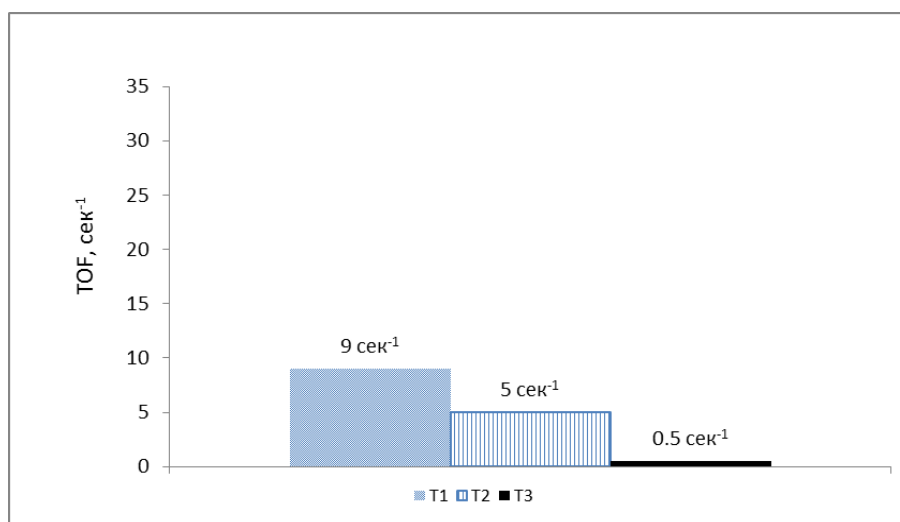


Рис. 3.8. Зависимость между каталитической активностью (TOF, сек⁻¹) в гидрировании циклогексена. Условия реакции: давление водорода 3.5 Мпа, Т 80 °С, 200 мкл субстрата.

По данным гидрирования 2,5-диметилгексадиена-2,4 на катализаторе T1 была построена кинетическая кривая (рис. 4.44). Согласно опытным данным, полное гидрирование в данных условиях наступает уже при 30 мин реакции. После 1 часа гидрирования содержание транс-2,5-диметилгексена-3 уменьшается, что свидетельствует о гидрировании алкена с образованием продукта полного гидрирования – 2,5-диметилгексана. На катализаторе T3 было проведено гидрирование циклогексадиена-1,4 и построена кинетическая кривая (рис. 4.45). TOF катализатора в реакции составила 41 сек⁻¹, при конверсии в 36% и селективности по циклогексену 87%. Катализатор T4 был также испытан в гидрировании стирола. Количественная конверсия достигается при 100 мин (рис. 4.46).

Катализаторы P1-P4 были испытаны в гидрировании диенов. В гидрировании изопрена основными продуктами являлись алкены (3-диметилбутен-1, 2-метилбутен-1 и 2-метил-бутен-2), а также до 20 % 2-метилбутана. Гидрирование проходит с селективностью 93-98% при конверсиях, близких к количественным. Следует отметить, что выходы, близкие к количественным, достигаются за 30-60 минут после начала проведения реакции. Согласно полученным данным по гидрированию изопрена (табл. 3.9), TOFs максимален для катализатора T4 с размерами частиц 2.8 нм. При этом разница между катализаторами T3 и T4 не может быть объяснена различным содержанием Pd(II), поскольку уже в течение 15 мин в условиях реакции оксид палладия восстанавливается до Pd(0). Снижение

активности для катализаторов с уменьшением размера частиц Pd может быть связано с меньшей долей граней Pd(111), наиболее активных в гидрировании.

Основными продуктами в гидрировании 2,5-диметилгексадиена-2,4, как и в случае изопрена, были алкены: 2,5-диметилгексен-1, цис-2,5-диметилгексен-3, транс-2,5-диметилгексен-3. Наибольшую каталитическую активность, как и в случае гидрирования изопрена, демонстрировал катализатор Т4 (TOF = 50 сек⁻¹).

Катализаторы демонстрируют схожую зависимость каталитической активности от размеров частиц при гидрировании изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4 (рис. 3.9). Во всех случаях наиболее активным также был катализатор Т4 (табл. 3.9) с размером частиц 2,8 нм (Для изопрена: TOFs = 397 сек⁻¹, за 60 мин конверсия составляет 98,8% при селективности 94% по олефинам. Для 2,5-диметилгексадиена-2,4: TOFs = 158 сек⁻¹, на 60 мин конверсия составляет 100% при селективности 97% по олефинам).

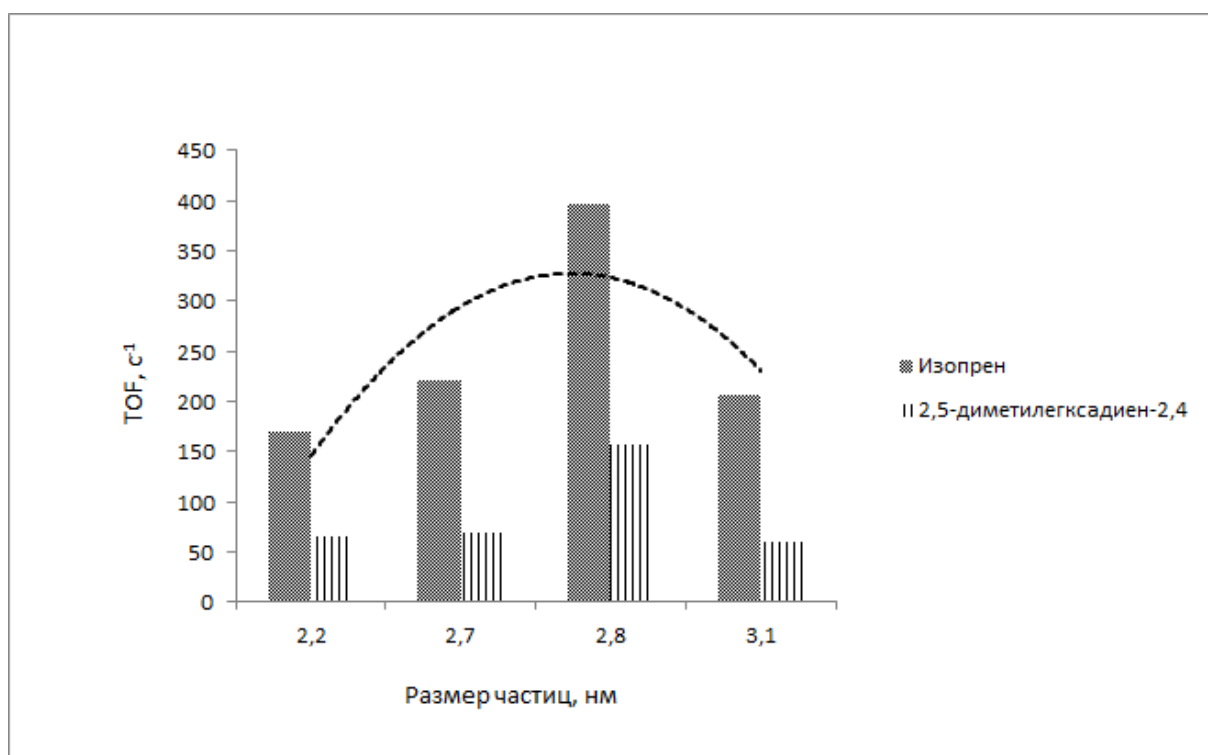


Рис. 3.9. Сравнение TOFs при гидрировании изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4 на полученных катализаторах с разными размерами частиц

Табл. 3.9. Результаты TOF и TON для полученных катализаторов в гидрировании изопрена

		Гидрирование изопрена				Гидрирование 2,5-диметилгексадиена-2,4				
Катализатор	Размер частиц, нм	TON	TOF, сек ⁻¹	TOFs, сек ⁻¹	Селективность по олефинам, %	TON	TOF, сек ⁻¹	TOFs, сек ⁻¹	Селективность по олефинам, %	Потенциал Диафрагмы, В
P1	2.2	122270	68	170	89	93188	26	65	78	-49
P2	2.7	126517	70	221	93	79642	22	69	99	-3
P3	3.1	105758	59	206	96	62733	17	61	99	+49
P4	2.8	226018	126	397	91	179850	50	158	97	Радиочастот. п. f=8 МГц, U= 7 В

Катализатор Т4 содержит наименьшее количество металла (0,014 % Pd на 1 г). Исходя из наибольшей каталитической активности катализатора Т4 можно предположить, что палладий на поверхности данного катализатора наиболее доступен для субстрата. Наибольшая каталитическая активность катализатора Т4 может быть объяснена тем, что большинство частиц палладия расположены отдельно друг от друга, при этом образование агрегатов частиц наблюдается в наименьшей степени. Для катализаторов Т1-Т3 степень агрегации частиц за счет послойного наложения оказывается существенно меньше, что делает их менее активными в процессе гидрирования.

Катализатор PTS3 был испытан в гидрировании фенилацетилена, по результатам построена кинетическая кривая (рис. 4.47). В течение 40 минут происходит практически полное гидрирование фенилацетилена, TOF составил 145 сек^{-1} .

Катализатор PTS3 продемонстрировал гораздо более высокую каталитическую активность ($\text{TOF}=145 \text{ сек}^{-1}$), чем катализатор, синтезированный на углеродной ткани без кремния на своей поверхности (табл. 3.8, катализатор Т4). Согласно литературным данным [139], для системы Pd/SiO₂ образование силицидов палладия может повышать каталитическую активность палладиевых частиц. Возможно, в данном случае наличие силицидов палладия на поверхности катализатора положительно сказывается на увеличении каталитической активности в гидрировании фенилацетилена.

Циклогексен был прогидрирован на катализаторах PTS1-PTS3 (табл. 3.10). Катализаторы с силицидами кремния PTS1-PTS3 также демонстрируют более высокую каталитическую активность, чем катализаторы на углеродной ткани без кремния (рис. 3.8), что, вероятно, также может быть связано с влиянием силицидов палладия.

Табл. 3.10. Данные по активности полученных катализаторов в гидрировании циклогексена

Катализатор	Конверсия, %	TOF, сек^{-1}
PTS1	90	5
PTS2	90	31
PTS3	98	12

Фенилацетилен гидрировался на катализаторе РА при разной продолжительности гидрирования (рис. 4.48). При гидрировании фенилацетилена на катализаторе РА каталитическая активность (TOF) составила 43 сек^{-1} . Селективность составила 97% по стиrolу при максимальной конверсии 54%. Селективность (рис. 4.48) практически не изменяется в течение времени и составляет 97-98%.

Гидрирование изопрена на катализаторе РА (рис. 4.49) также проводилось при разной продолжительности гидрирования, $\text{TOF} = 40 \text{ сек}^{-1}$. Селективность по алкенам составила 89% при максимальной конверсии 73%. Изопрен также гидрировался на палладиевом катализаторе сравнения, нанесенном на углеродную ткань с помощью метода лазерной абляции. При этом каталитическая активность (TOF) составила 16 сек^{-1} . Полученный результат показывает увеличение каталитической активности в гидрировании изопрена при использовании оксидных носителей по сравнению с углеродным носителем, что может быть связано с увеличением энергии адсорбции субстрата за счет более сильного смещения электронной плотности с палладия при использовании оксида алюминия в качестве носителя [90].

3.1.2. Синтез и исследование биметаллических палладий-серебряных катализаторов

В работе с помощью метода лазерной абляции были синтезированы биметаллические палладий-серебряные катализаторы. Серебро было выбрано в связи с частым использованием в коммерческих палладий-серебряных катализаторах селективного гидрирования. В работе были синтезированы палладий-серебряные катализаторы 1PDAG-6PDAG, 1A-4A, катализатор сравнения 7PD на носителе «Ткань 1» и катализатор PAG на прессованном оксиде алюминия (табл. 3.11). Соотношение Pd:Ag для катализаторов 1PDAG-6 PDAG составляло 7:1, для катализаторов 1A-4A соотношение Pd:Ag составило 3:1, для катализатора PAG 1:1. Минимальное количество палладия (менее 0,0016 г. на 1 г. ткани) было нанесено на подложку при напряжении на диафрагме +49 В. Минимальное количество серебра (менее 0.0020 г. на 1 г. ткани) было нанесено на подложку катализатора 4PDAG.

Табл. 3.11. Количество палладия в синтезированных биметаллических катализаторах

Катализатор	Содержание Pd, масс.%	Содержание Ag, масс.%	Потенциал диафрагмы, В	Средний размер частиц, нм	Отжиг в вакууме	Лазерный отжиг	Соотношение Pd : Ag ⁶	Соотношение Pd : Ag ⁷
1PDAG	0.016	0.0072	rf ⁸	2.0	+	-	2:1	1:1
2PDAG	0.0076	0.018	+49	2.0	+	-	2:5	1:1
3PDAG	0.014	0.011	+49	3.7	+	+	4:3	1:1
4PDAG	0.0029	< 0.002	0	5.2	+	-	-	1:2
5PDAG	0.0048	0.011	-48	2.4	+	-	1:2	3:5

⁶ По данным АЭС-ИСП

⁷ По данным РФЭС

⁸ Радиочаст. Плазма, f=8МГц, Uвых=7В

6PDAG	0.012	0.0044	+49	2.6	-	+	3:1	7:2
7PD	0.013	-	0	3.6	+	-	-	-
1A	0.008	0.003	0	2.9	+ ⁻⁹	-	3:1	~3:1
2A	0.012	0.007	rf	2.5	+-	-	3:2	~2:1
3A	0.014	0.006	+50	13.9	+-	-	7:3	~2:1
4A	0.006	0.002	-40	2.1	+-	-	3:1	2.4:1
PAG	0.006	0.005	0	4.1	+-	-	1:1	~3:1

⁹ Отжиг проходил только с одной стороны

Катализаторы 1PDAG, 2PDAG, 4PDAG и 5PDAG синтезировались при одинаковых условиях подготовки носителя (с отжигом в вакууме, но без лазерного отжига). При этом максимальное количество палладия осело при использовании диафрагмы с радиочастотным возбуждением (0.016 % Pd для катализатора 1PDAG). При изменении потенциала от -48 В до + 49 В количество нанесенного палладия сначала уменьшается (с 0.0048 % для катализатора 5PDAG до 0.0029 для катализатора 4PDAG), а впоследствии возрастает до 0.0076 % (для катализатора 2PDAG). При этом минимальное количество серебра осаждается при использовании диафрагмы с потенциалом в 0 В (катализатор 4PDAG), для катализатора 1PDAG (радиочастотное возбуждение диафрагмы) содержание серебра увеличивается до 0.0072 %, а для катализаторов 2PDAG и 5PDAG содержание серебра относительно катализатора 1PDAG возрастает в 1.4-2.3 раза и составляет 0.018 % и 0.011 % соответственно.

Катализатор 3PDAG, полученный при потенциале диафрагмы + 49 В, но с дополнительным лазерным отжигом для более полного удаления адсорбированных газов, в отличие от катализатора 2PDAG (также +49 В, но без лазерного отжига), содержит в 1.8 раз больше палладия (0.014 % Pd), при незначительном снижении содержания серебра (0.011 % Ag). Возможно, использование лазерного отжига для предварительной обработки поверхности под осаждение палладия способствует осаждению большего количества палладия. В случае подготовки поверхности носителя только лазерным отжигом (без отжига в вакууме), как это сделано в случае катализатора 6PDAG, большее количество палладия осаждается на поверхности носителя (0.012 % Pd, в отличие от катализатора 2PDAG с 0.0076% Pd при разнице между катализаторами только в условиях подготовки носителя). Однако содержание серебра оказалось в 4 раза меньше (0.0044% Ag по сравнению с 0.018 % для катализатора 2PDAG).

Для катализаторов 1А и 2А, синтезируемых с использованием сплава палладия и серебра, а также без предварительного отжига, содержание палладия и серебра близки (0.008 % Pd и 0.003 % Ag для катализатора 1А и 0.012% Pd и 0.007 % Ag для катализатора 2А).

Монометаллический катализатор 7PD, синтезируемый без использования серебра в качестве второго металла при потенциале диафрагмы 0 В и подготовке поверхности только отжигом в вакууме, содержит 0.013 % Pd.

Подобные отличия в количестве нанесенного металла могут быть связаны с различной предварительной подготовкой поверхности для нанесения (использование

лазерного отжига или отжига в вакууме, или вовсе без использования предварительного отжига). Кроме того, использование секторной мишени или сплава металлов также может влиять на качество переноса материала. 1А и 2А катализаторы, синтезируемые из сплава палладия и серебра, демонстрируют конечное соотношение металлов очень близким к запланированным. Так, сплав мишени состоял из палладия и серебра в отношении $Pd : Ag = 3 : 1$, а по данным РФЭС (для металлов, лежащих на поверхности) и АЭС-ИСП для катализатора 1А (потенциал диафрагмы при синтезе составлял 0 В) данное соотношение подтверждается. Для катализатора 2А (при синтезе на диафрагму подавалось радиочастотное возбуждение) исходное соотношение очень близко (3:2 по данным АЭС-ИСП и 2:1 по данным РФЭС). По всей видимости, использование сплава в качестве материала мишени и потенциала диафрагмы 0 В позволяет получать биметаллические частицы с заданным соотношением наносимых металлов.

Кроме того, использование второго металла также может влиять на осаждение палладия. Например, катализаторы 4PDAG и 7PD, отличающиеся только наличием серебра в первом случае (потенциал диафрагмы 0 В в обоих случаях), содержат разное количество палладия. При использовании только палладия в качестве мишени, содержание палладия составляет 0.013 %, тогда как при использовании серебра в качестве второго металла, количество осажденного палладия уменьшается почти в 4,5 раза и составляет 0.0029 %.

Полученные образцы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 3.10 представлен типичный обзорный РФЭС-спектр, соответствующий катализатору 1PDAG. В спектре выделяются сигналы кислорода, углерода, серебра и палладия.

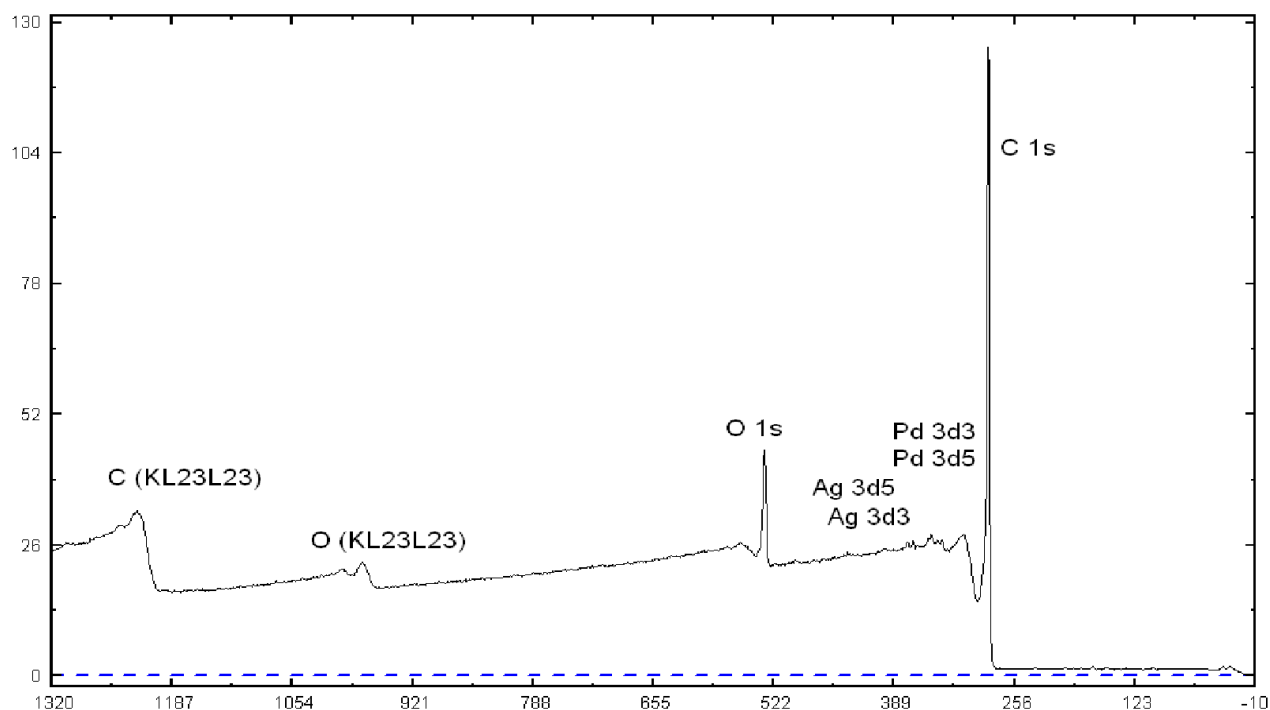


Рис. 3.10. Обзорный РФЭ-спектр катализатора 1PDAG

Данные РФЭС подтверждают низкое содержание палладия на поверхности катализаторов 2PDAG, 4PDAG, 5PDAG (табл. 3.12). Для катализаторов 3PDAG ($U=+49$ В), 6PDAG ($+49$ В) содержание палладия на поверхности по данным РФЭС практически одинаково (0.1; 0.1 и 0.11 ат. % соответственно). Причем по данным количественного анализа содержания палладия в объеме также очень близки (0.014; 0.012 %Pd на 1 г носителя).

В ходе синтеза катализаторов 1А-4А и РАG также было исследование влияние отжига в вакууме на осажденное количество палладия и серебра (табл. 3.13).

Согласно данным табл. 3.13, отжиг в вакууме приводит к увеличению доли осажденного серебра при любом потенциале диафрагмы, как в случае углеродного носителя, так и в случае оксида алюминия. Для образцов, синтезированных при 0, гf и +50 В, также возрастает количество осажденного палладия. Для образца, полученного при -40 В, отжиг существенно влияет на содержание серебра, однако содержание палладия незначительно уменьшается (на 0.2%). Общая тенденция увеличения содержания металлов при отжиге по всей видимости связана с более полным удалением адсорбированных газов с поверхности углеродного носителя, в следствие чего металлы более эффективно переносятся на поверхность носителя. В случае РАG катализатора при отжиге в вакууме содержание серебра увеличивается с 0.8 ат% до 4.6 ат%, а содержание палладия - с 4.8 ат% до 13.8 ат%.

Табл 3.12. Атомные концентрации элементов на поверхности катализаторов 1PDAG-6PDAG, 7PD, 1A-4A, ат%. по данным РФЭС.

Катализатор	Концентрация элементов на поверхности, ат.%				Pd : Ag по РФЭС
	С	О	Ag	Pd	
1PDAG	92.59	7.28	0.07	0.08	~1:1
2PDAG	93.84	6.08	0.05	0.05	1:1
3PDAG	90.95	8.84	0.09	0.10	~1:1
4PDAG	90.90	8.93	0.12	0.06	1:2
5PDAG	93.36	6.53	0.07	0.04	~3:5
6PDAG	91.80	8.08	0.03	0.10	~7:2
7PD	90.13	9.73	0.14	-	-
1A	77.65	18.00	1.10	3.25	~3:1
2A	77.65	17.30	1.75	3.30	~2:1
3A	80.15	16.10	1.30	2.45	~2:1
4A	77.85	18.90	0.95	2.30	2.4:1

Табл. 3.13. Атомные концентрации элементов на поверхности углеродной ткани в зависимости от предварительного отжига поверхности

Катализатор	Потенциал диафрагмы, В	Предварительная обработка поверхности	Концентрация элементов на поверхности, ат. %				Pd : Ag
			С	О	Ag	Pd	
1А	0	Отжиг	75.2	19.3	1.6	3.9	2.4:1
		-	80.1	16.7	0.6	2.6	4.3:1
2А	Rf	Отжиг	76.0	18.3	1.9	3.8	2.0:1
		-	79.3	16.3	1.6	2.8	1.7:1
3А	+50	Отжиг	75.3	19.4	1.9	3.4	1.8:1
		-	85.0	12.8	0.7	1.5	2.1:1
4А	-40	Отжиг	77.3	19.3	1.2	2.2	1.8:1
		-	78.4	18.5	0.7	2.4	3.4:1
РАG	0	Отжиг	81.6	-	4.6	13.8	3:1
		-	94.4	-	0.8	4.8	6:1

Отношение Pd : Ag в катализаторе 1PDAG по данным АЭС-ИСП (табл. 3.11) составляет 2 : 1, тогда как по РФЭС, где учитываются атомы палладия и серебра на поверхности носителя, соотношение составляет 1 : 1. Такая разница может быть связана с тем, что часть палладия покрыта серебром. При этом образуется система

«egg-shell», где в качестве центра частицы выступает палладий, а в качестве оболочки – серебро. Аналогичную ситуацию можно предположить для катализатора 4PDAG, где, несмотря на очень низкое содержание серебра (менее 0,002 %), соотношение Pd : Ag = 1 : 2, т.е. серебра в исследуемой поверхности в 2 раза больше, чем палладия.

Согласно литературным данным, для металлического палладия $3d_{5/2}$ энергия связи составляет 335.6 эВ [153]. Энергии связи 337.24 эВ соответствует оксиду палладия(II) PdO [154]. Энергии связи 338.8 эВ и 339,3 эВ могут соответствовать оксидам палладия в более высоких степенях окисления [155, 156]. Для серебра Ag^0 характерна энергия связи в 368,10 эВ, а для Ag_2O - 367,7 эВ [157]. Энергия связи 369.0 эВ характерна для Ag^{+1} [158], уменьшение энергии связи в спектре $Ag 3d_{5/2}$, может быть связано с влиянием палладия в биметаллических системах [159].

Исходя из данных РФЭС (табл. 4.6), можно сделать вывод, что на поверхности катализаторов палладий находится как в металлическом состоянии, так и в виде оксидов с различными степенями окисления. По данным расшифровки спектров Pd3d, катализаторы 3PDAG и 6PDAG содержат на поверхности как металлический палладий и оксид палладия, так и палладий с сигналами с более высокой энергией (337,6 и 338,9 эВ для катализатора 3PDAG и 338,2 эВ и 339,4 эВ для катализатора 6PDAG), вероятно, соответствующим оксидам палладия более высоких степеней окисления. Возможно, это связано с условиями предварительной обработки поверхности, например, для катализатора 6PDAG не было предварительно отжига носителя в вакууме, а для катализатора 3PDAG использовался как отжиг в вакууме, так и отжиг лазером. Катализаторы 1PDAG, 2PDAG, 5PDAG согласно данным РФЭС, содержат только металлический палладий на поверхности, а катализаторы 4PDAG и 7PDAG имеют как металлический палладий, так и оксид палладия. Для катализаторов 1A-4A и PAG, содержание окисленного палладия меньше для стороны углеродной ткани, которая была отожжена в вакууме перед нанесением, что связано с более полным удалением адсорбированного кислорода с поверхности углеродного носителя.

Согласно данным электронного состояния серебра (табл. 4.7), все катализаторы кроме катализаторов 2PDAG и PAG имеют сигналы, характерные для серебра в составе биметаллических палладий-серебряных наночастиц [160], в связи с чем можно сделать вывод, что на данных катализаторах металлы находятся на носителе не отдельно друг от друга, а присутствуют в виде биметаллических палладий-серебряных частиц. Для катализатора 2PDAG можно сделать вывод, что палладиевые и серебряные частицы большей частью расположены отдельно друг от друга, однако отсутствие сигналов,

характерных для биметаллических палладий-серебряных систем, может быть связано с тем, что по данным АЭС-ИСП, серебра в 2,5 раза больше, чем палладия, в связи с чем вероятность нахождения отдельных частиц серебра, не связанных с палладием, гораздо выше, чем в остальных катализаторах. Для катализаторов 1А-4А характерно содержание металлического серебра, соответствующего биметаллической системе Pd_xAg_y , нанесенной на углерод. Отжиг, согласно опытным данным, не влияет на зарядовое состояние серебра.

Микрофотографии катализаторов и распределения частиц по размерам на поверхности носителей представлены на рис. 4.12-4.20. Катализаторы характеризуются широким распределением частиц по размерам (например, для катализатора 4PDAG характерны частицы размером от 1 до 13 нм). Однако средний размер частиц колеблется от 2 до 5,2 нм в зависимости от условий синтеза катализаторов. Сделать однозначный вывод о зависимости размеров частиц от потенциала диафрагмы невозможно, поскольку содержание металла в синтезированных катализаторах сильно отличается (например, для катализаторов 1PDAG и 2PDAG в условиях синтеза изменяется только потенциал диафрагмы, тогда как средний размер частиц одинаков, а содержание металла различается в 2,1 раз). Возможно, на количество осажденного металла и размеры частиц также влияет предварительная обработка поверхности носителя перед нанесением.

Для катализаторов 1PDAG-6PDAG была получена дифракция в режиме SAED (дифракция в выбранной области). Изображения электронной дифракции были проанализированы с помощью программы ProcessDiffraction, полученные межплоскостные расстояния представлены в табл. 4.4. Согласно полученным данным на поверхности катализаторов возможно выделить фазы металлического палладия (для катализатора 2PDAG согласно данным на поверхности фаза Pd^0 отсутствует), оксида палладия (II), металлического серебра и оксида серебра (I). Для катализатора 2PDAG наличие фазы металлического палладия было установлено анализом картин электронной дифракции, полученных с использованием ПЭМ высокого разрешения (табл. 4.5). Для катализатора 2PDAG картина электронной дифракции была снята для участка поверхности, изображенного на рис. 4.21. Наличие оксидов металлов связано с тем, что наночастицы металлов быстро окисляются кислородом воздуха. Кроме этого, возможно окисление наночастиц в процессе синтеза из-за наличия адсорбированного кислорода на поверхности углеродной ткани. Наличие палладия и серебра для

катализаторов 2PDAG и 3PDAG также было подтверждено EDX-спектрами (рис. 4.22, 4.23, соответственно).

Катализаторы 1A и 2A были исследованы методом ПЭМ высокого разрешения. Микрофотография катализатора 1A и EDX-спектр приведены на рис. 4.24 и 4.25, соответственно. Микрофотография катализатора 2A и EDX-спектр приведены на рис. 4.26 и 4.27, соответственно. Наличие палладия и серебра подтверждается полученным данным из спектров EDX для катализаторов 1A и 2A. Для катализатора 2A было проведено картирование (рис. 4.28). При наложении карты распределения элементов Pd и Ag друг на друга, можно сделать вывод, что на поверхности носителя присутствуют биметаллические частицы.

Биметаллические палладий-серебряные катализаторы были испытаны в гидрировании фенилацетилена, изопрена, акрилонитрила, октина-1, лимонена и γ -терпинена. Фенилацетилен гидрировался на полученных катализаторах до стирола. В качестве нежелательного продукта образовывался этилбензол (табл. 3.14)

Катализаторы 1PDAG, 4PDAG, 5PDAG, 6PDAG не проявляли каталитической активности в данных условиях (табл. 3.14). Для катализаторов 4PDAG и 5PDAG это может быть связано с очень низким содержанием металла (для катализатора 4PDAG содержания палладия составляет 0,0029 %, для катализатора 5PDAG – 0,0048 %). Катализатор 2PDAG также содержит сравнительно небольшое количество палладия (0,0076 %), но значение $TOF=2 \text{ сек}^{-1}$ в сравнении с, например, катализатором 3PDAG ($TOF = 38 \text{ сек}^{-1}$), очень мало. Это, по-видимому, связано с блокированием поверхности палладия частицами серебра.

Катализатор 1PDAG из-за наличия на поверхности частиц «egg-shell» типа (рис. 3.10, а), где в качестве ядра выступает палладий, а в качестве оболочки – серебро, не проявляет каталитической активности. Исходя из особенности строения активной фазы, можно сделать вывод, что из-за наличия серебра на поверхности активных центров палладиевой частицы происходит значительное уменьшение каталитической активности (в данных условиях реакция не проходит). По всей видимости, отсутствие каталитической активности для катализатора 4PDAG также объясняется наличием частиц активной фазы «egg-shell» типа.

Табл. 3.14. Данные по активности полученных катализаторов в гидрировании фенилацетилена. Условия реакции: 80°C, 35 атм. Н₂, 150 мкл субстрата, 850 мкл бензола, 10 мг кат.

Катализатор	Конверсия по стиролу, %	TOF, сек⁻¹	Селективность по стиролу, %
1PDAG	0	-	-
2PDAG	4	2	100
3PDAG	38	11	98
4PDAG	0	-	-
5PDAG	0	-	-
6PDAG	0	-	-
7PD	100	29	64
1A	63	32	92
2A	18	6	94

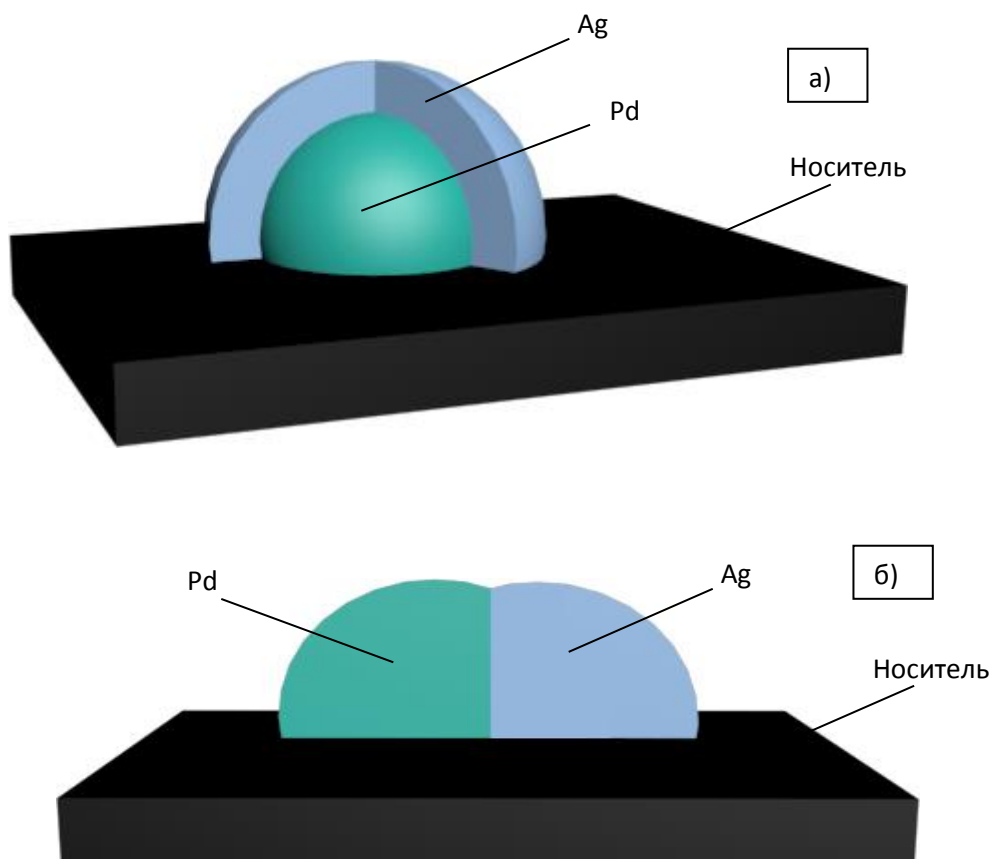


Рис. 3.11. Различные типы частиц на поверхности носителя: а) частица «egg-shell» типа, б) биметаллическая палладий-серебряная частица с доступной для субстрата палладиевой поверхностью.

В свою очередь, катализаторы 3PDAG, 7PD, 1A, 2A демонстрируют заметно большую каталитическую активность (табл. 3.14) по сравнению с остальными катализаторами.

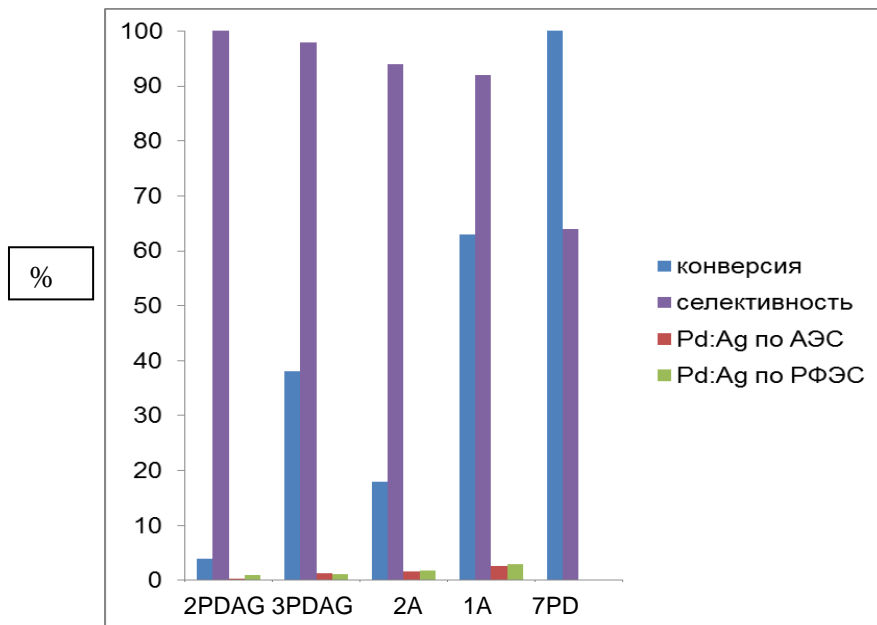


Рис. 3.12. Зависимость селективности и конверсии от соотношения палладия и серебра.

Согласно полученным данным (рис. 3.12) максимальная каталитическая активность (при селективности по стиролу 64%) и количественная конверсия соответствует катализатору 7PD, содержащему только палладий в качестве активного компонента. Однако с увеличением содержания серебра относительно палладия селективность закономерно увеличивается при уменьшении конверсии и, соответственно, каталитической активности. Так, для катализатора 2PDAG с соотношением Pd : Ag по АЭС-ИСП 2:5, селективность по стиролу составляет 100% при самой низкой конверсии – 4 %. С увеличением доли серебра для катализаторов 3PDAG, 2A и 1A (4:3, 3:2 и 3:1 соответственно) уменьшается селективность (с 98% до 92%) с возрастанием конверсии (с 38% до 63%, при этом каталитическая активность закономерно возрастает). Полученный характер зависимости селективности от конверсии в гидрировании фенилацетилена согласуется с литературными данными по гидрированию фенилацетилена на биметаллических катализаторах [158, 161].

По всей видимости, введение промотора изменяет электронное состояние палладиевой частицы. За счет смещения электронной плотности с серебра на палладий,

уменьшается положительный заряд на палладии, вызванный смещением электронной плотности с палладиевой частицы на углеродную ткань и уменьшается энергия адсорбции ненасыщенного субстрата (в данном случае фенилацетилена) на поверхность палладия, что ведет к снижению каталитической активности. Кроме этого, уменьшается энергия адсорбции стирола на поверхности палладия, из-за чего возрастает вероятность десорбции стирола с активного центра и уменьшается доля стирола при конкурентной адсорбции с фенилацетиленом, вследствие чего увеличивается селективность по стиrolу.

Для частиц биметаллических катализаторов 3PDAG, 1A и 2A, согласно проведенным исследованиям, возможно предположить строение, соответствующее биметаллическим палладий-серебряным частицам, в которых часть активных центров палладия доступно для субстрата (рис. 3.11, б), вследствие чего подобные катализаторы проявляют каталитическую активность более низкую, чем палладиевые катализаторы, но более высокую селективность по олефинам.

Изучение кинетики процесса гидрирования фенилацетилена на катализаторе 3PDAG (рис. 4.50) свидетельствует о том, что первоначально основным продуктом реакции является стирол, который затем медленно гидрируется до этилбензола. При увеличении времени реакции конверсия увеличивается, однако селективность несколько уменьшается. Вероятно, с уменьшением доли фенилацетилена вероятность адсорбции стирола на активных центрах палладиевой частицы, не занятый фенилацетиленом, возрастает, и, как следствие, увеличивается скорость его гидрирования.

Гидрирование изопрена проводили на биметаллических палладий-серебряных катализаторах 3PDAG, 1A-4A, а также на катализаторе сравнения 7PD, содержащем только палладий (табл. 3.15). Изопрен гидрировался до олефинов: 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2 и 3-метил-бутен-1. В качестве продукта полного гидрирования образуется изопентан.

В качестве основного продукта реакций образовывались моноолефины (3-диметилбутен-1, 2-метилбутен-1 и 2-метил-бутен-2), а также до 6% и 13% 2-метилбутана на катализаторах 3 и 7 соответственно. Селективность по моноолефинам составляла 94% для палладий-серебряного катализатора 3PDAG, 88-100% для катализаторов 1A-4A и 87% для палладиевого катализатора (табл. 3.15). Конверсия на биметаллическом катализаторе 3PDAG оказалась в 2 с лишним раза меньше, чем на

палладиевом катализаторе 7PD (гидрирование проводилось при одних и тех же условиях).

Табл. 3.15. Данные по активности синтезированных катализаторов в гидрировании изопрена

Катализатор	Конверсия по олефинам, %	TOF, сек ⁻¹	Селективность по моноолефинам, %
3PDAG	26 ¹⁰	9	94
7PD	57	26	87
1A	86 ¹¹	8	100
2A	63	4	88
3A	83	4	99
4A	71	9	93

Каталитическая активность для катализаторов 3PDAG, 1A и 4A практически одинаковая (9, 8 и 9 сек⁻¹, соответственно). Причем для катализатора 1A, демонстрирующего меньшую каталитическую активность (8 сек⁻¹) в данном ряду, характерная селективность 100% по олефинам. Для катализаторов 3PDAG и 4A активность выше (8сек⁻¹) при практически одинаковой селективности (94 и 93%, соответственно). Катализаторы 2A и 3A среди катализаторов 1A-4A, синтезированных с использованием мишени из палладий-серебряного сплава, демонстрируют меньшую каталитическую активность (4 сек⁻¹), что может быть связано с большим количеством серебра на поверхности (табл. 3.12).

¹⁰ Условия реакции на катализаторах 3PDAG и 7PD: 80°C, 35 атм. Н₂, 1 час, 150 мкл изопрена, 850 мкл бензола, 10 мг кат.

¹¹ Условия реакции на катализаторах 1A-4A : 80°C, 35 атм. Н₂, 2 часа, 150 мкл изопрена, 850 мкл бензола, 30 мг кат.

Увеличение селективности по моноолефинам и уменьшение конверсии при введении серебра в качестве промотора согласуется с литературными данными по гидрированию изопрена [162, 163]. Аналогичная зависимость прослеживается в гидрировании фенилацетилена.

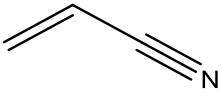
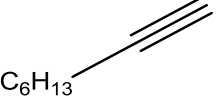
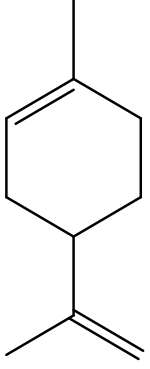
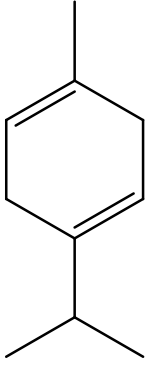
С ростом времени реакции для катализатора 3PDAG наблюдалось уменьшение селективности, что также связано с уменьшением доли адсорбированного изопрена и, соответственно, с возрастанием доли свободных каталитических центров на поверхности палладиевой частицы, доступных для адсорбции и дальнейшего гидрирования олефинов (рис. 4.51). Для катализаторов 3PDAG и 7PD выходы, близкие к количественным при данных условиях, достигаются при 5 часах.

На биметаллическом катализаторе 3PDAG и монометаллическом палладиевом катализаторе 7PD были прогидрированы акрилонитрил, октин-1, лимонен и γ -терпинен (табл. 3.16).

Кроме того, была проведена попытка гидрирования на катализаторе 3PDAG следующих субстратов: коричный альдегид, метакрилонитрил, 1,4-дифенилбутadiен, 2,5-диметилгексадиен-2,4, терпинолен и α -терпинен. Катализатор не проявил никакой каталитической активности во всех случаях.

Полученные данные (табл. 3.16) демонстрируют, что с введением серебра в качестве промотора каталитическая активность закономерно уменьшается (для гидрирования акрилонитрила с 19,2 до 9,7 сек⁻¹, для октина-1 с 21,6 до 3,5 сек⁻¹, для лимонена с 1,4 до 0,1 сек⁻¹, для γ -терпинена с 2,6 до 1,2 сек⁻¹).

Табл. 3.16. Данные по активности полученных катализаторов в гидрировании различных субстратов. Условия реакции: 80°C, 35 атм. H₂, 1 час, 150 мкл субстрата, 850 мкл бензола, 10 мг катализатора.

		Акрилонитрил 	Октин-1 	Лимонен 	γ-терпинен 
Катализатор 3PDAG	Конверсия по целевому продукту ¹² , %	20	16	1	6
	TOF, сек ⁻¹	9,7	3,5	0,1	1,2
	Селективность по целевому продукту, %	89	100	100	94
Катализатор 7PD	Конверсия по целевому продукту, %	40	100	7	12
	TOF, сек ⁻¹	19,2	21,6	1,4	2,6
	Селективность по целевому продукту, %	80	83	80	75

¹² Целевой продукт для гидрирования акрилонитрила – этилнитрил. Для октина-1, лимонена и γ-терпинена – алкены.

Интересно отметить, что в зависимости от электронной структуры субстратов изменяется каталитическая активность. При гидрировании на палладий-серебряном катализаторе 3PDAG наибольшая каталитическая активность ($\text{TOF} = 9,7 \text{ сек}^{-1}$) соответствует акрилонитрилу, содержащему нитрильную группу (содержащей π -электроны) и двойную связь $\text{C}=\text{C}$, также содержащей π -электроны. По всей видимости, по сравнению с октином-1, лимоненом и γ -терпиненом, акрилонитрил сильнее адсорбируется на поверхности палладиевой частицы, что при его гидрировании обуславливает максимальную каталитическую активность катализатора 3PDAG в данном ряду. Гидрирование октина-1 проходит с более низкой скоростью на катализаторе 3PDAG ($\text{TOF}=3,5 \text{ сек}^{-1}$) по сравнению с гидрированием акрилонитрила. Видимо, адсорбция на палладий-серебряном катализаторе октина-1 ниже, чем адсорбция акрилонитрила. Однако в случае палладиевого катализатора 7PD, каталитическая активность в гидрировании акрилонитрила и октина-1 (19,2 и 21,6 сек^{-1}) очень близки, что может говорить об очень близкой энергии адсорбции данных субстратов на палладиевой частице. Видимо, введение серебра в каталитическую систему гораздо сильнее уменьшает энергию адсорбции октина-1 по сравнению с акрилонитрилом. Возможно, энергия адсорбции акрилонитрила объясняется наличием в субстратах двух центров с избыточной электронной плотностью (нитрильная и этиленовая группы) или поляризацией нитрильной группы в молекуле акрилонитрила. Наличие двух центров с избыточной электронной плотностью может привести к адсорбции на один из центров палладия, не имеющего существенного изменения электронной плотности из-за наличия серебра, что также может привести к увеличению энергии адсорбции.

Каталитическая активность катализаторов 3PDAG и 7PD в гидрировании акрилонитрила близка к каталитической активности в гидрировании изопрена (табл. 4.6): для изопрена 9 и 26 сек^{-1} , для акрилонитрила 9,7 и 19,2 сек^{-1} , соответственно. Данную зависимость можно объяснить схожим электронным строением молекул и наличием сопряжения.

Гидрирование γ -терпинена проходит при меньших скоростях, чем гидрирование акрилонитрила и октина-1, но с большими, чем лимонена (0,1 сек^{-1} для катализатора 3 и 1,4 сек^{-1} для катализатора 7). Несмотря на схожее геометрическое строение, данная зависимость также может связана с большей адсорбцией γ -терпинена, имеющего две двойные связи в кольце, в связи с чем более вероятно плоская адсорбция кольца на поверхности палладия. В случае лимонена адсорбция может быть не плоской, а,

например, только концевой этиленовой группой. Адсорбция за счет только одной С=C связи энергетически менее сильная, чем адсорбция за счет двух С=C связей, что также ведет к уменьшению скорости реакции, что и наблюдается для гидрирования лимонена (0,1 и 1,4 сек⁻¹ для катализатора 3PDAG и 7PD соответственно).

Табл. 3.17. Данные по активности полученных катализаторов реакции конкурентного гидрирования смеси фенилацетилен-стирол. Условия реакции: 80°C, 35 атм. Н₂, 1 час, 150 мкл субстрата, 850 мкл стирола, 10 мг катализатора.

Вещество	Содержание в смеси, %			
	До реакции	После реакции		
		1А	2А	3PDAG
Стирол	85,0	93,2	87,0	90,6
Фенилацетилен	15,0	5,0	12,0	9,0
Этилбензол	-	1,8	1,0	0,4

При гидрировании смеси фенилацетилена и стирола, содержащей 85% стирола и 15% фенилацетилена (табл. 3.17), наименьшее количество этилбензола образуется при использовании катализатора 3PDAG (0,4 %), что может быть связано с наибольшим содержанием серебра (Pd : Ag = 1:1). С увеличением отношения Pd : Ag с 2:1 до 3:1 для катализаторов 2А и 1А, соответственно (по данным РФЭС), доля этилбензола возрастает с 1,0 до 1,8 %. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что с увеличением доли серебра, уменьшается доля продукта избыточного гидрирования – стирола – в конкурентном гидрировании фенилацетилена.

Гидрирование фенилацетилена на катализаторе PAG (рис. 4.52) проходит с максимальной конверсией 25%, при этом каталитическая активность (TOF) составила 3 сек⁻¹ по стирулу, селективность по стирулу не более 96%. При гидрировании изопрена на катализаторе PAG (рис. 4.53) каталитическая активность составила 33 сек⁻¹, что меньше при гидрировании изопрена на палладиевом катализаторе без серебра. Однако селективность по алкенам при гидрировании изопрена на PAG достигает 99%, что согласуется с литературными данными по гидрированию ненасыщенных соединений на биметаллических палладий-серебряных катализаторах. Катализатор PAG был сравнен с синтезированным ранее палладий-серебряным катализатором (PdAg/C), нанесенным на

углеродную ткань с помощью метода лазерной абляции. TOF для PdAg составляет 33 сек⁻¹, а для PdAg/C всего 8 сек⁻¹.

3.2. Синтез и исследование палладиевых катализаторов на основе мезопористых органических носителей

В работе были синтезированы катализаторы на основе мезопористых углеродных материалов (табл. 4.9) с использованием темплатов F127 и P123. На основе полученных носителей синтезированы катализаторы (табл. 3.18). Для сравнения каталитической активности в работе был использован коммерчески доступный катализатор Pd/AC, представляющий собой палладий, нанесенный на активированный уголь. Содержание Pd составляло 10% по массе. Средний размер частиц палладия в катализаторе Pd/AC составил 2.2±0.7 нм.

Табл. 3.18. Палладиевые катализаторы, нанесенные на мезопористые носители

Катализатор ¹³	Площадь поверхности носителя, м ² /г ¹⁴	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм	Средний размер частиц, нм
1	14.3	0.04	20.4	5.2±1.7
2	31.4	0.09	11.7	4.1±1.2
3	124.8	0.13	7.0	3.5±1.3
4	256.6	0.15	5.0	2.2±1.0
5	366.6	0.29	3.7	4.9±1.3
6	126.9	0.08	3.2	4.9±1.6
7	418.2	0.30	3.5	3.3±0.9

Микрофотографии и распределение частиц по размерам для катализаторов 1-7 и Pd/AC показаны на рис. 4.29. Для катализаторов 1 и 2, обладающих малой площадью поверхности и относительно небольшим количеством пор большого размера, характерно широкое распределение частиц металла по размерам (рис. 4.29). Средний

¹³ Расчетное содержание палладия составляло 2% по массе

¹⁴ Площадь поверхности рассчитана с использованием модели BET; объем и размер пор рассчитаны с использованием модели ВЖН на основании адсорбционной ветви изотермы.

размер частиц изменяется от 4.1 до 5.2 нм для катализаторов 2 и 1 соответственно. Частицы и агломераты частиц расположены на поверхности носителей. Для катализаторов 3 и 6, обладающих средней по величине площадью поверхности (табл. 3.18), средний размер частиц составляет 3.5 и 4.9 нм соответственно. В катализаторе 3 частицы расположены как на поверхности, так и внутри пор размером 7.0 нм. В катализаторе 6 с размером пор 3.2 нм, только небольшая доля частиц металла расположена внутри пор. Основная доля наночастиц расположена на поверхности носителя. Для образцов 4, 5, 7 и Pd/AC, обладающих относительно большой площадью поверхности, размер частиц изменяется от 2.2 нм для 4 и Pd/AC до 4.9 нм для 5. В образцах 4, 7 и Pd/AC наибольшая доля частиц расположена внутри пор. В образце 5 с размером пор 3.7 нм приблизительно четверть частиц расположена внутри пор, тогда как основная часть находится на поверхности носителя. Наибольшая доля поверхностных атомов палладия (40%) характерна для катализаторов 4 и Pd/AC. Следует отметить, что введение азотных групп в мезопористую структуру привело к снижению площади поверхности и увеличению размера пор носителя 4 по сравнению с мезопористыми носителями 5 и 7, не содержащими азот. Кроме того, катализатор 4 на основе данного носителя обладает наименьшим в серии размером наночастиц палладия (2.2 нм).

Анализ методом РФЭС (табл. 4.8) показал во всех исследуемых образцах (1-4) наличие характеристических пиков групп, присутствующих в структуре фенол-мочевино-формальдегидного полимера, а в образцах (5-7) наличие характеристических пиков групп, присутствующих в структуре фенол-формальдегидного полимера. Следует отметить, что в образце 4 соотношение групп NCON/C-C значительно больше по сравнению с образцами 1, 2 и 3. Для образцов 1 и 2 с увеличением времени отжига соотношение площадей характеристических пиков меняется незначительно, тогда как увеличение температуры отжига для образца 3 приводит к значительному снижению сигналов всех групп, за исключением ароматических C-C, C-H. В образце 5 присутствует сигнал, энергия связи которого соответствует группе C=O, что говорит о частичном окислении образца в ходе отжига.

Для образцов 1, 2, 3 отжиг темплата осуществляли в условиях вакуумирования, что могло способствовать наиболее полному удалению темплата из пор полимера; отжиг образца 4 производился без применения вакуумирования (табл. 4.9).

Согласно данным ЯМР C^{13} MAS, в спектре образца 4 выделяются сигналы 125-130 и 150-155 м.д., в спектрах образцов 5-7 – 125-130, 150-155 и 15-40 м.д. (рис. 3.13). При этом сигнал 125-130 м.д. можно отнести к углероду ароматического кольца, сигнал 150-155 м.д. – к углероду ароматического кольца, связанному с фенольным гидроксилем, сигнал 15-40 м.д. - к сигналам в алифатической области. Увеличение температуры отжига темплата до 450 °С приводит к частичному зауглероживанию образца, о чем свидетельствует увеличение площади пика, соответствующего ароматическим связям С-С, С-Н по сравнению с площадями остальных сигналов в спектре РФЭС образца 3. Кроме того, вакуумирование в ходе отжига приводит к значительному снижению соотношения групп NCON/С-С в образцах (табл. 4.8).

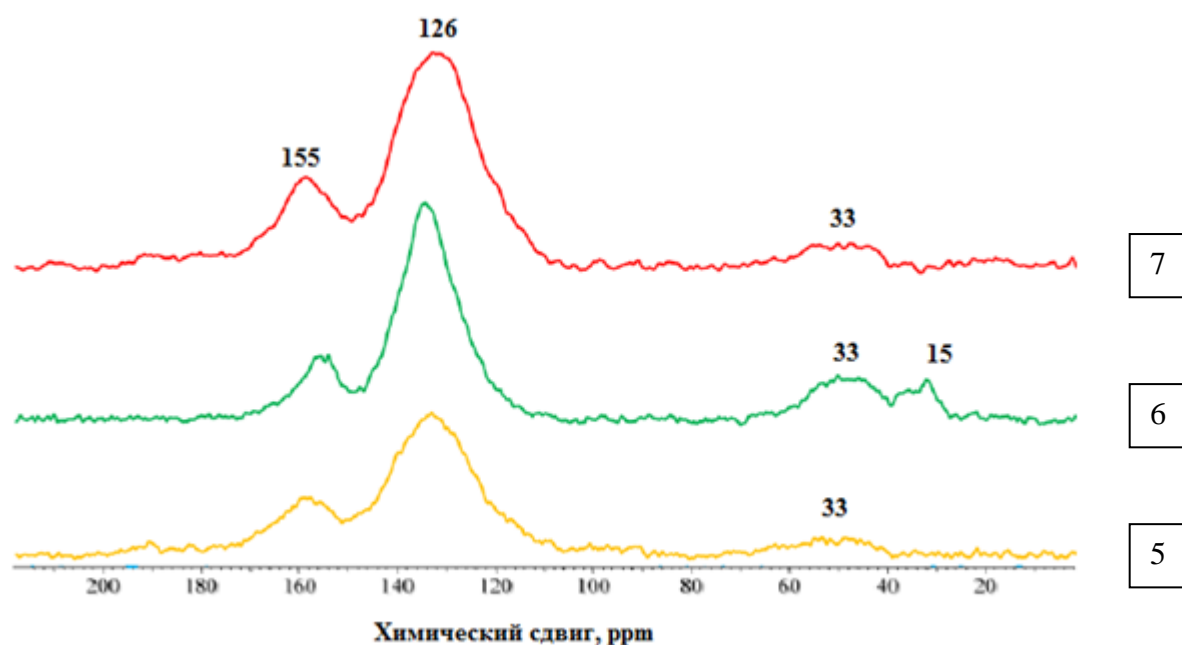


Рис. 3.13. Спектры ЯМР C^{13} MAS образцов 5, 6, 7.

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, образец 4 обладает значительно большей площадью поверхности ($256.6 \text{ м}^2/\text{г}$) и узким распределением пор по размерам по сравнению с образцами 1, 2 и 3 (14.3 , 31.4 и $124.8 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно) (табл. 3.18). Образцы 5 и 7 обладают большей площадью поверхности (366.6 и $418.2 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно) по сравнению с образцом 6 ($126.9 \text{ м}^2/\text{г}$). На микрофотографии образца 5, полученной с использованием метода ПЭМ, можно отчетливо наблюдать параллельные полосы, характерные для мезопористых материалов, обладающих гексагональной сингонией. На изображении образца 6 полости практически незаметны или отсутствуют (рис. 3.14).

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, образец 4 обладает упорядоченной мезопористой структурой, в отличие от образцов 1, 2 и 3. Отжиг темплата в условиях вакуумирования приводит к разрушению мезопористой структуры. Механическое напряжение, создаваемое вакуумом, в условиях воздействия высокой температуры вызывает деформацию стенок пор и последующее их схлопывание. Зауглероживание образца также приводит к укреплению пористой структуры и увеличению ее устойчивости к воздействию механического напряжения, о чем говорит увеличение площади поверхности у образца 3 по сравнению с образцами 1 и 2 (табл. 3.18). Согласно данным ПЭМ и данным низкотемпературной адсорбции азота, образцы 5 и 7 обладают упорядоченной мезопористой структурой, в отличие от образца 6. Следует отметить, что с уменьшением соотношения темплат/фенол для образцов 5 и 7 (табл. 4.9), наблюдается незначительное увеличение площади поверхности образца (табл. 3.18). Отсутствие мезопористой структуры у образца 6 возможно, объясняется тем, что для синтеза образцов 5 и 7 в качестве темплата использовался плюроник F127, тогда как для синтеза образца 6 – плюроник P123. Мольное соотношение фенол/темплат для образцов 5, 6 и 7 практически одинаковое (табл. 4.9), тогда как количество этиленоксидных групп, отвечающих за формирование водородных связей между мономерами прекурсора и темплом, в расчете на мономер плюроника для P123 меньше, чем для F127 (40 и 212 соответственно). По-видимому, плюроник P123 менее эффективно организует вокруг себя фенол-формальдегидные мономеры, в результате чего в образце 6 полученная пористая структура в ходе отжига деформируется, а поры – схлопываются, что, таким образом, приводит к отсутствию в образце 6 упорядоченной мезопористой структуры.

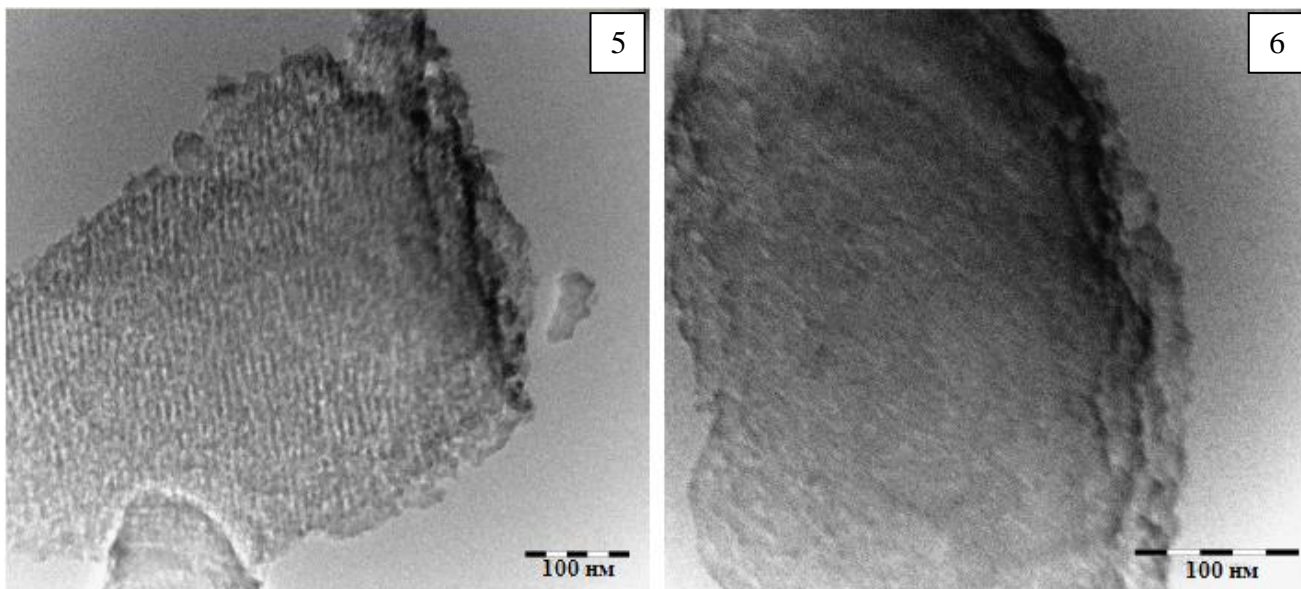


Рис. 3.14. Микрофотографии образцов 5 и 6.

Согласно данным РФЭС (табл. 3.19) на поверхности катализаторов палладий представлен в виде металлических наночастиц (Pd^0) и в виде оксида палладия (PdO). Соотношение $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{2+}$ варьируется от $\sim 1:1$ для катализаторов 2, 4, 6, 7 и до $\sim 1:4$ для образцов 1, 3, 5, Pd/AC. Наличие оксида палладия связано с тем, что наночастицы Pd^0 легко окисляются кислородом воздуха. Присутствие атомов палладия на поверхности носителей в двух валентных состояниях не оказывает влияния на каталитическую активность в реакциях гидрирования, так как в условиях рассматриваемых реакций оксид палладия быстро восстанавливается до Pd^0 благодаря взаимодействию с газообразным водородом из реакционной смеси. Содержание палладия на поверхности образцов 1-4 изменяется с 22% для 1 до 10% для 4 (табл. 3.19). Это объясняется тем, что с ростом площади поверхности и пористости образцов, количество палладия, содержащегося на поверхности, уменьшается, а количество палладия, содержащегося в порах, растет.

Табл. 3.19. Результаты анализа катализаторов 1 – 7 и Pd/AC методом РФЭС.

Катализатор	Компонент, эВ (расшифровка)	Доля компонента, %	Концентрации элементов на поверхности, ат.%			
			Pd	C	O	N
1	335.2 (Pd ⁰)	19	22	42	23	13
	337.8 (Pd ²⁺)	81				
2	335.8 (Pd ⁰)	54	14	60	16	10
	337.3 (Pd ²⁺)	46				
3	336.7 (Pd ⁰)	16	11	60	17	12
	337.5 (Pd ²⁺)	84				
4	337.4 (Pd ⁰)	59	10	46	29	15
	339.1 (Pd ²⁺)	41				
5	336.4 (Pd ⁰)	6	16	59	26	-
	337.5 (Pd ²⁺)	94				
6	336.0 (Pd ⁰)	59	11	60	29	-
	337.3 (Pd ²⁺)	41				
7	336.2 (Pd ⁰)	47	10	61	28	-
	337.6 (Pd ²⁺)	53				
Pd/AC	336.4 (Pd ⁰)	14	18	65	17	-
	337.4 (Pd ²⁺)	86				

Табл. 3.20. Результаты гидрирования различных субстратов на катализаторах 1-7 и Pd/AC

Катализатор	Гидрирование фенилацетилена ¹⁵			Гидрирование изопрена ¹⁶			Гидрирование 2,5-диметил-2,4-гексадиена ¹⁷			Гидрирование 1,4-дифенил-1,3-бутадиена ¹⁸		
	Конверсия, %	ТОФ, мин ⁻¹	Сел-ть ¹⁹ , %	Конверсия, %	ТОФ, мин ⁻¹	Сел-ть, %	Конверсия, %	ТОФ, мин ⁻¹	Сел-ть, %	Конверсия, %	ТОФ, мин ⁻¹	Сел-ть %
1	66	2593	98	63	5001	99	31	2398	100	6	21	12
2	48	1487	98	50	3082	99	32	1939	100	9	22	13
3	42	1367	98	60	3911	99	29	1863	100	5	14	7
4	64	896	89	66	1849	99	47	1294	100	16	19	16
5	69	2043	92	68	4060	99	53	3137	100	34	83	87

¹⁵ Условия реакции: Pd⁰/субстрат = 1:8000 (мольн.), 15 мин., 80 °С, 10 атм. Н₂.

¹⁶ Условия реакции: Pd⁰/субстрат = 1:16000 (мольн.), 15 мин., 80 °С, 10 атм. Н₂.

¹⁷ Условия реакции: Pd⁰/субстрат = 1:16000 (мольн.), 15 мин., 80 °С, 10 атм. Н₂.

¹⁸ Условия реакции: Pd⁰/субстрат = 1:8000 (мольн.), 3 часа., 80 °С, 10 атм. Н₂.

¹⁹ Во всех случаях селективность рассчитывалась по алкенам (в случае фенилацетилена – по стиролу)

6	64	1895	95	57	3364	99	14	794	100	2	5	87
7	74	1476	92	64	2579	99	60	2388	100	23	38	79
Pd/AC	92	1219	85	94	2484	95	100	2652	99	14	16	15

В гидрировании фенилацетилена, изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4 на катализаторах 1-4, каталитическая активность растет с ростом размера частиц металла, что согласуется с литературными данными по гидрированию ацетиленовых и диеновых углеводородов на наночастицах палладия [106]. Традиционный катализатор гидрирования Pd/AC проявляет несколько большую активность, чем катализатор 4 (табл. 3.20), несмотря на сравнимый размер частиц. По-видимому, это может быть связано с различием пористых структур катализатора 4 и катализатора Pd/AC, где последний характеризуется большей доступностью каталитически активных центров. Кроме этого, носитель катализатора 4 содержит в своей структуре кислородсодержащие фрагменты, благодаря которым увеличивается электронная плотность на металле, что приводит к снижению удельной каталитической активности.

Палладий на поверхности носителей, согласно проведенным исследованиям, находится в двух валентных состояниях и не оказывает влияния на каталитическую активность в реакциях гидрирования, так как в условиях рассматриваемых реакций оксид палладия быстро восстанавливается до Pd⁰ благодаря взаимодействию с газообразным водородом из реакционной смеси.

При гидрировании 1,4-дифенил-1,3-бутадиена активность катализаторов 1, 2 и 4 практически не меняется с изменением размеров частиц палладия (табл. 3.20). Однако для 3 катализатора со средним размером частиц 3.5 нм каталитическая активность уменьшается в 2 раза и составляет 14 мин⁻¹. Причем площадь поверхности носителя и средний размер частиц, по-видимому, не влияют на каталитическую активность (табл. 3.18, рис. 3.15). Подобная зависимость может быть связана с тем, что на катализаторах 1 и 2 гидрирование идет на внешней поверхности носителя и решающую роль играют размерные эффекты наночастиц палладия. В катализаторе 4 из-за наибольшей поверхности субстрат может проникать вглубь носителя, однако из-за диффузных ограничений продукты не сразу покидают поры носителя, за счет чего конверсия, а, следовательно, и TOF, растут. По всей видимости для катализатора 3 продукты гидрирования 1,4-дифенил-1,3-бутадиена могут, по сравнению с гидрированием на катализаторе 4, легче десорбироваться с поверхности носителя. Видимо, большее влияние оказывает размерный эффект, чем геометрия носителя. Согласно литературным данным число и площадь наиболее активных в гидрировании граней Pd(111) уменьшаются с уменьшением частиц палладия [71], а для адсорбции 1,4-дифенил-1,3-бутадиена необходима также большая площадь посадки на грань металла, чем для адсорбции других

субстратов, то с уменьшением размера частиц палладия уменьшается и каталитическая активность [66].

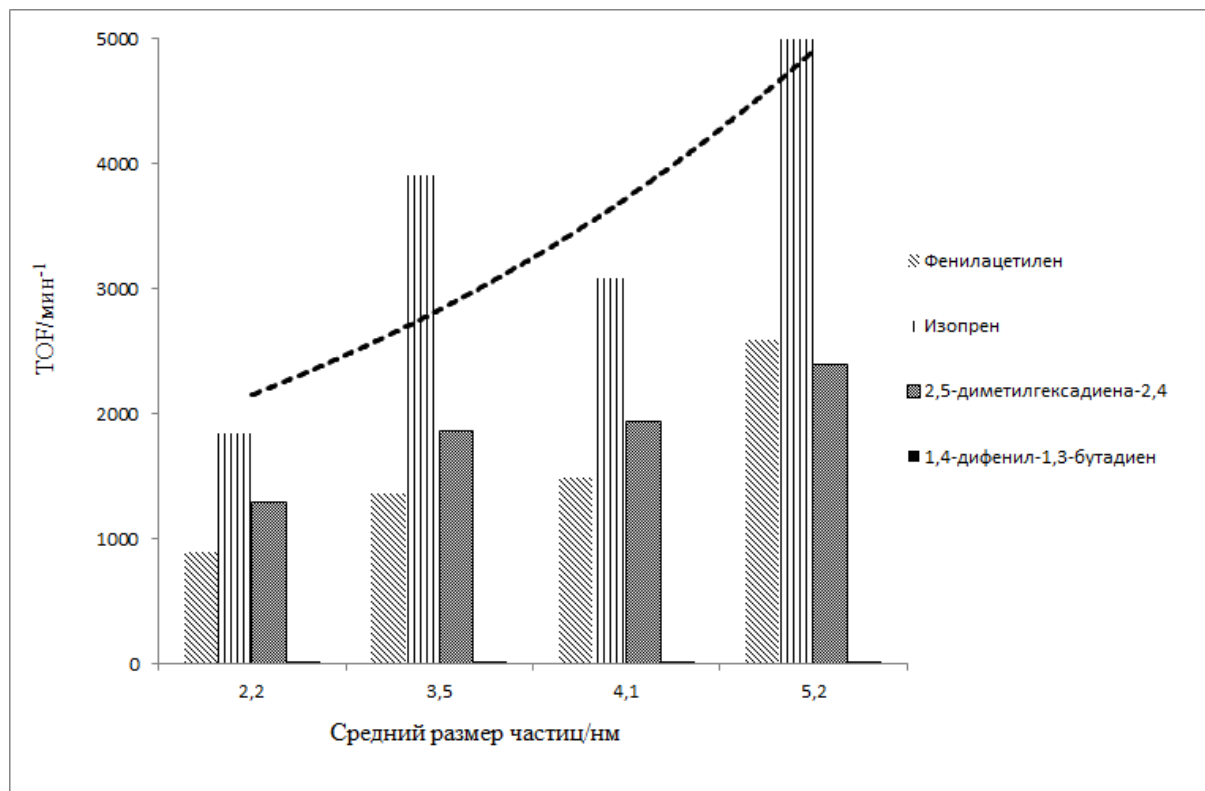


Рис. 3.15. Зависимость каталитической активности (TOF, мин⁻¹) в гидрировании фенилацетилена, изопрена, 2,5-диметилгексадиена-2,4 и 1,4-дифенил-1,3-бутадиена от размеров частиц палладия на поверхности носителя для азотосодержащих катализаторов 1-4.

В случае гидрирования 1,4-дифенил-1,3-бутадиена селективность по алкенам оказалась низкой (7-16%) (табл. 3.20). Это возможно объяснить за счет более высокой степени адсорбции 1,4-дифенил-1,3-бутадиена на поверхности катализатора в результате π - π -стекинг-взаимодействий с ароматическими группами на поверхности носителя, вследствие чего алкенам сложнее десорбироваться с поверхности носителя и более вероятно их дальнейшее гидрирование до 1,4-дифенилбутана. Самая низкая селективность (7%) соответствует катализатору 3, содержащему, по данным РФЭС, наибольшее количество ароматических связей C-C по сравнению с другими образцами.

Согласно проведенным исследованиям, синтезированные катализаторы оказались более активными в гидрировании ненасыщенных субстратов по сравнению с Pd/C. Причем во всех случаях селективность по олефинам выше при использовании полученных в работе катализаторов (табл. 3.20).

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1. Вещества, использованные в работе

В работе были использованы следующие вещества:

Бензол C_6H_6 (Иреа 2000, ЧДА)

Толуол $C_6H_5CH_3$ (Химмед, ОСЧ)

Фенол C_6H_5OH (Реахим, Ч.)

Формальдегид CH_2O (37% водный раствор, Sigma-Aldrich)

Мочевина $(NH_2)_2C=O$ (Хммед, ЧДА)

Триблок сополимер плуроник P123 ($M_w = 5800$, EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀, Aldrich)

Триблок сополимер плуроник F127 ($M_w = 12600$, EO₁₀₆-PO₇₀-EO₁₀₆, Aldrich)

Гидроксид натрия NaOH (Иреа 2000, ХЧ)

Соляная кислота HCl (Иреа 2000, ХЧ)

Метанол CH_3OH (Acros Organics, 99+%)

Этанол C_2H_5OH (Иреа 2000, ЧДА)

Трихлорметан $CHCl_3$ (Экос-1, ХЧ)

Ацетат палладия (II) $(CH_3COO)_2Pd$ (Aldrich, 99.9%)

Боргидрид натрия $NaBH_4$ (Acros Organics, 98%)

Фенилацетилен $C_6H_5C\equiv CH$ (Aldrich, 97%)

Изопрен $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ (Aldrich, 98%)

2,5-диметил-2,4-гексадиен $CH_3-C(CH_3)=CH-CH=C(CH_3)-CH_3$ (Aldrich, 98%)

1,4-дифенил-1,3-бутадиен $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ (Aldrich, 98%)

1-гексен C_6H_{12} , Реахим, Ч.

Циклогексен C_6H_{10} (Aldrich, 99%)

Стирол $C_6H_5CH=CH_2$, Aldrich, $\geq 99\%$.

Палладий на активированном угле (10% Pd) (Aldrich)

Оксид алюминия Al_2O_3 (98%, Sigma-Aldrich).

4.2. Приборы и методы

4.2.1. Подготовка и синтез носителей

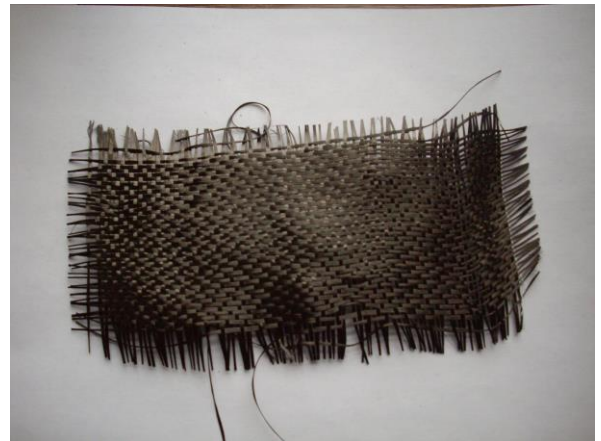
Для синтеза катализаторов с помощью лазерной абляции использовались оксид алюминия и углеродная ткань двух типов (рис. 4.1, а, б). Для синтеза рассчитанную навеску порошка из оксида алюминия помещали в гидравлический пресс для получения прессованных таблеток размером 0.5x1.5 см. 8 таблеток помещали в камеру установки лазерной абляции для нанесения металла. После нанесения таблетки вынимали, перетирали в ступке для получения мелкодисперсного порошка и использовали в качестве катализатора.

В качестве углеродного носителя в работе использовалась углеродная ткань производства ОАО «СветлогорскХимволокно» (Республика Беларусь), содержание углерода в ткани составляет 99,5% («Ткань 1»). А также углеродная ткань 600-6К-320, Ст-12013, производство ЗАО «Холдинговая компания «Композит» (Москва, Россия) («Ткань 2»). Перед нанесением поверхность тканей очищалась от адсорбированных примесей. Ткани нагревались с ацетоном в течение 2 часов в автоклаве при 150 °С, затем нагревались в смеси ацетона и этанола в течение 2 часов при 150 °С. Далее ткани нагревались в муфельной печи при 350 °С в течение 3 часов. После обработки ткани тестировались в модельном эксперименте (гидрировании изопрена), показавшем, что ткани не проявляют каталитической активности в гидрировании.

До нанесения палладия методом РФЭС была проанализирована углеродная ткань «Ткань 1». Обзорный спектр приведен на рис. 4.2. Спектры кислорода и углерода приведены на рис. 4.3. (а, б). Для спектров O 1s деконволюцией исходного спектра возможно выделить три пика (рис. 4.3, а), которые соответствуют: карбонильной группе (531,02 эВ); спиртовой группе или группе простого эфира (532,50 эВ) и карбоксильной группе (534,24 эВ) [164, 165, 166]. Деконволюция 1s- спектров C дает пять пиков (рис. 4.3, б): пик I соответствует графиту (284,59 эВ); пик II углероду, присутствующему в фенольных или спиртовых группах (286,11 эВ); пик III карбонильным или хиноновым группам (287,59 эВ); пик IV карбоновым или эфирным группам (289,10 эВ) и пик V углероду, присутствующему в карбонатных группах или как адсорбированный CO и CO₂ (290,96 эВ) [167, 168].



а) Ткань 1



б) Ткань 2

Рис. 4.1. Углеродные ткани, использованные в работе. а) Углеродная ткань производства ОАО «СветлогорскХимволокно», удельная площадь поверхности $7.2 \text{ м}^2/\text{г}$, б) Углеродная ткань производства ЗАО «Холдинговая компания «Композит», удельная площадь поверхности $3.4 \text{ м}^2/\text{г}$.

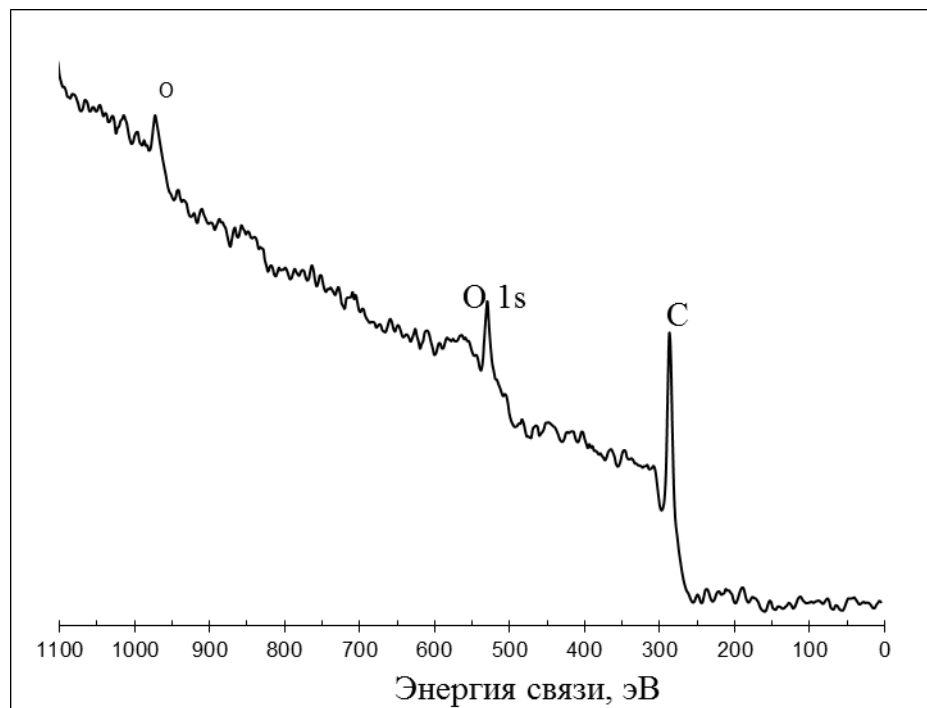


Рис. 4.2. Обзорный РФЭ-спектр углеродной ткани

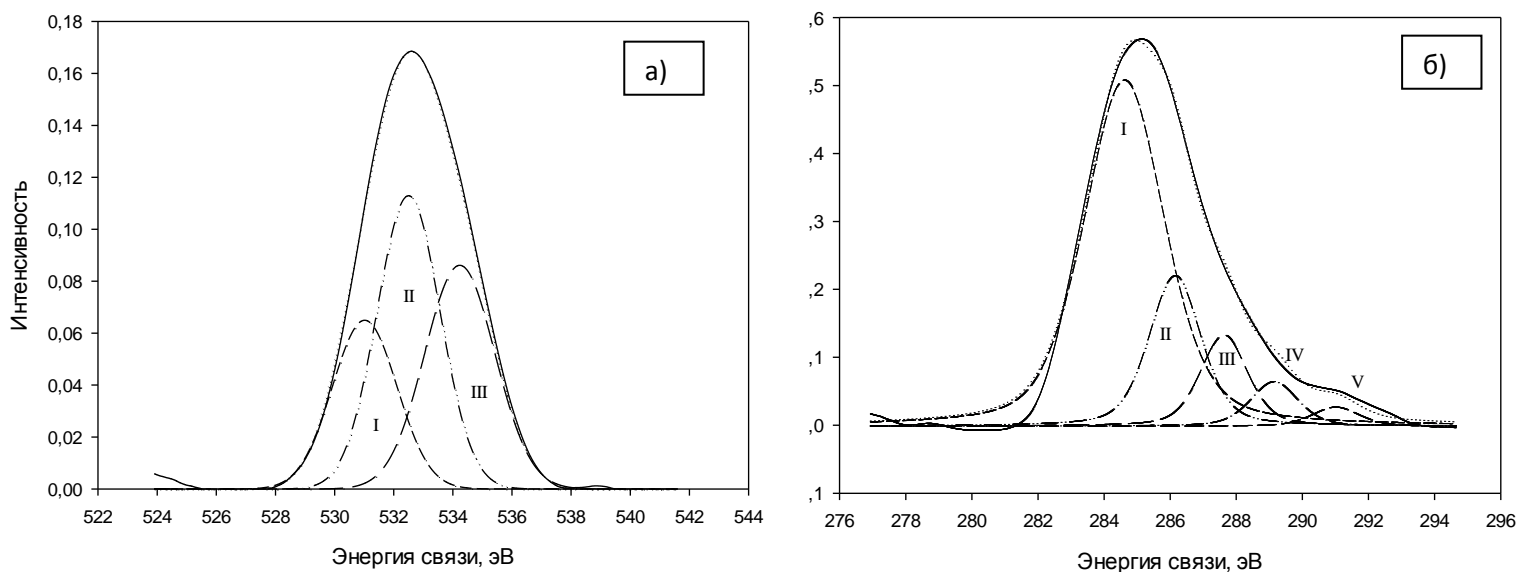


Рис. 4.3. а) РФЭ-спектр O 1s углеродной ткани, б) РФЭ-спектр C 1s углеродной ткани

4.2.2. Газо-жидкостная хроматография

Продукты реакции и субстраты анализировали на хроматографе «Chrompack CP 9001» с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой длиной 30 м, внутренним диаметром 0,2 мм с неподвижной фазой SE-30. Хроматограммы анализировались на компьютере с использованием программы Maestro 1.4. Для идентификации продуктов реакции проводили хроматографический анализ в одинаковых условиях образцов реакционной смеси после реакции и образцов стандартных веществ. Идентификация продуктов реакции проводилась по совпадению времен удержания пиков на хроматограмме реакционной смеси и хроматограммах стандартных образцов. Конверсия определялась по изменению относительной площади (в %) пиков субстрата и продуктов. Условия проведения анализа продуктов гидрирования субстратов приведены в табл. 4.1. В качестве газа-носителя использовался азот, объемная скорость потока 30 мл/мин.

Табл. 4.1. Условия анализа продуктов гидрирования методом газо-жидкостной хроматографии

	Группа веществ			
	Гексеновая ²⁰	Октеновая ²¹	Стирольная ²²	Фенилацетиленовая ²³
Температура детектора, °С	250	250	250	250
Температура инжектора, °С	150	250	250	250
Начальная температура, °С	35	45	60	60
Конечная температура, °С	35	165	220	220
Скорость нагрева, °С/мин	0	5	10	10
Начальное время, мин	20	10	5	10
Конечное время, мин	1	1	10	5

²⁰ (tR, мин): 1-гексен (5.81), н-гексан (6.06), изо-гексены (6.16; 6.38); бензол (7.46), 1,4-циклогексадиен (7.41), циклогексан (7.71), 1,3-циклогексадиен (7.80), циклогексен (8.34).

²¹ (tR, мин): 1-октен (12.43), н-октан (13.14), изо-октены (12.76; 12.94; 13.35; 13.76); 1,3-циклооктадиен (18.,01), циклооктен (18.,26), циклооктан (18.96), 1,5-циклооктадиен (19.39).

²² (tR, мин): стирол (10.17), этилбензол (9.47), этилциклогексан (9.01); толуол (7.34); 2,5-диметил-2,4-гексадиен (9.76), 2,5-диметил-2-гексен (6.46); 2,5-диметилгексан (6.83), 2,5-диметил-3(цис)-гексен (7.20), 2,5-диметил-3(транс)-гексен (7.46).

²³ (tR, мин): этилбензол (11.8), фенилцетилен (12.3), стирол (12.7).

4.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Микрофотографии образов, а также картины дифракции были получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO912 AB OMEGA. Микрофотографии высокого разрешения были получены на микроскопе JEM-2100F (Jeol, Япония). Распределение частиц по размерам, а также средний размер частиц были получены анализом 150-200 частиц с помощью программы ImageJ [169]. Межплоскостные расстояния частиц на поверхности носителя были получены быстрым преобразованием Фурье с помощью программы ImageJ. Для анализа электронной дифракции использовалась программа ProcessDiffraction [170, 171, 172, 173] с предварительной калибровкой по эталонной дифракции золота. Химический состав выбранных анализируемых областей был определен с помощью EDX-спектрометра (рентгеновского энергодисперсионного микроанализа), подключенного к микроскопу JEM-2100F.

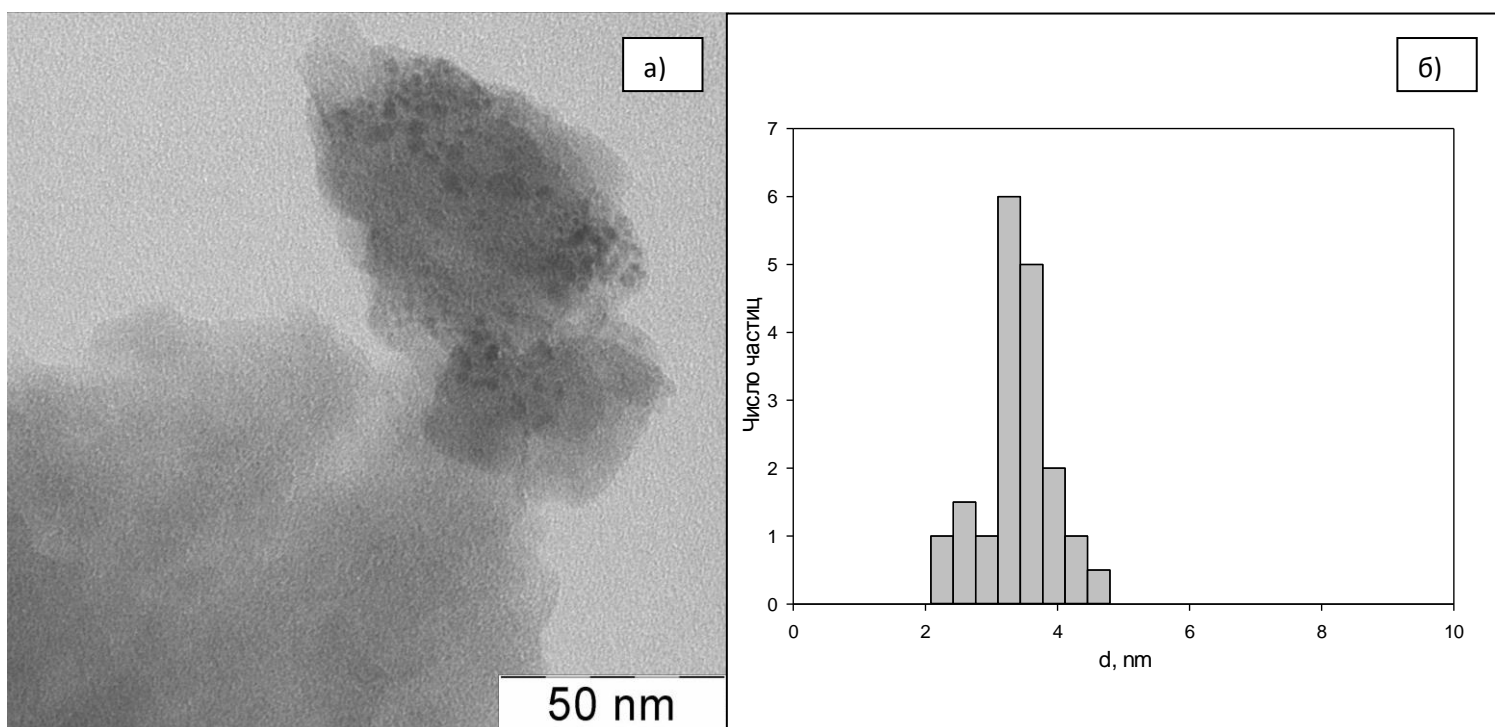


Рис. 4.4. а) Микрофотография катализатора Т1, б) Распределение по размерам частиц палладия на поверхности носителя катализатора

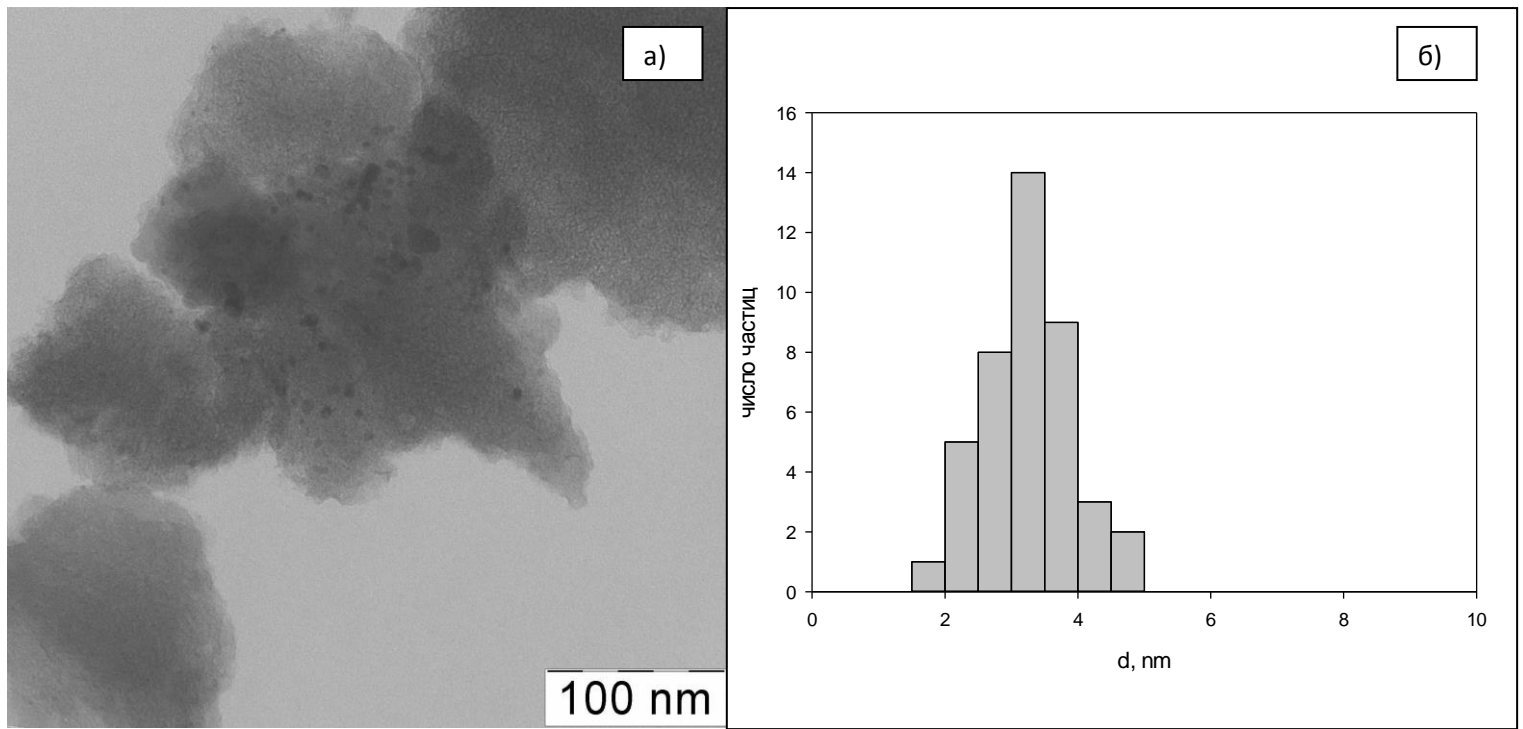


Рис. 4.5. а) Микрофотография катализатора Т2, б) Распределение по размерам частиц палладия на поверхности носителя катализатора

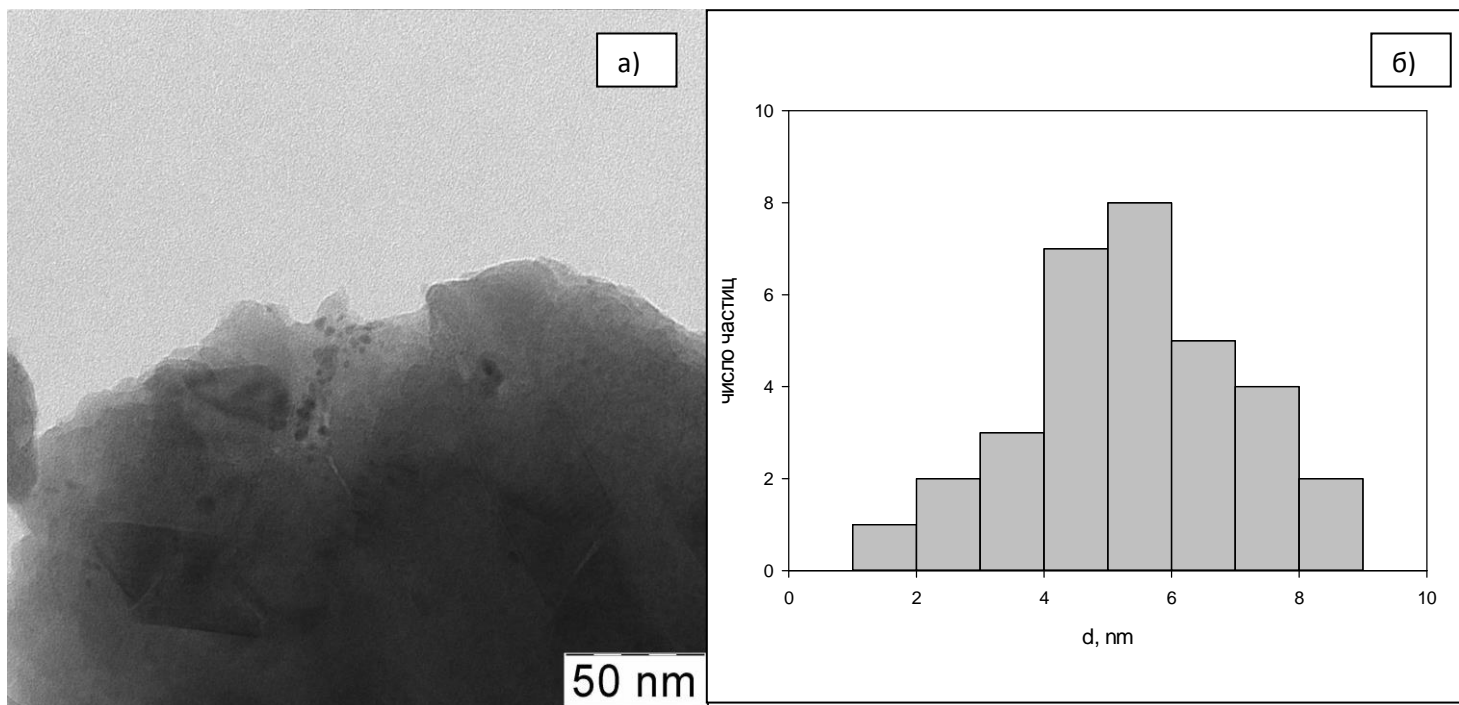


Рис. 4.6. а) Микрофотография катализатора Т3, б) Распределение по размерам частиц палладия на поверхности носителя катализатора

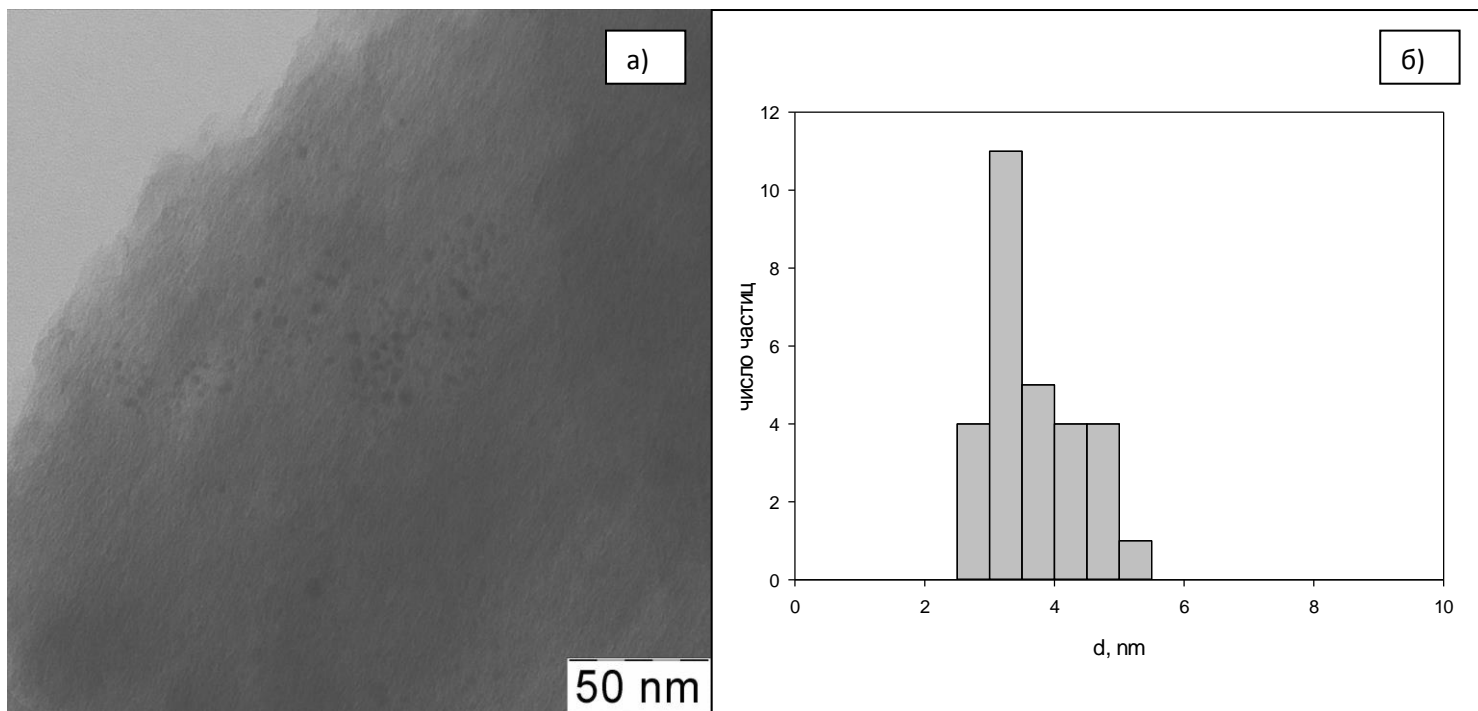


Рис. 4.7. а) Микрофотография катализатора Т4, б) Распределение по размерам частиц палладия на поверхности носителя катализатора

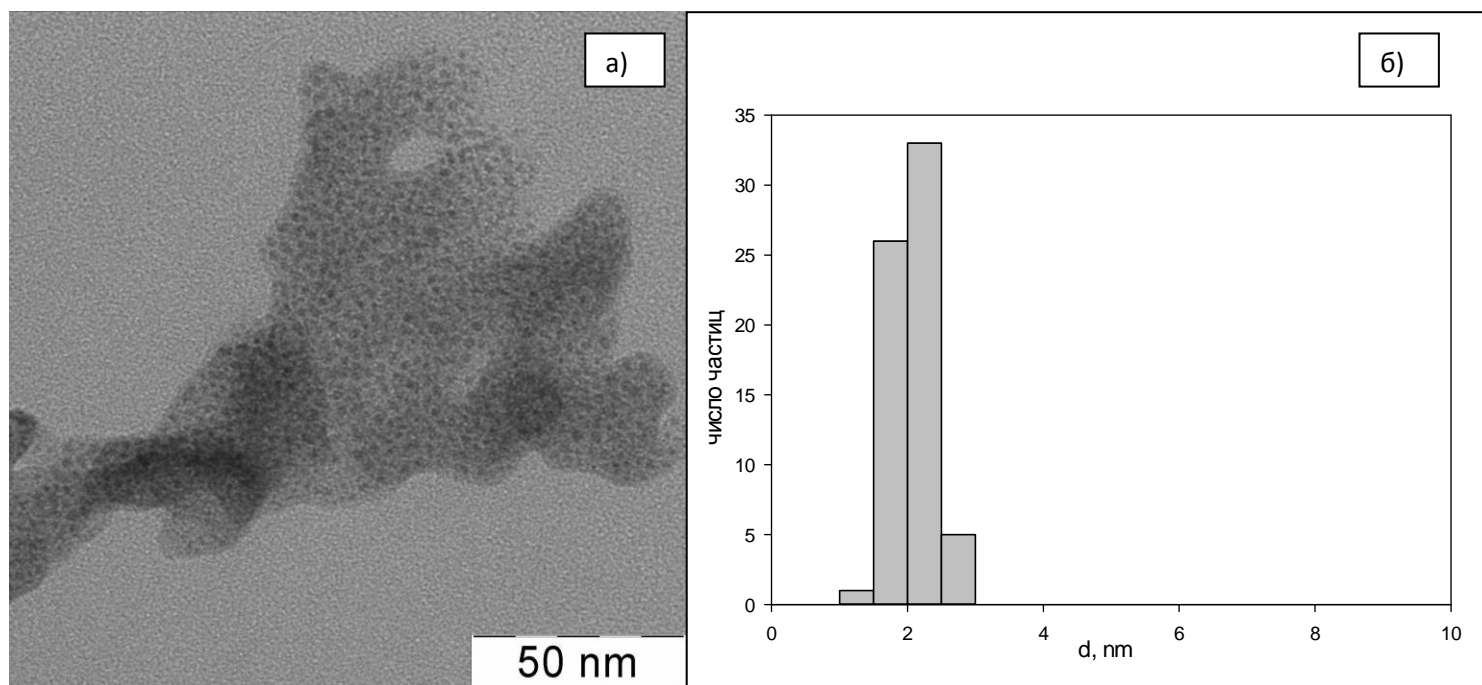


Рис. 4.8. а) Микрофотография катализатора Т5, б) Распределение по размерам частиц палладия на поверхности носителя катализатора

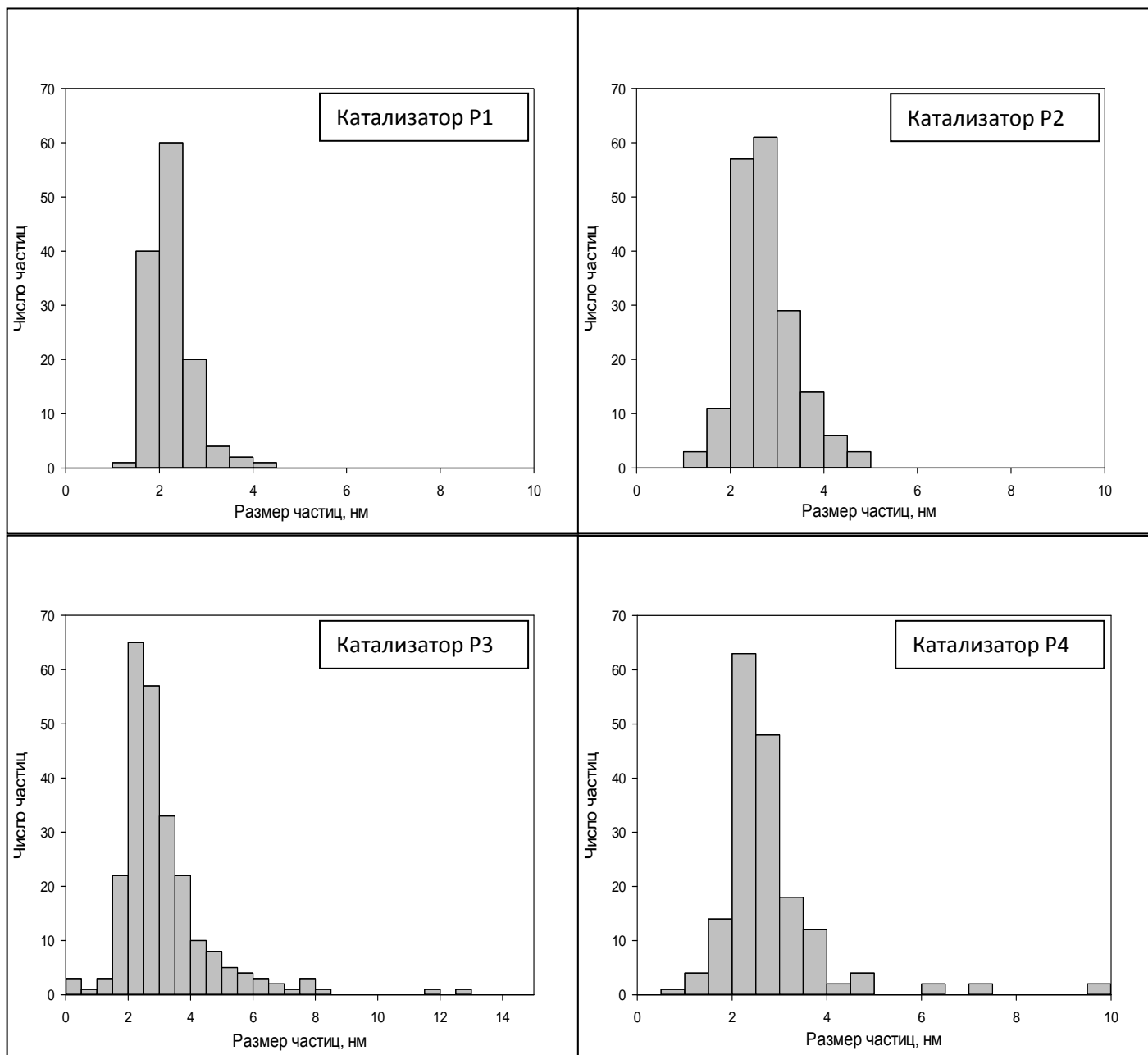


Рис. 4.9. Распределение по размерам частиц палладия на поверхности палладиевых катализаторов P1-P4

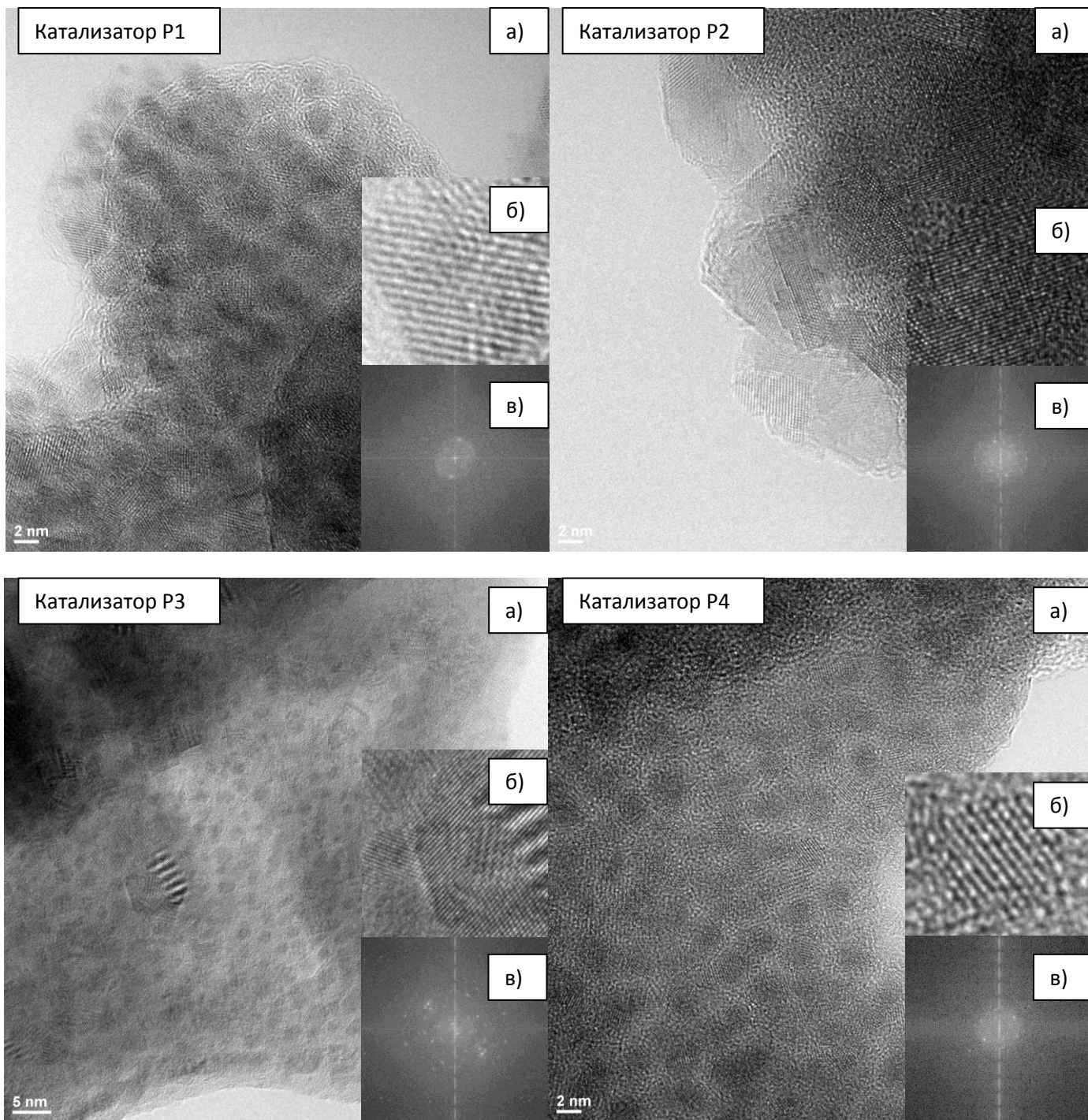


Рис. 4.10. Микрофотографии синтезированных катализаторов, выбранные частицы и картины, полученной быстрым преобразованием Фурье (FFT) с выбранных частиц. а) Микрофотография, б) выбранная частица, в) FFT изображение с выбранной частицы.

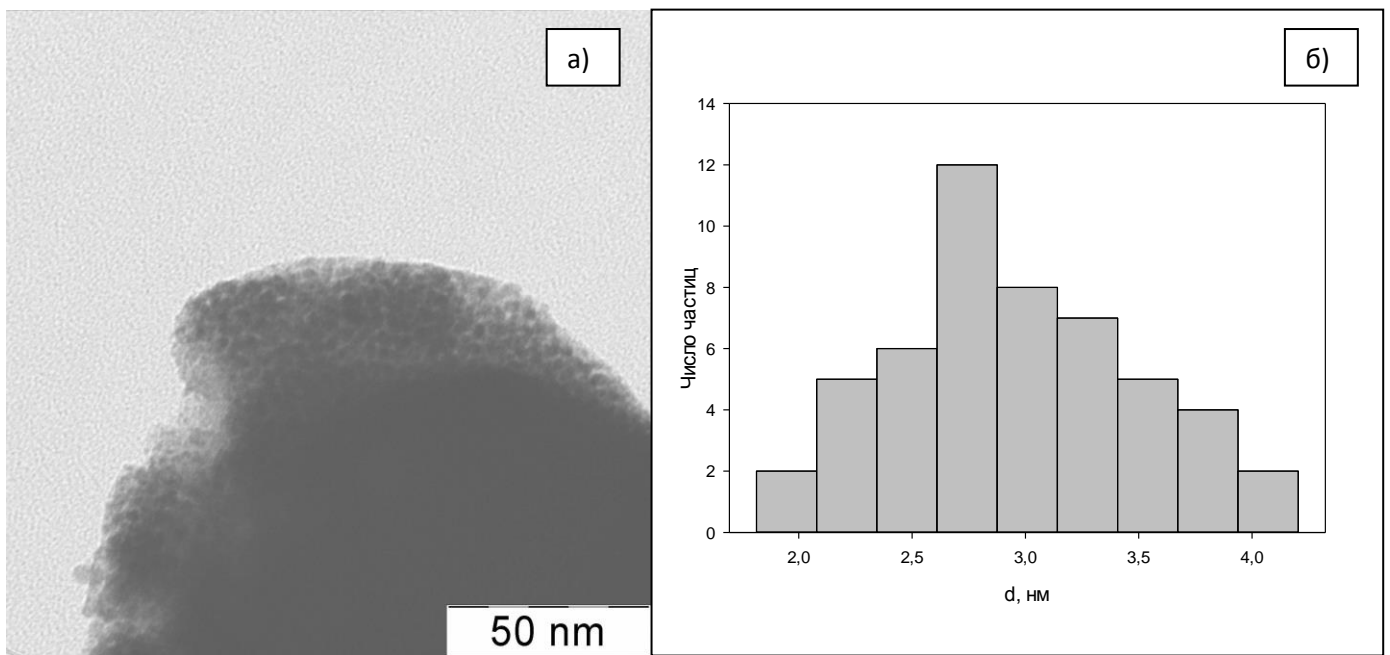


Рис. 4.11. а) Микрофотография катализатора РА, б) Распределение частиц палладия по размерам на поверхности катализатора

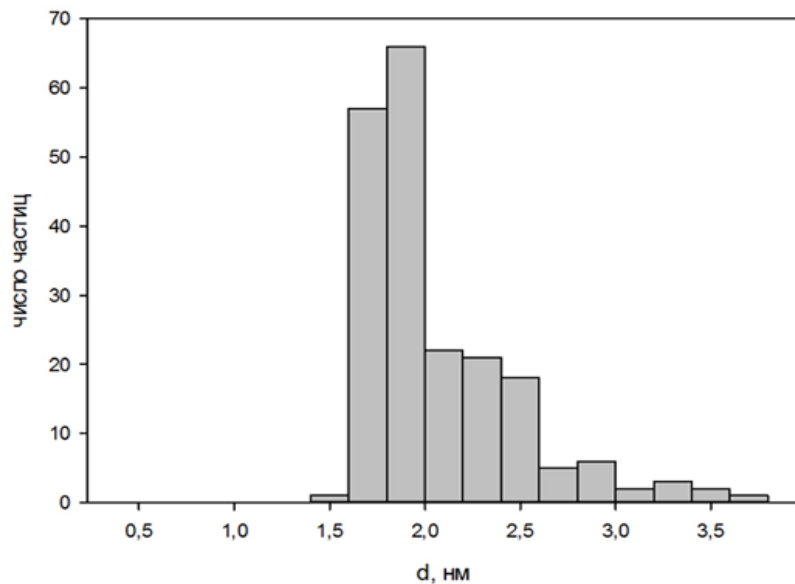
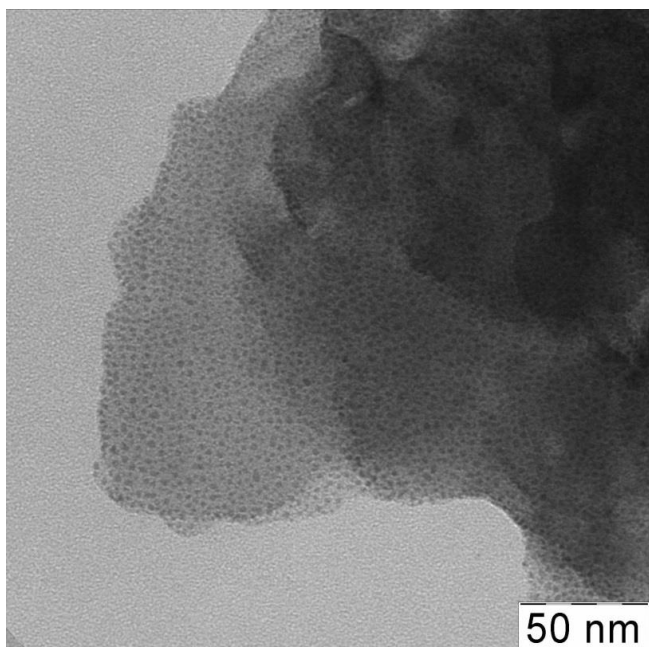


Рис. 4.12. Микрофотография катализатора 2PDAG и распределение частиц по размерам на поверхности катализатора.

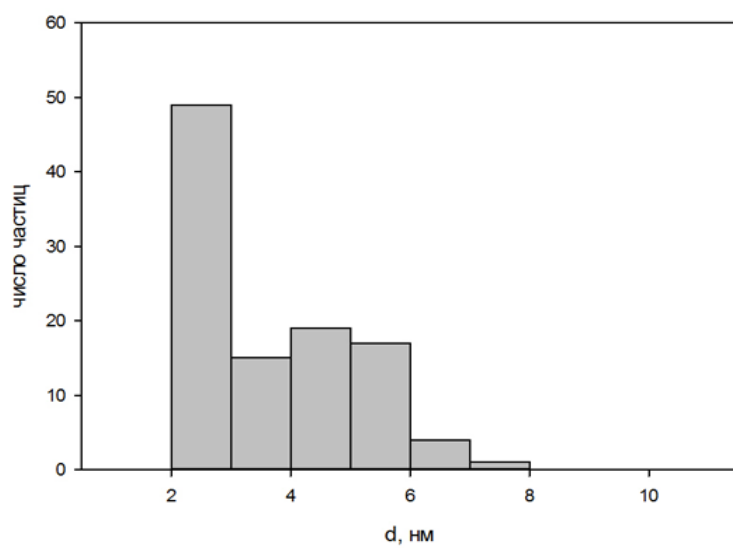
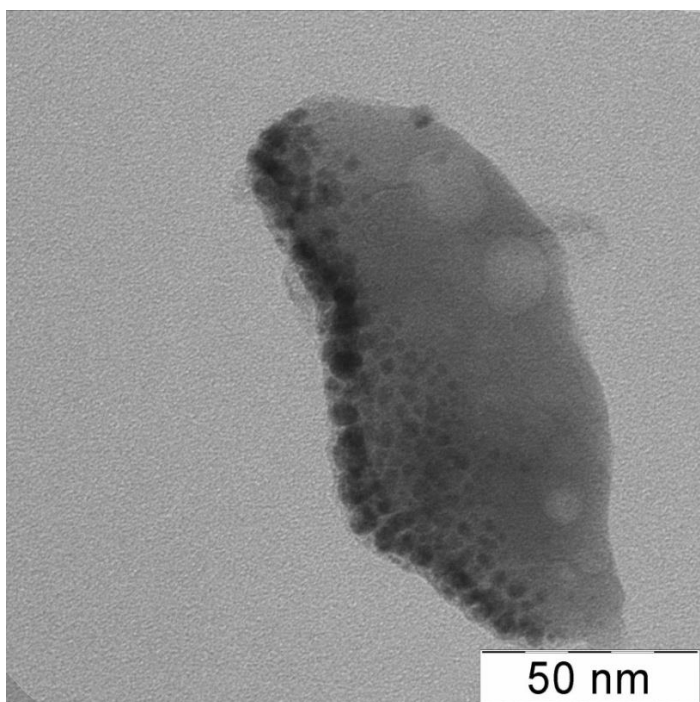


Рис. 4.13. Микрофотография катализатора 3PDAG и распределение частиц по размерам на поверхности катализатора.

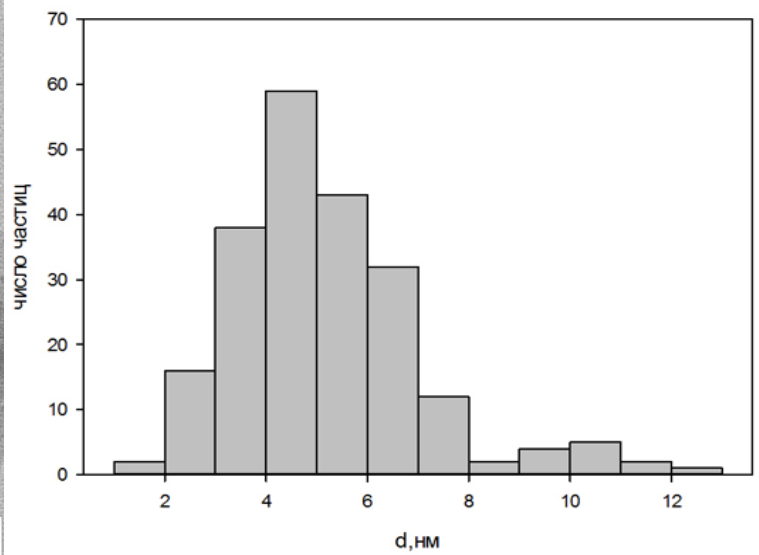
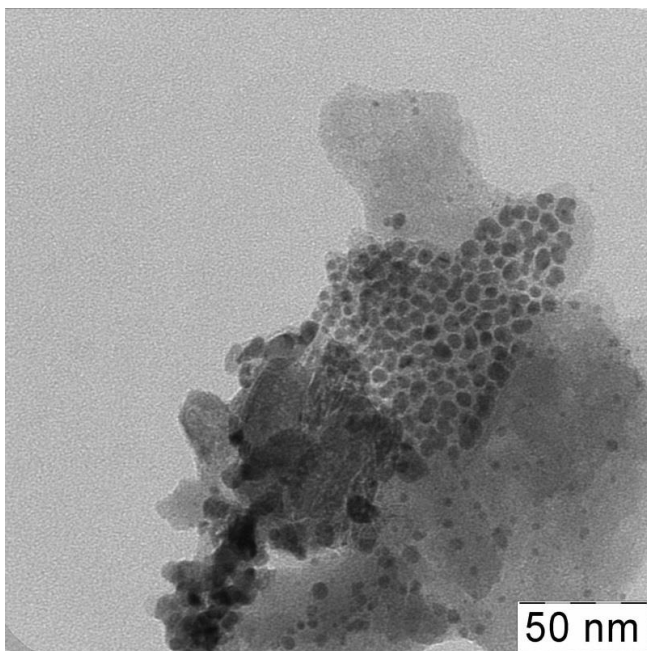


Рис. 4.14. Микрофотография катализатора 4PDAG и распределение частиц по размерам на поверхности катализатора.

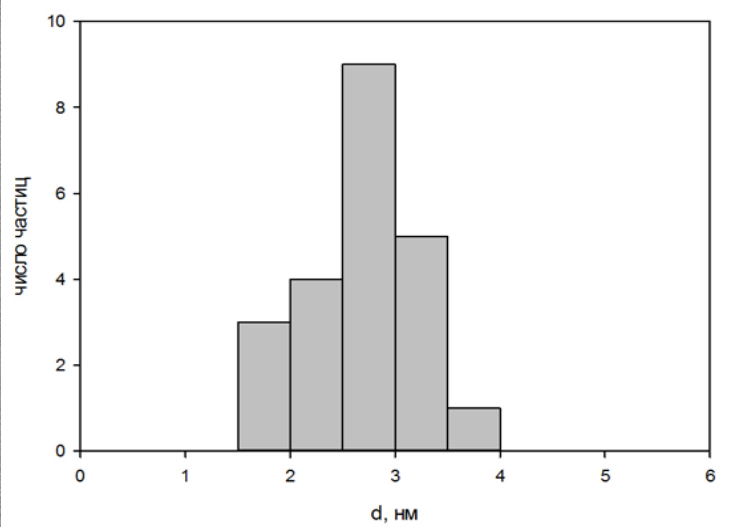
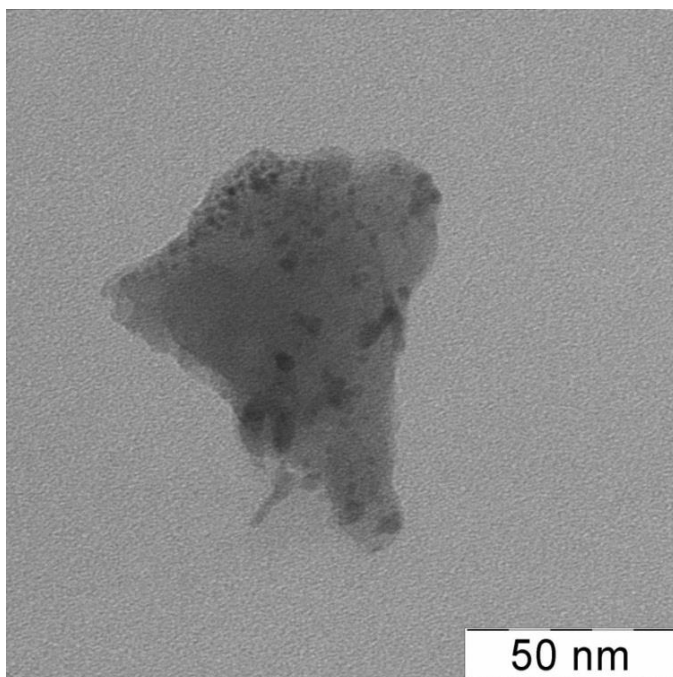


Рис. 4.15. Микрофотография катализатора 6PDAG и распределение частиц по размерам на поверхности катализатора.

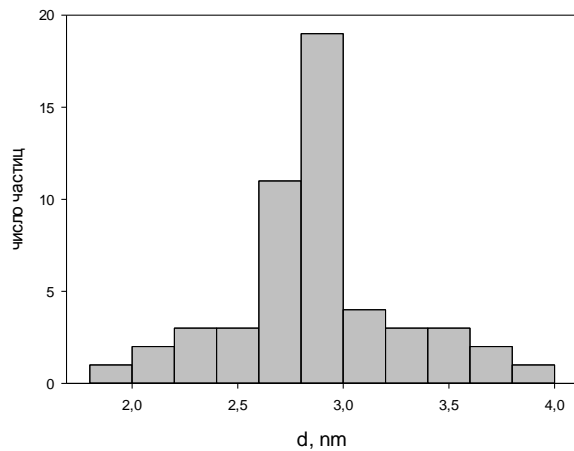
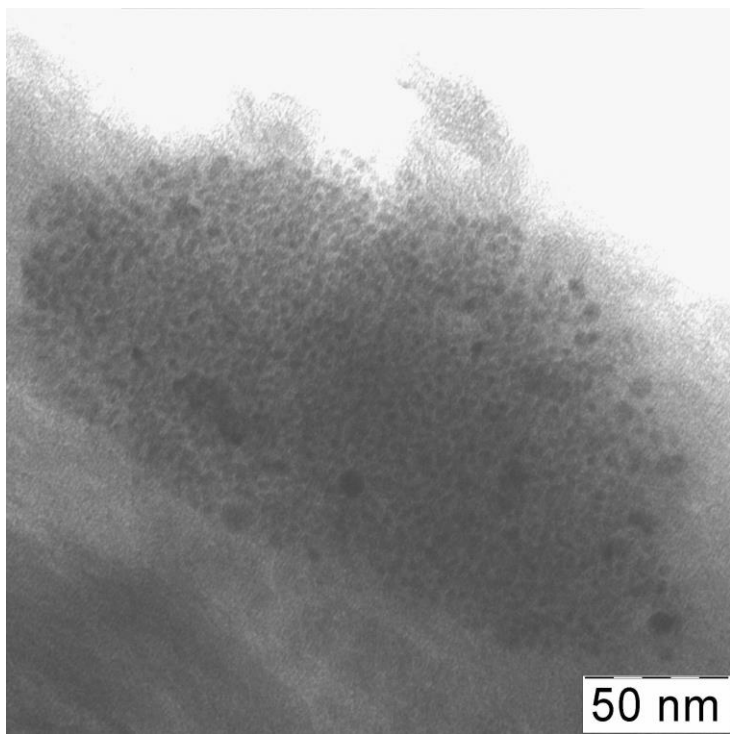


Рис. 4.16. Микрофотография катализатора 1А и распределение частиц по размерам на поверхности.

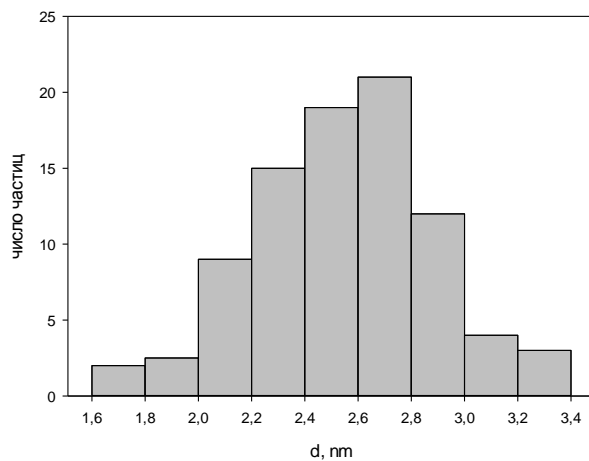
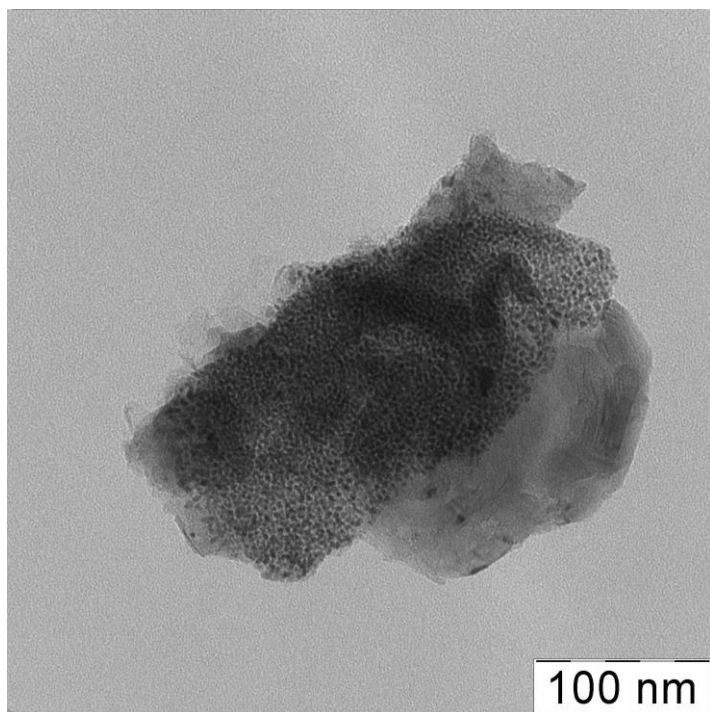


Рис. 4.17. Микрофотография катализатора 2А и распределение частиц по размерам на поверхности.

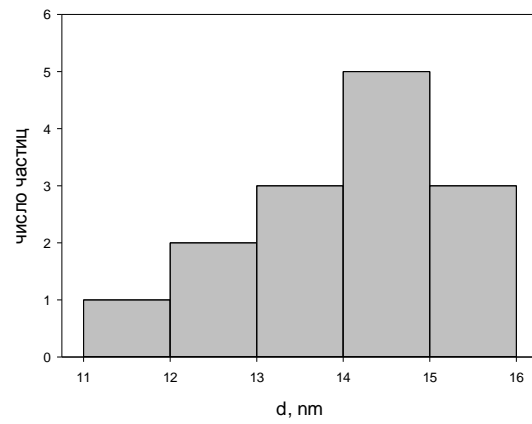
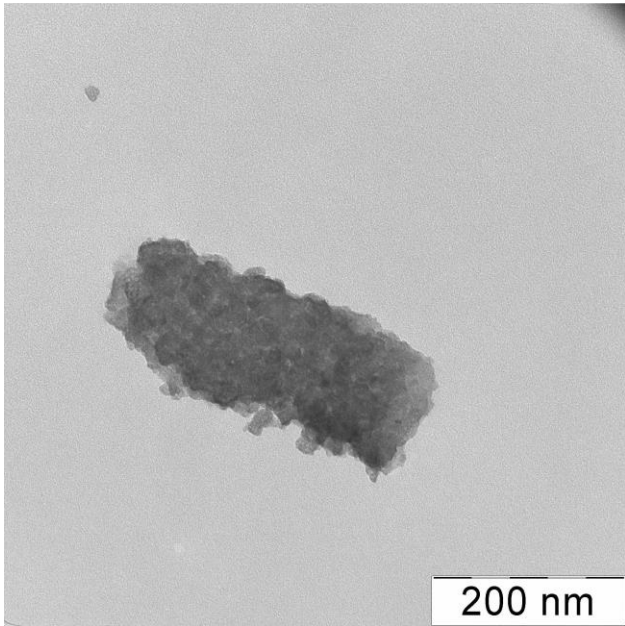


Рис. 4.18. Микрофотография катализатора 3А и распределение частиц по размерам на поверхности.

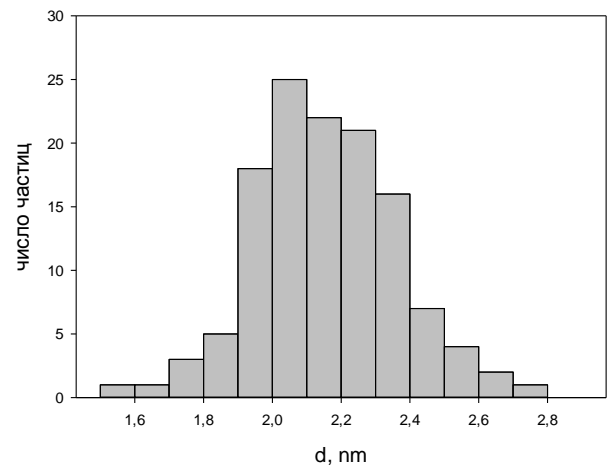
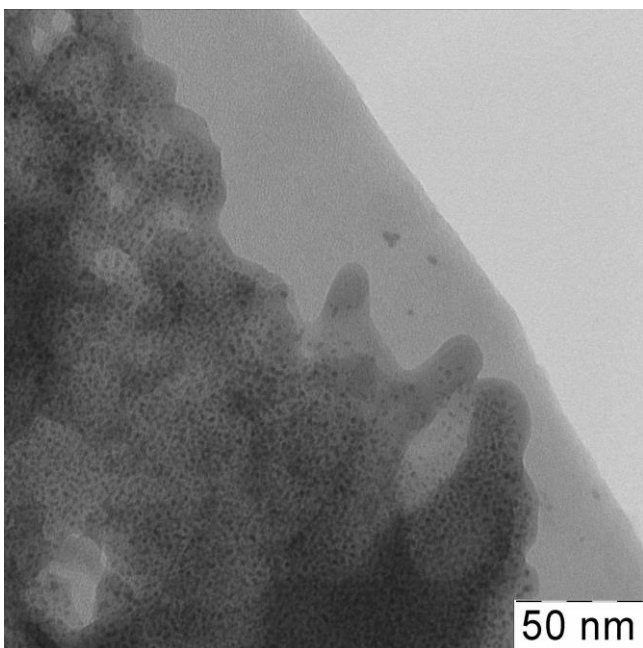


Рис. 4.19. Микрофотография катализатора 4А и распределение частиц по размерам на поверхности.

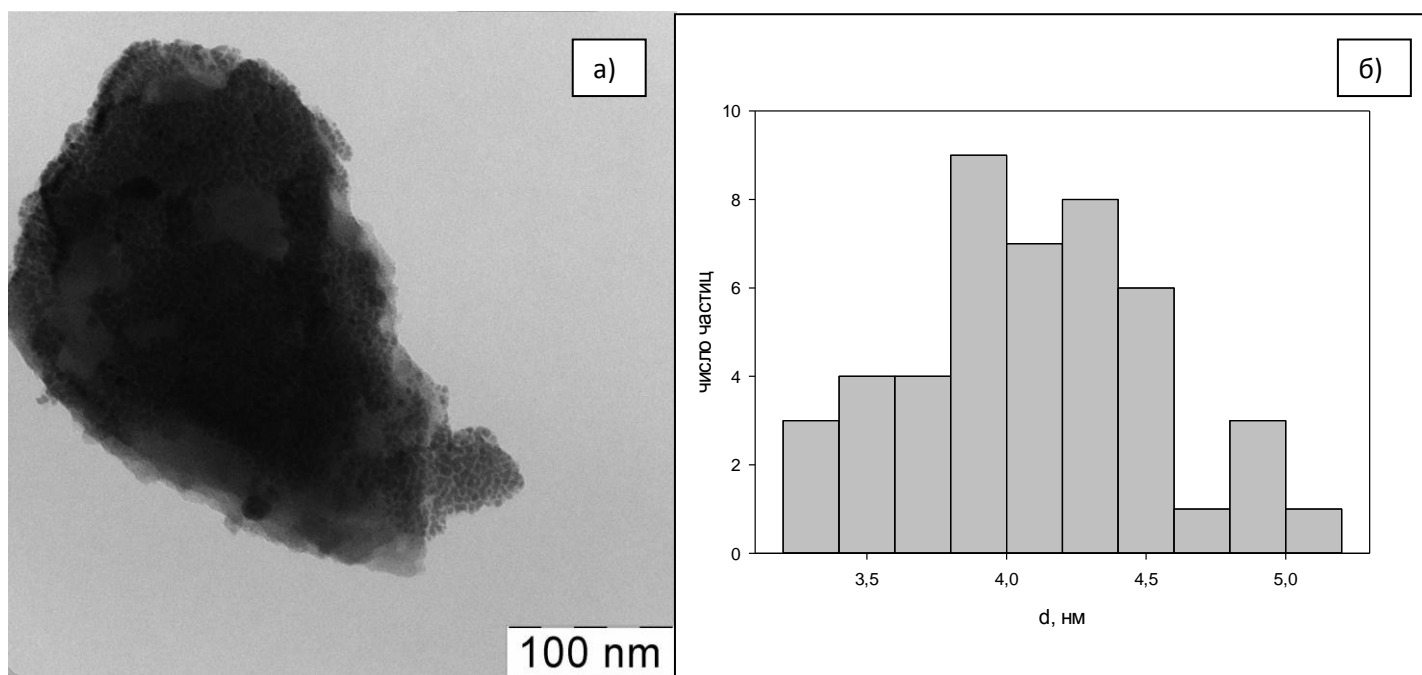


Рис. 4.20. а) Микрофотография катализатора PAG, б) Распределение частиц палладия по размерам на поверхности катализатора

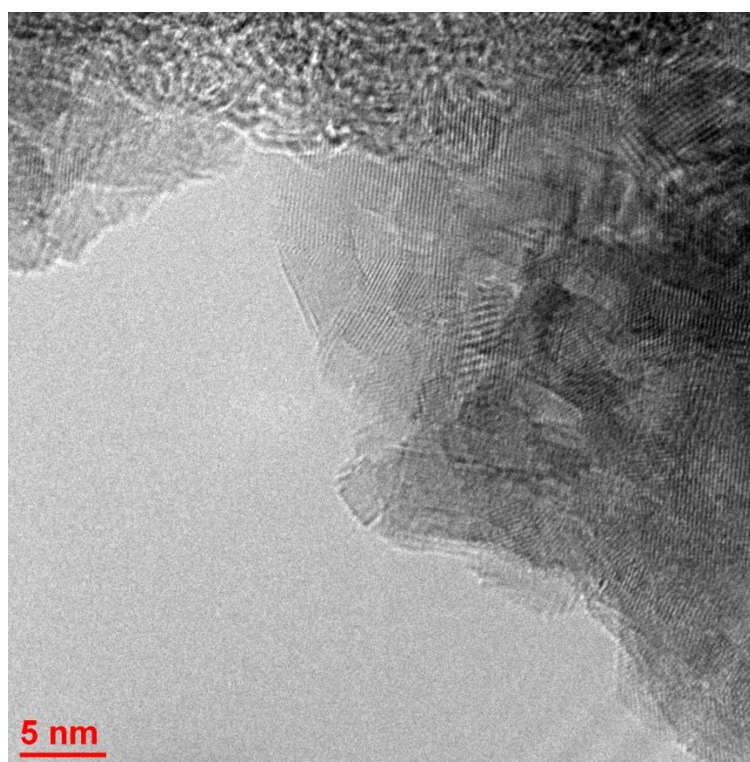


Рис. 4.21. Микрофотография высокого разрешения участка поверхности катализатора 2PDAG.

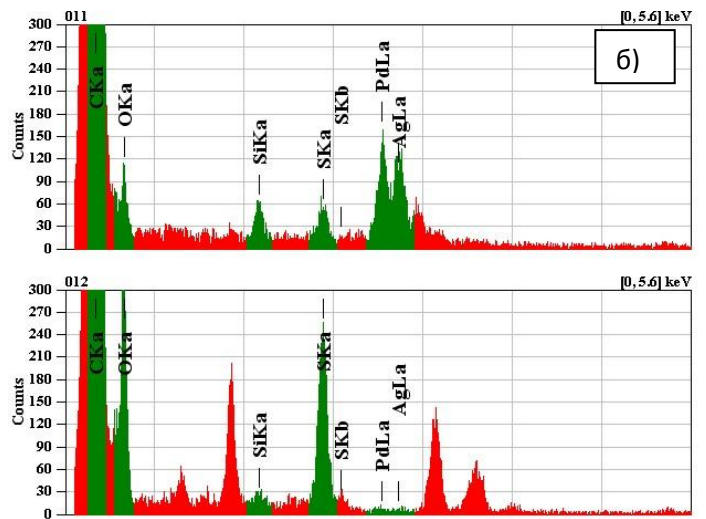
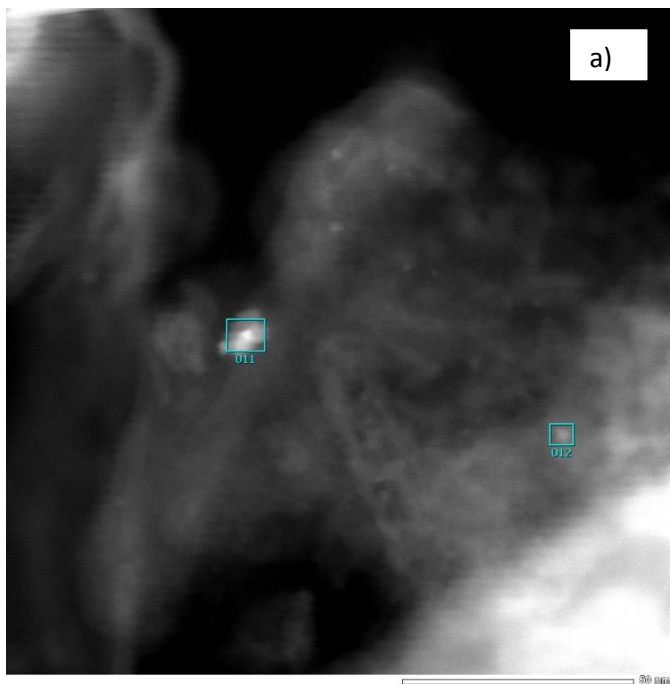


Рис. 4.22. а) Микрофотография участка поверхности катализатора 2PDAG в темном поле, б) спектр EDX, снятый с отмеченной области.

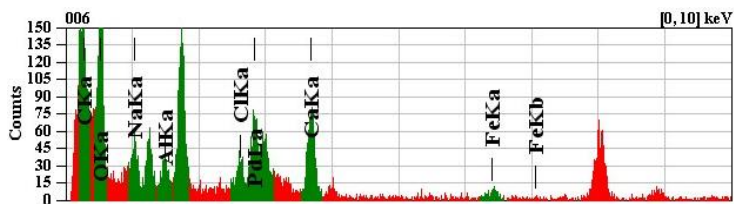
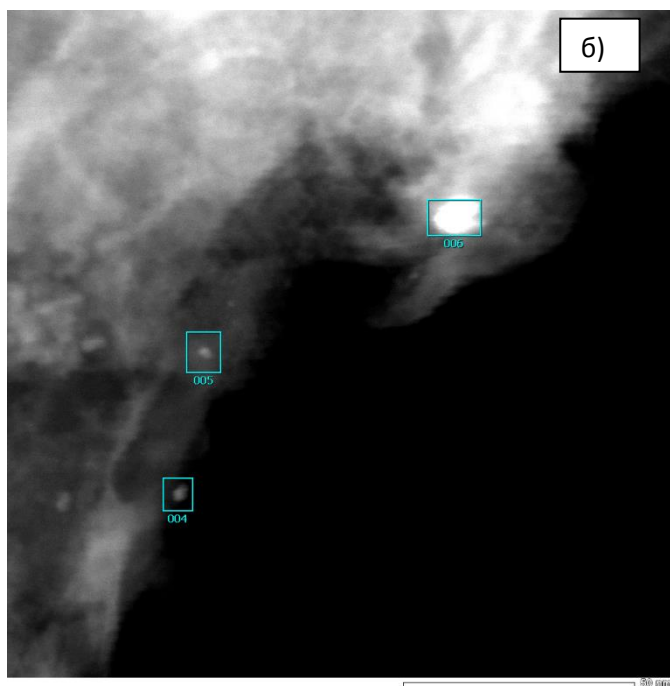
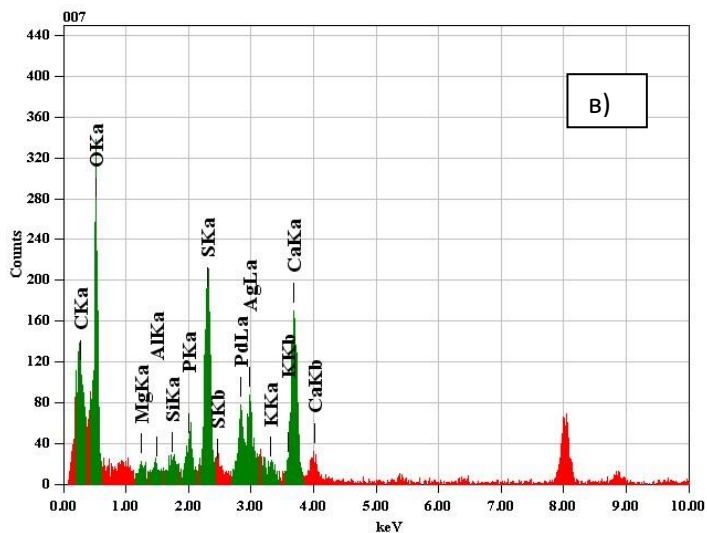
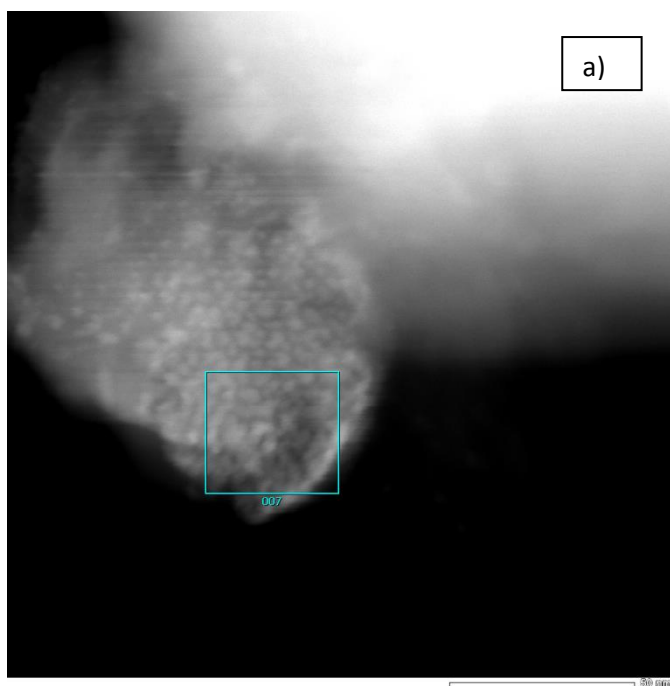


Рис. 4.23. Микрофотографии участков поверхности катализатора ЗРДАГ в темном поле (а, б) и соответствующие им спектр EDX, снятые с отмеченных областей (в,г).

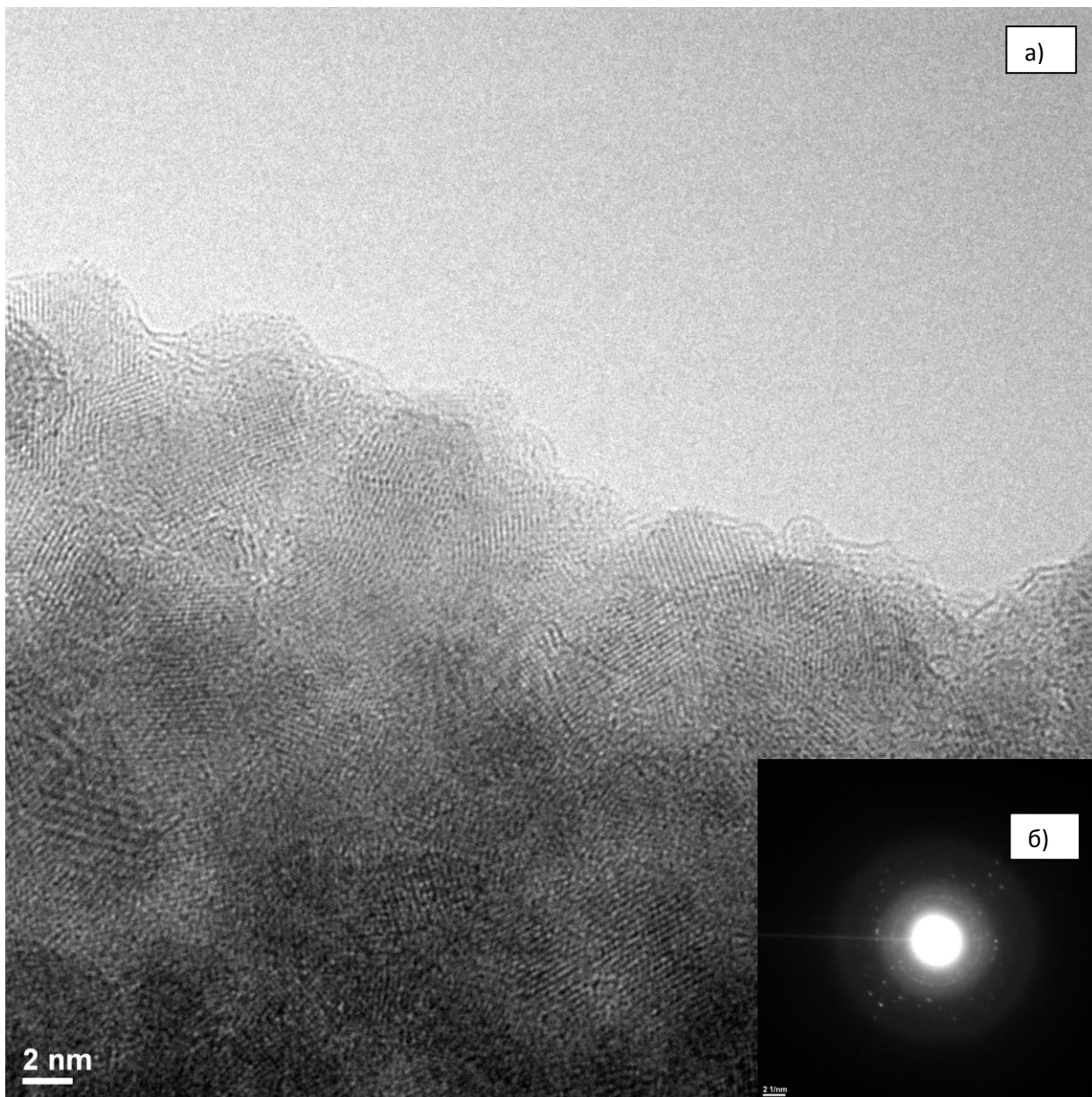


Рис. 4.24. а) Микрофотография высокого разрешения поверхности катализатора 1А, б) электронная дифракция выбранного участка поверхности катализатора 1А

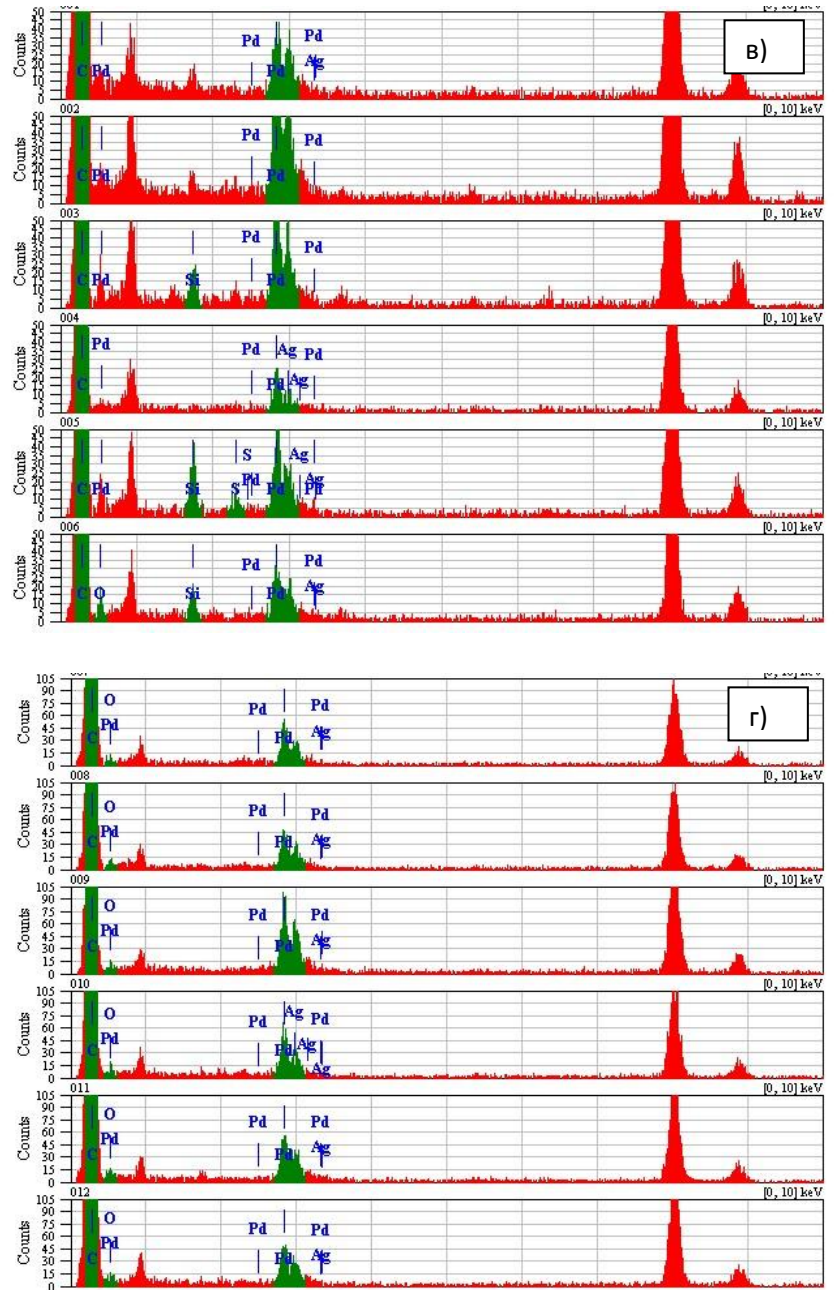
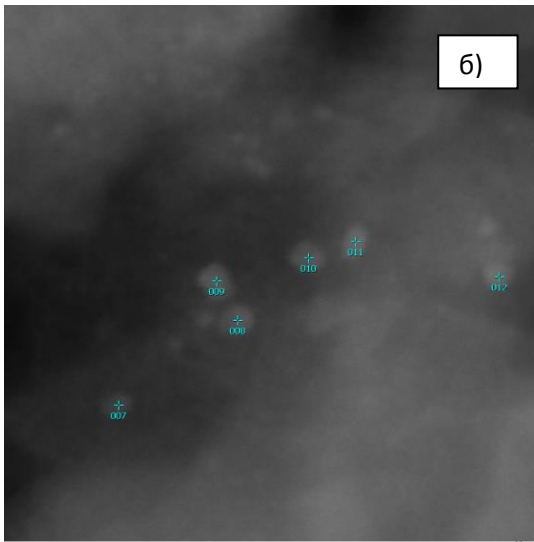
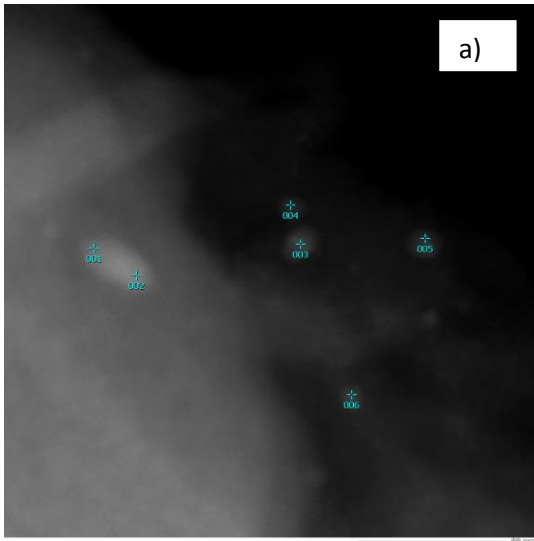


Рис. 4.25. а, б) Микрофотографии в темном поле поверхности катализатора 1А, в,г) соответствующие EDX-спектры выбранных областей катализатора 1А

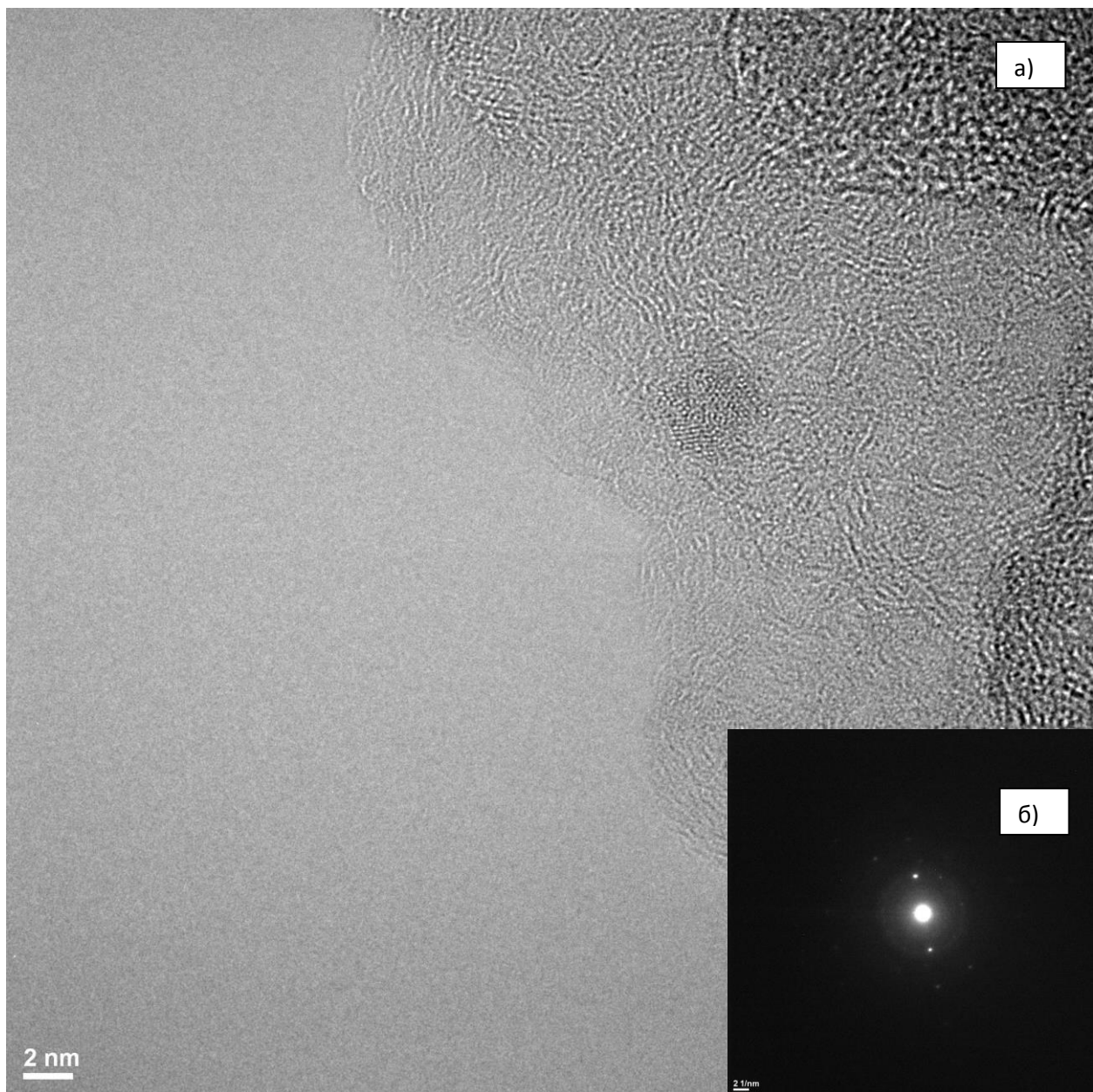


Рис. 4.26. а) Микрофотография высокого разрешения поверхности катализатора 2А, б) электронная дифракция выбранного участка поверхности катализатора 2А

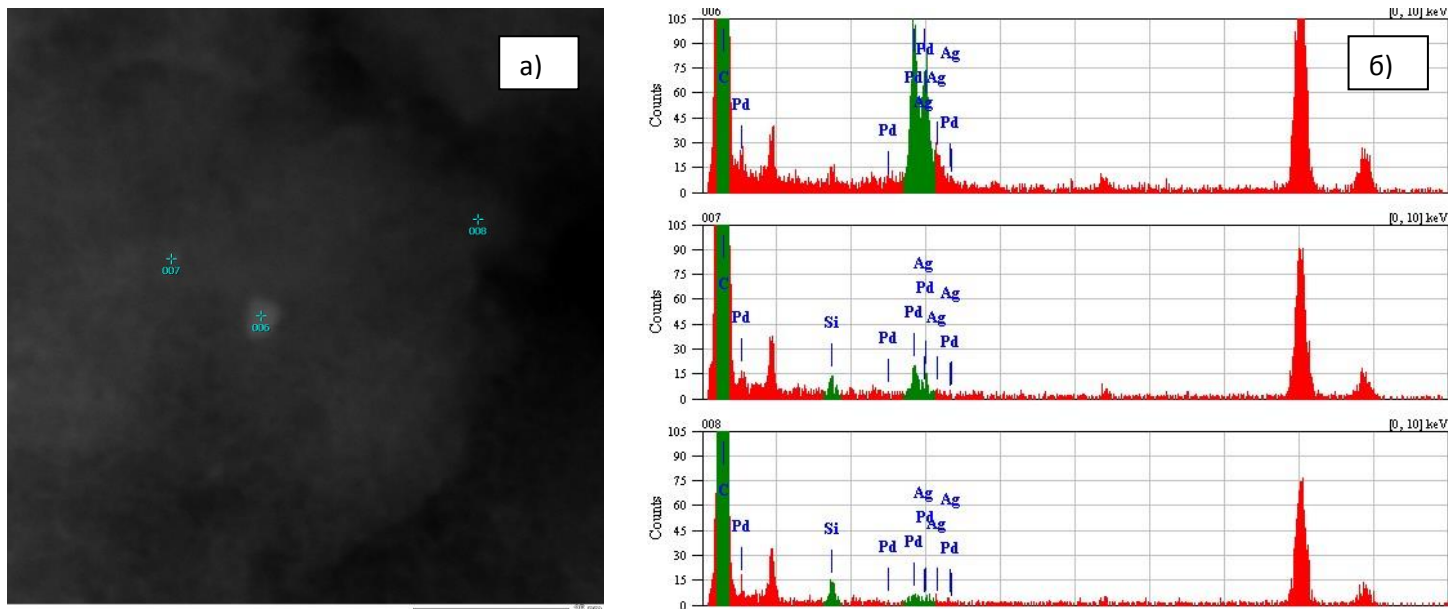


Рис. 4.27. а) Микрофотография в темном поле поверхности катализатора 2А, б) соответствующий EDX-спектр выбранной области катализатора 2А

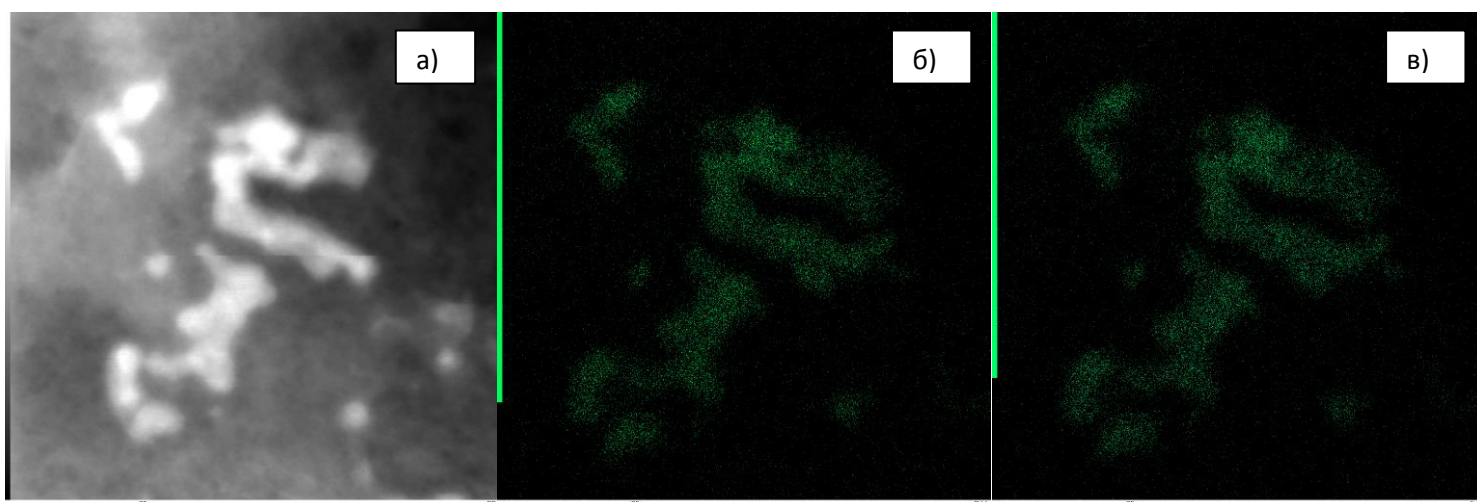
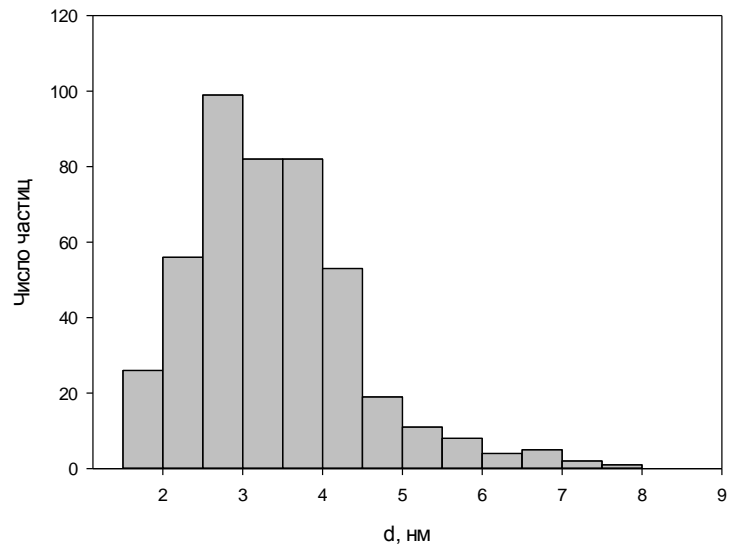
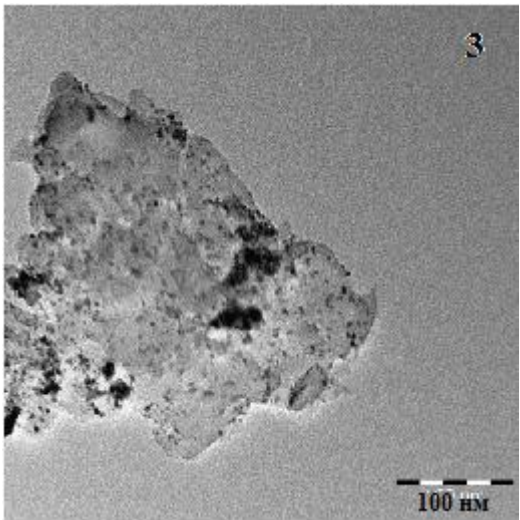
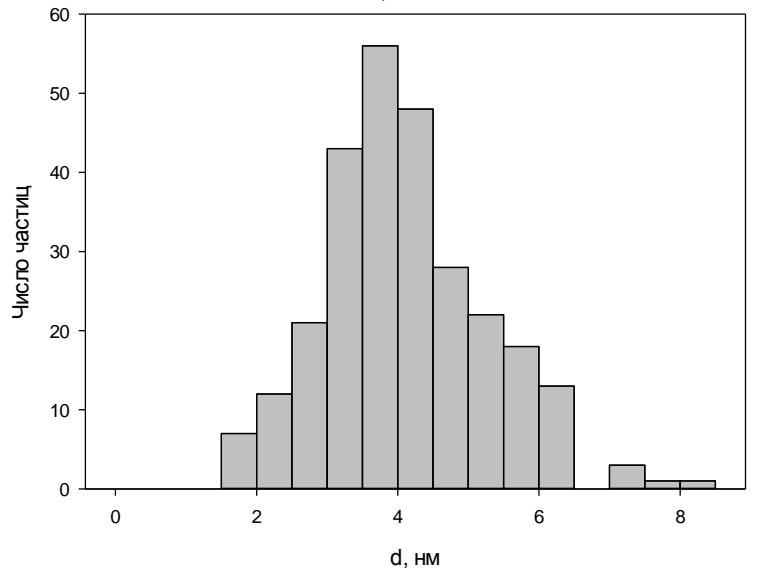
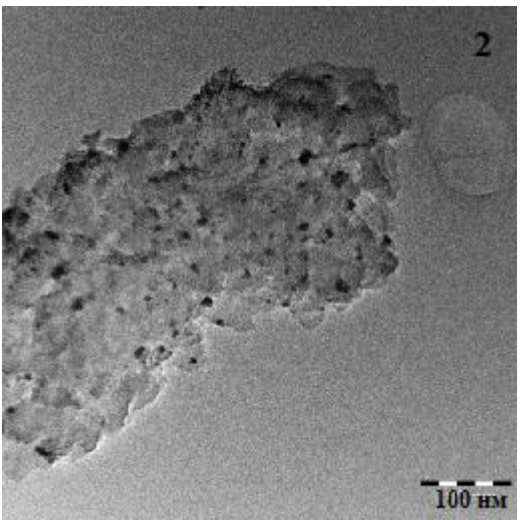
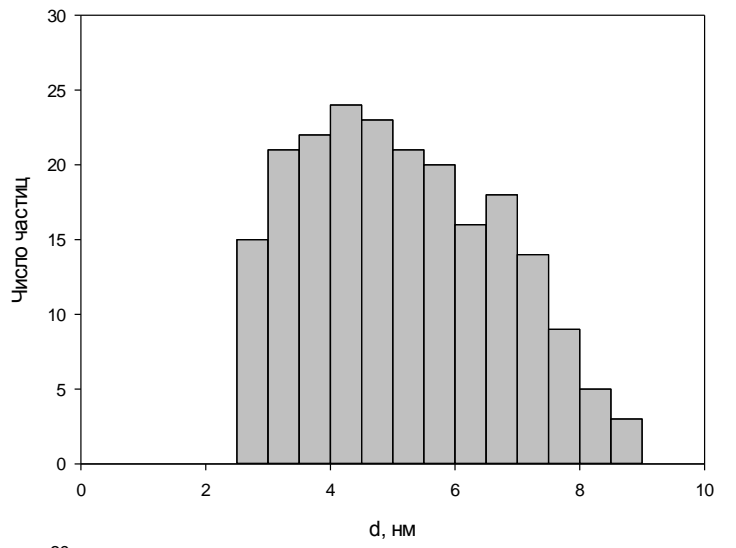
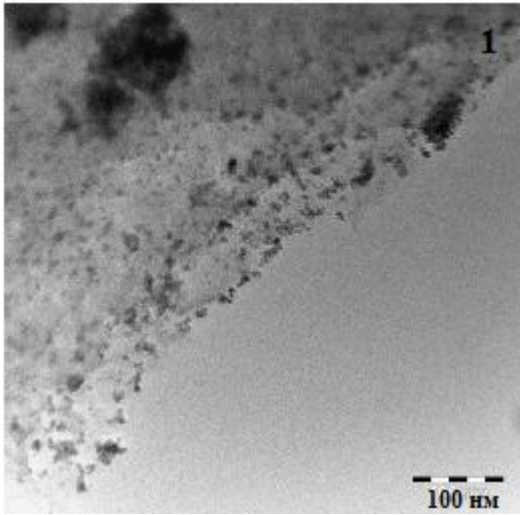
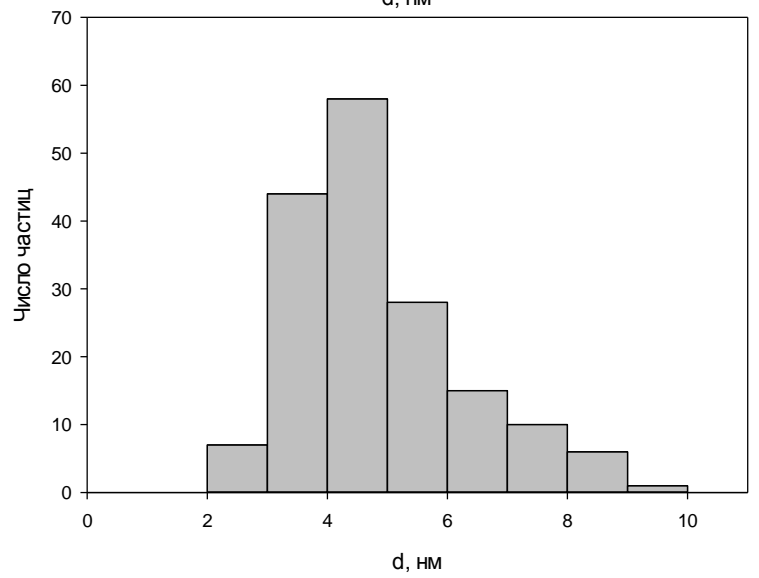
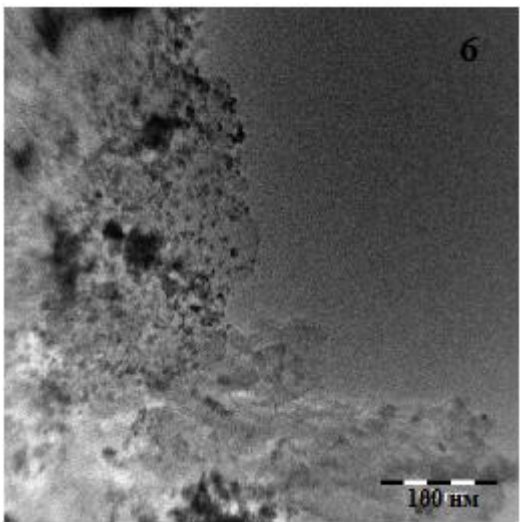
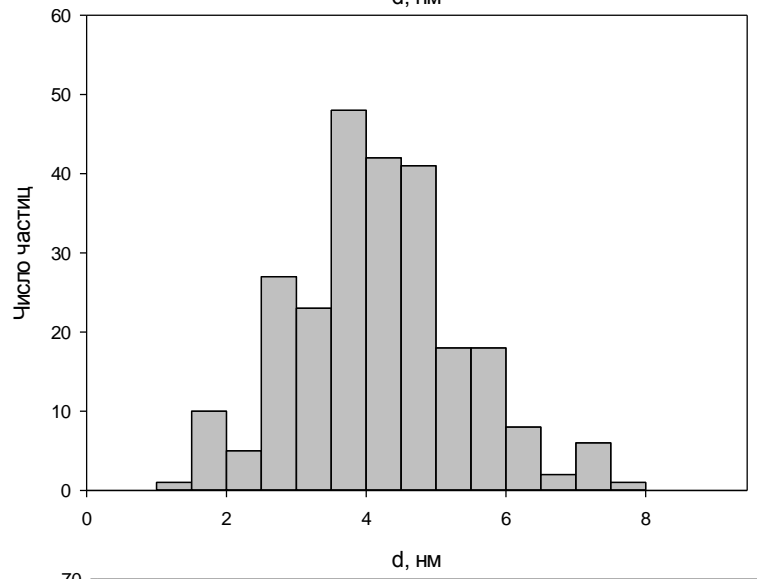
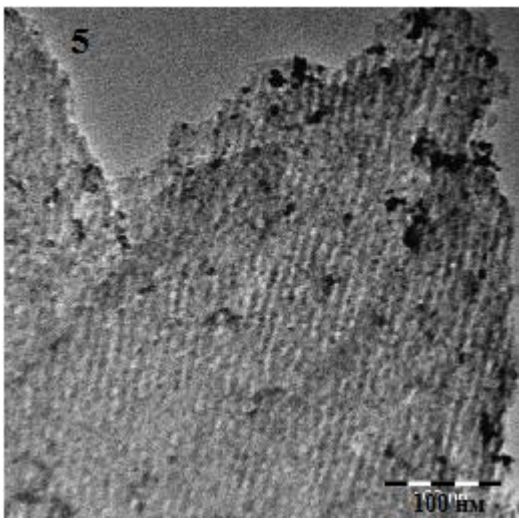
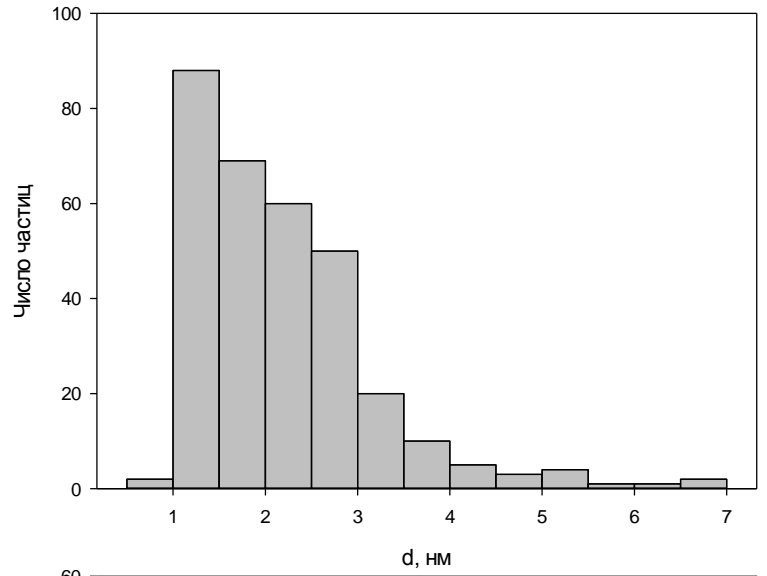
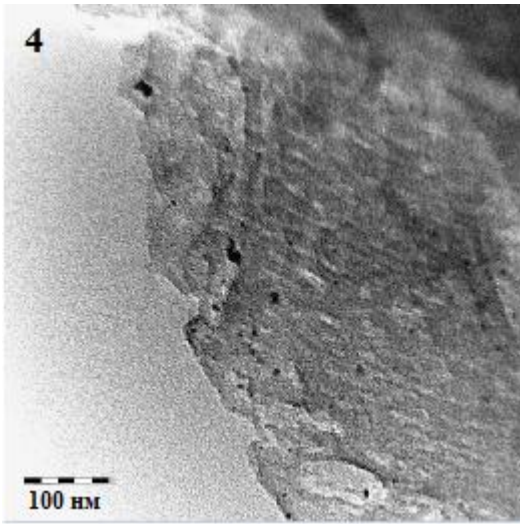


Рис. 4.28. а) Микрофотография участка поверхности катализатора 2А, б) картирование Pd, в) картирование Ag





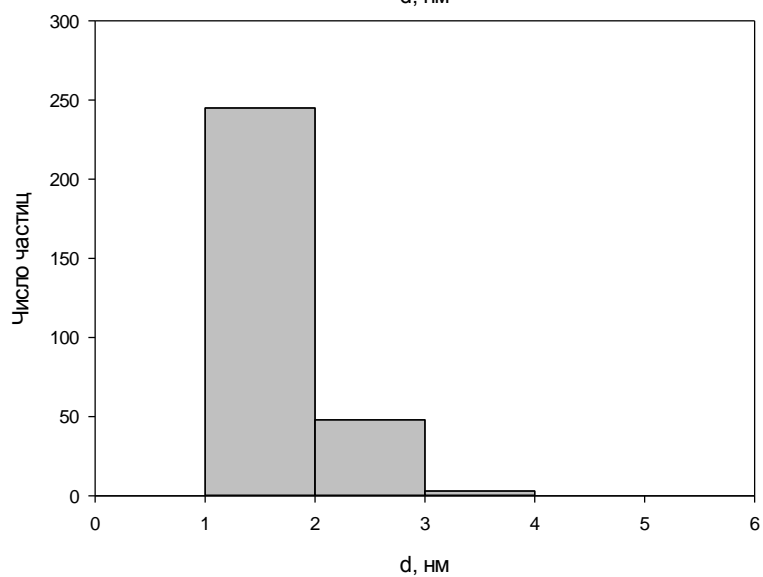
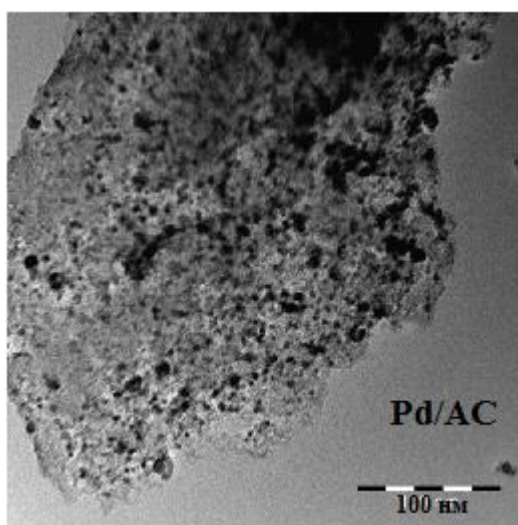
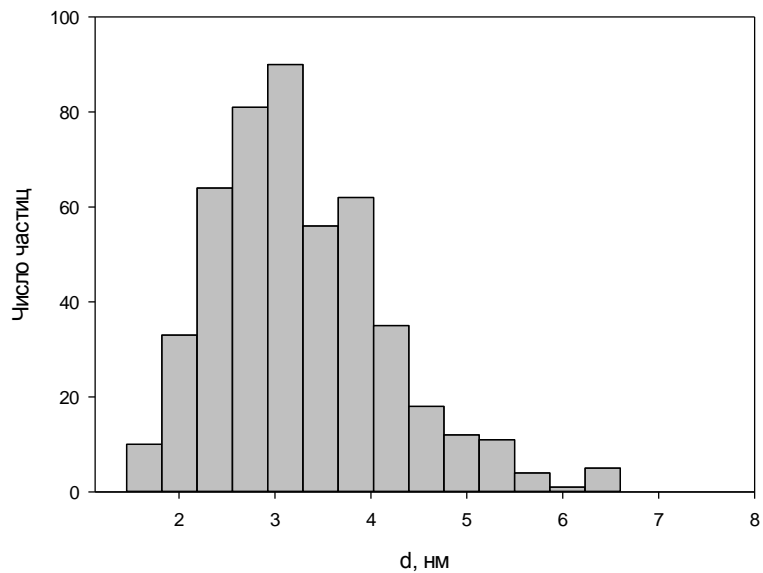
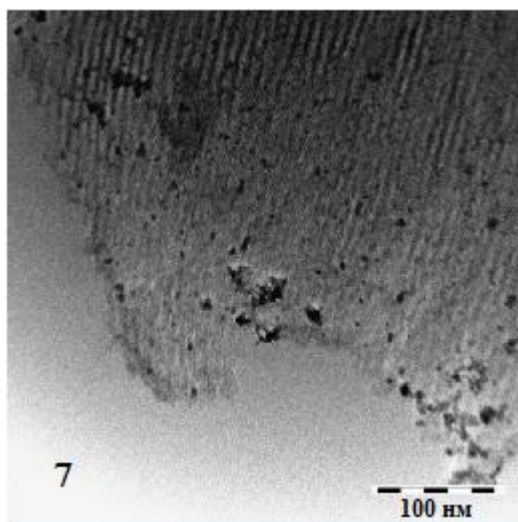


Рис. 4.29. ПЭМ изображения и гистограммы распределения частиц Pd для катализаторов 1 – 7 и Pd/AC.

Табл. 4.2. Межплоскостные расстояния, полученные обработкой микрофотографий синтезированных катализаторов быстрым преобразованием Фурье с помощью программы ImageJ.

Катализатор	d, Å	d [129], Å	hkl	Решетка
P1	2,22	2,24	111	Pd
	1,35	1,33	00-4	PdO
P2	2,58	2,57	210	Pd(0.5)Pd3O4
	1,61	1,64	112	PdO
P3	2,51	2,57	210	Pd(0.5)Pd3O4
	1,27	1,28	420	Pd(0.5)Pd3O4
P4	2,25	2,24	111	Pd
	1,95	1,94	002	Pd
	1,1	1,12	222	Pd

Табл. 4.3. Межплоскостные расстояния по данным ПЭМ для катализатора PTS2

d, Å	d [129], Å	h k l	Соединение
2.656	2.669	002	PdO
2.636	2.635	002	Pd ₃ Si
2.220	2.2458	111	Pd ⁰
3.079	3.072	002	PdSi
1.549	1.550	002	PdO ₂
2.180	2.182	408	Pd ₂ Si
1.780	1.785	231	Pd ₃ Si
1.551	1.550	002	PdO ₂
1.550	1.550	002	PdO ₂
1.103	1.103	501	PdSi
2.185	2.182	408	Pd ₂ Si
1.205	1.209	212	PdO

Табл. 4.4. Межплоскостные расстояния, полученные по данным дифракции катализаторов с помощью программы ProcessDiffraction

Катализатор	d, Å	d [129], Å	h k l	Соединение
1PDAG	1,115	1,123	2 2 2	Pd
	2,138	2,146	1 1 0	PdO
	1,229	1,231	3 1 1	Ag
2PDAG	1,151	1,132	1 1 4	PdO
	1,467	1,445	2 2 0	Ag
	1,651	1,64	0 0 3	Ag ₂ O
3PDAG	1,372	1,375	2 2 0	Pd
	1,073	1,08	2 2 0	PdO
	1,231	1,231	3 1 1	Ag
	1,283	1,281	2 0 1	Ag ₂ O
4PDAG	1,128	1,123	2 2 2	Pd
	1,191	1,21	2 1 2	PdO
	1,401	1,445	2 2 0	Ag
	1,283	1,281	2 0 1	Ag ₂ O
5PDAG	1,157	1,173	3 1 1	Pd
	1,355	1,332	0 0 4	PdO
	1,031	1,021	4 0 0	Ag
	1,271	1,281	2 0 1	Ag ₂ O
6PDAG	1,12	1,123	2 2 2	Pd
	1,362	1,332	0 0 4	PdO
	1,455	1,445	2 2 0	Ag
	1,166	1,17	2 0 2	Ag ₂ O

Табл. 4.5. Межплоскостные расстояния, полученные с помощью ПЭМ
высокого разрешения

Катализатор	d, Å	d [129], Å	h k l	Соединение
2PDAG	2,169	2,153	1 1 0	PdO
	2,029	2,044	2 0 0	Ag
	1,501	1,536	1 0 3	PdO
	2,156	2,153	1 1 0	PdO
	2,032	2,007	1 0 2	PdO
	1,927	1,945	2 0 0	Pd
	1,342	1,375	2 2 0	Pd
	1,244	1,28	2 0 1	Ag ₂ O
	1,419	1,445	2 2 0	Ag
3PDAG	3,02	3,044	1 0 0	PdO
	1,92	1,945	2 0 0	Pd
	1,275	1,28	2 0 1	Ag ₂ O
	1,716	1,173	3 1 1	Pd
	1,488	1,445	2 2 0	Ag
	1,268	1,231	3 1 1	Ag
	1,273	1,24	0 0 4	Ag ₂ O
	1,483	1,445	2 2 0	Ag
	1,347	1,346	3 0 1	PdO
	1,09	1,02	4 0 0	Ag

4.2.4. Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводились на РФЭ-спектрометре Kratos Axis Ultra DLD, а также на приборе LAS-3000, оснащённом фотоэлектронным анализатором с задерживающим потенциалом OPX-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовано рентгеновское излучение алюминиево анода (Al K α = 1486.6 эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи 285 эВ.

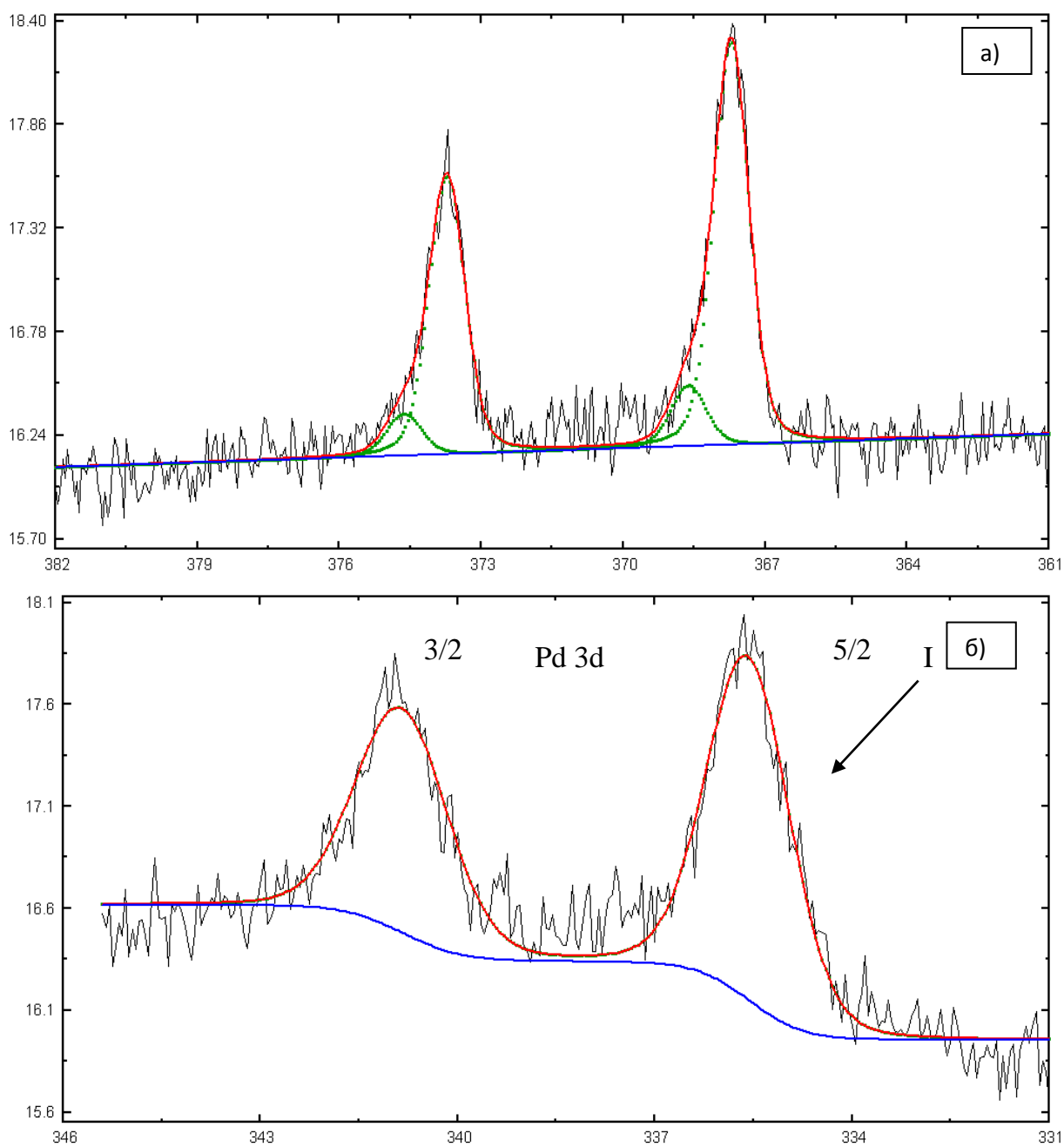


Рис. 4.30. а) РФЭ-спектр катализатора 1 для Ag, б) РФЭ-спектр катализатора 1 для Pd

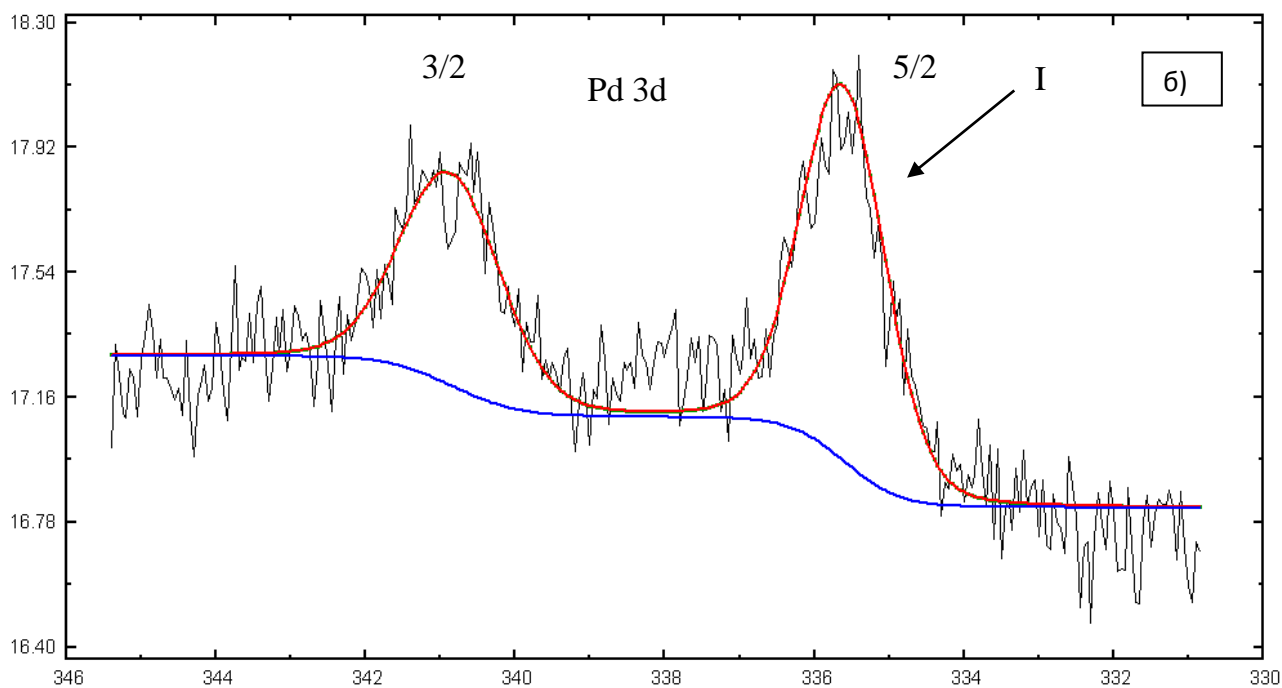
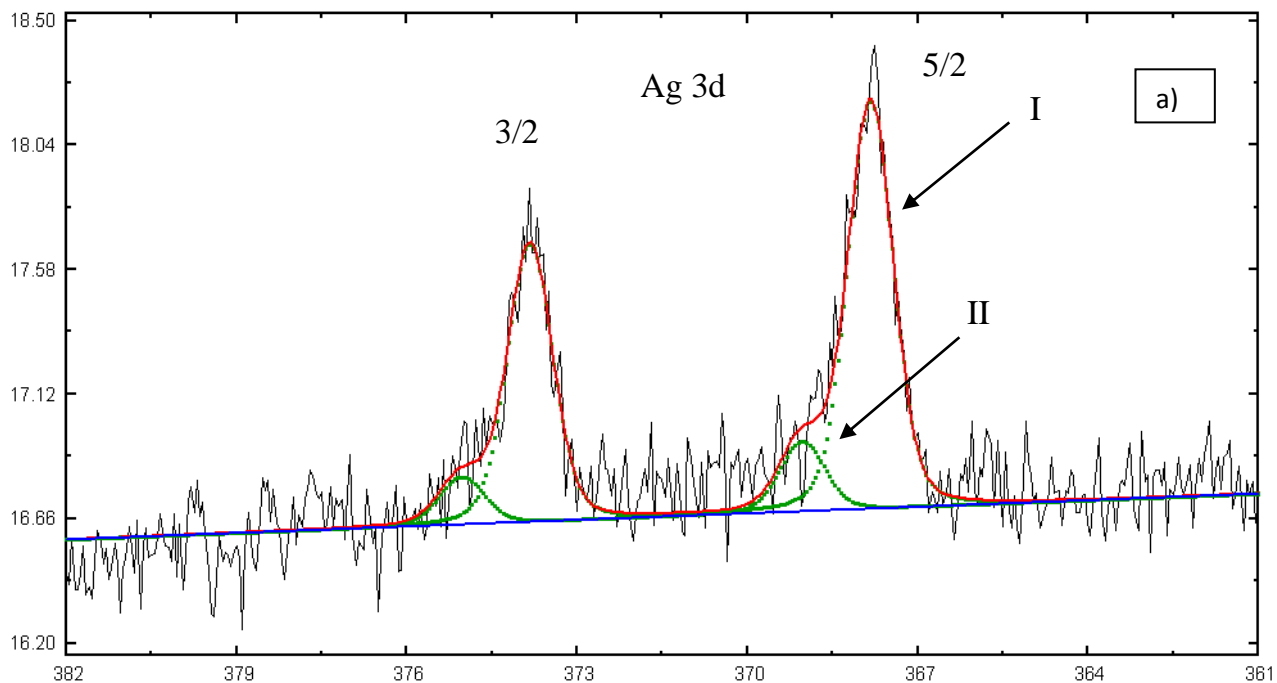


Рис. 4.31. а) РФЭ-спектр катализатора 2 для Ag, б) РФЭ-спектр катализатора 2 для Pd

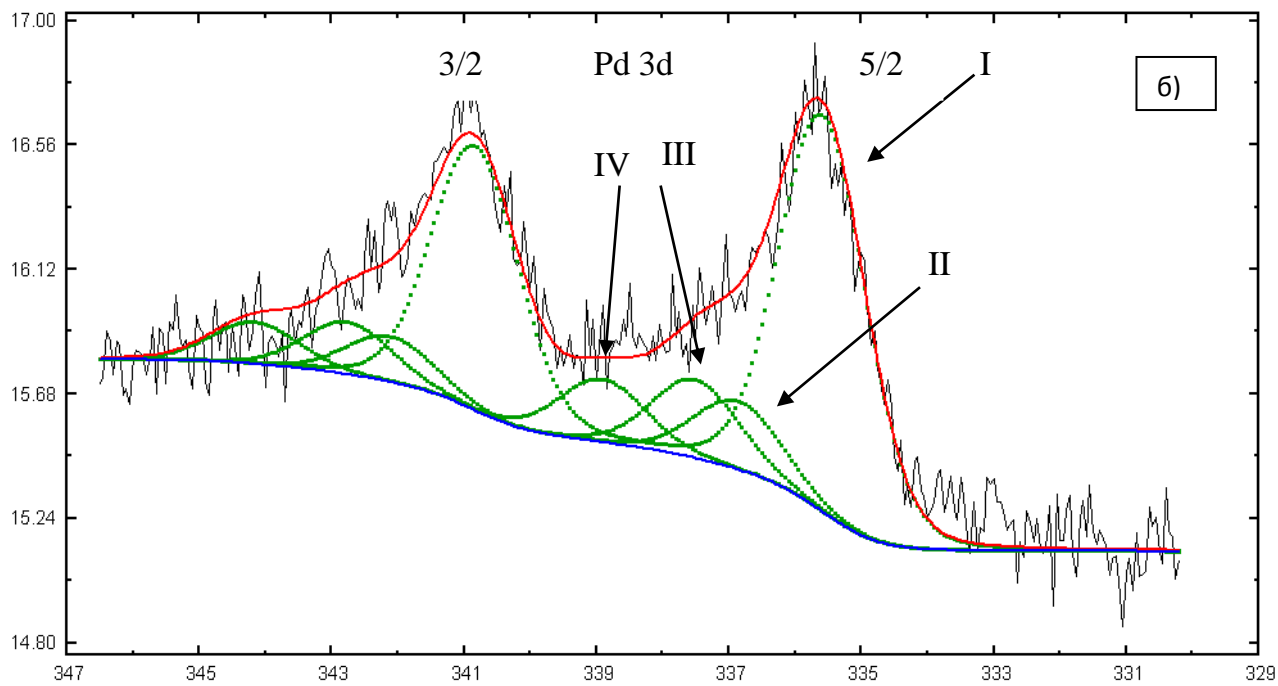
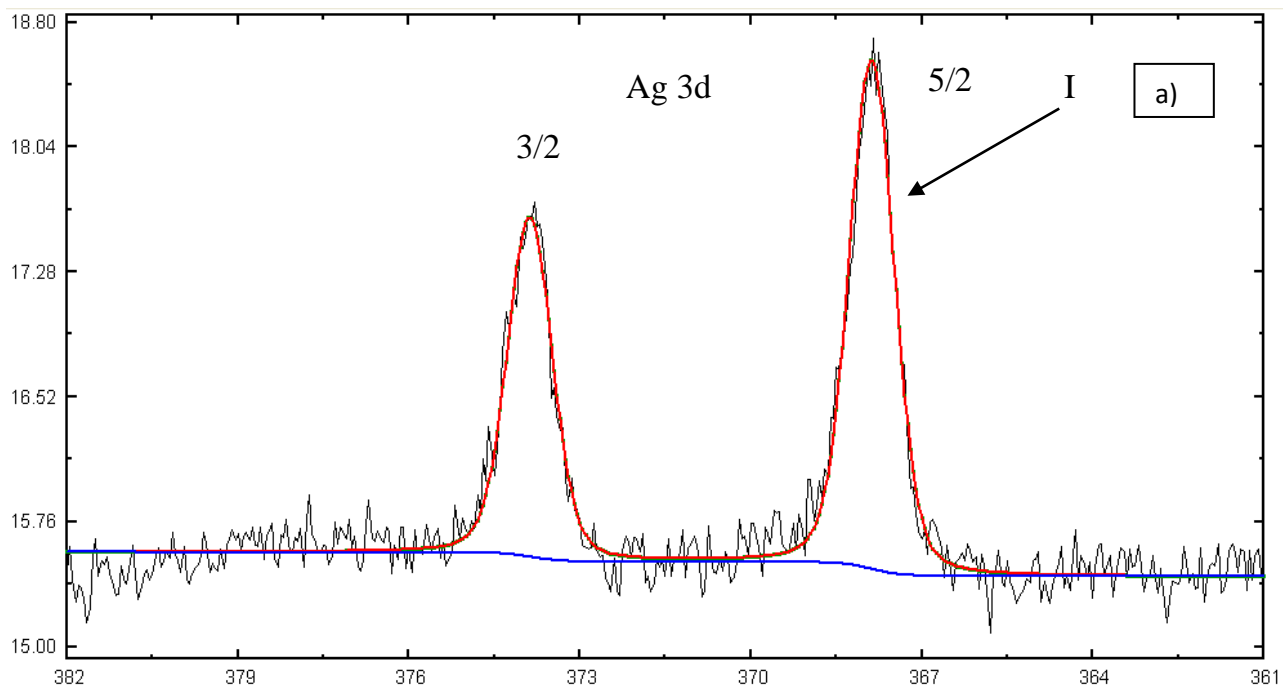


Рис. 4.32. а) РФЭ-спектр катализатора 3 для Ag, б) РФЭ-спектр катализатора 3 для Pd

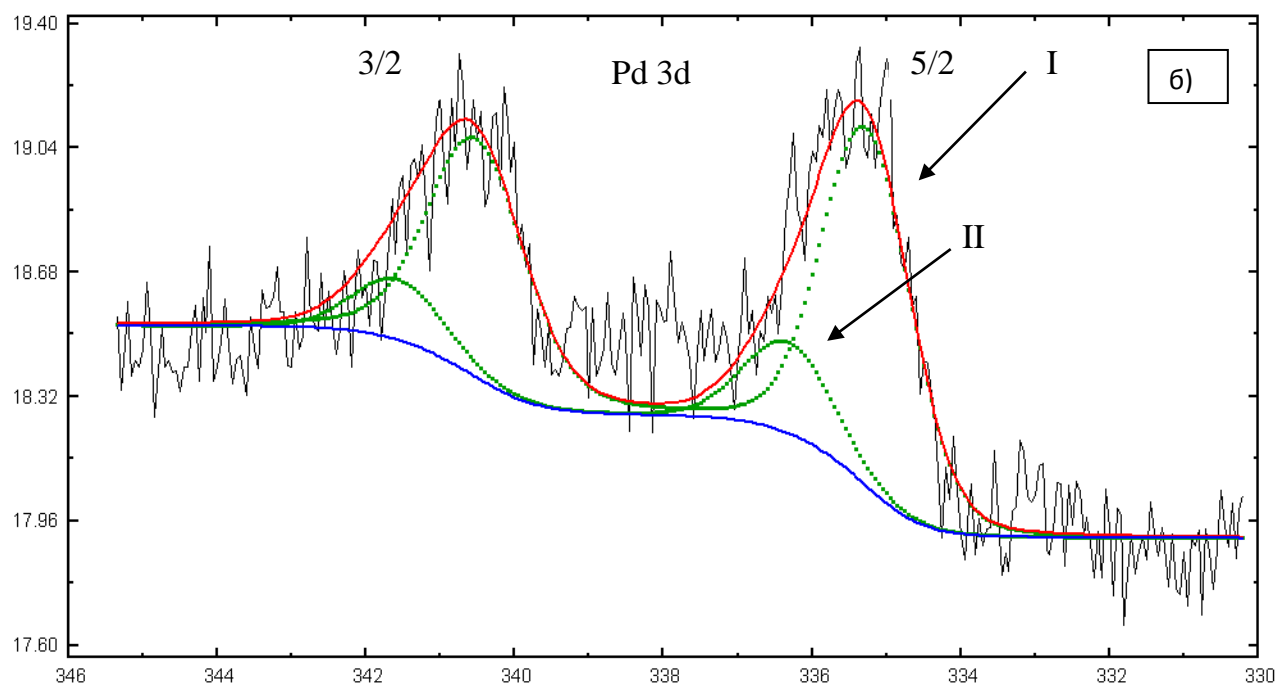
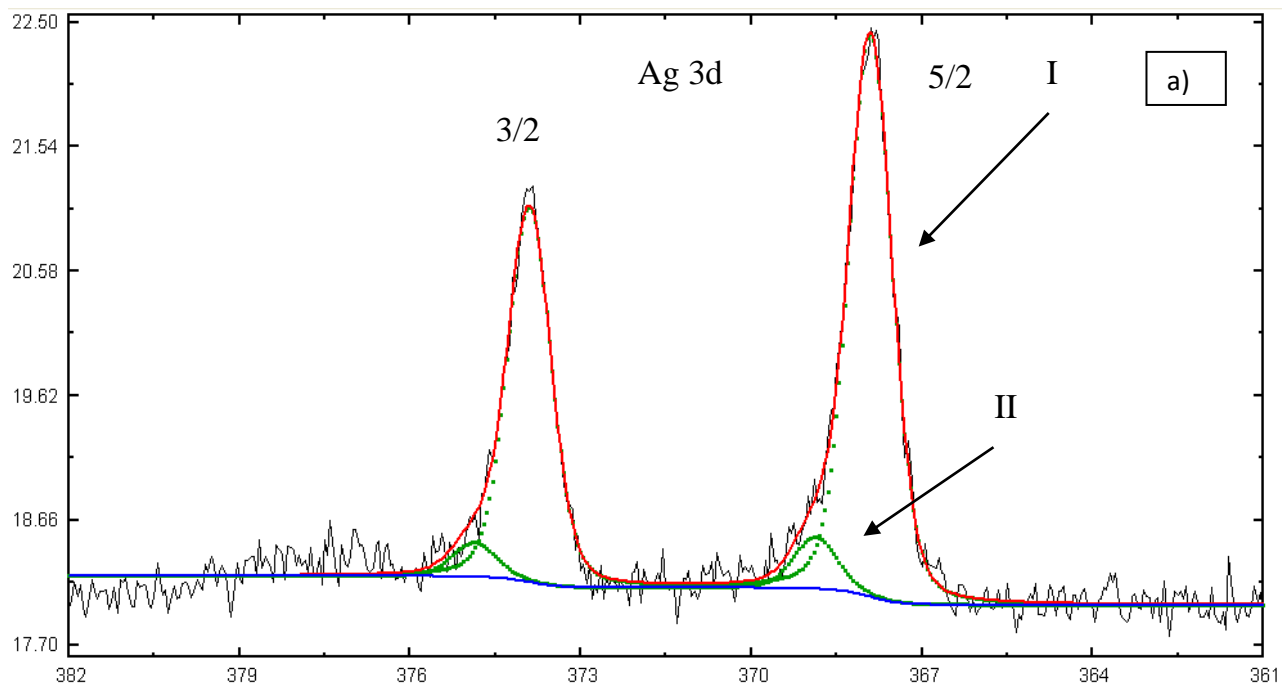


Рис. 4.33. а) РФЭ-спектр катализатора 4 для Ag, б) РФЭ-спектр катализатора 4 для Pd

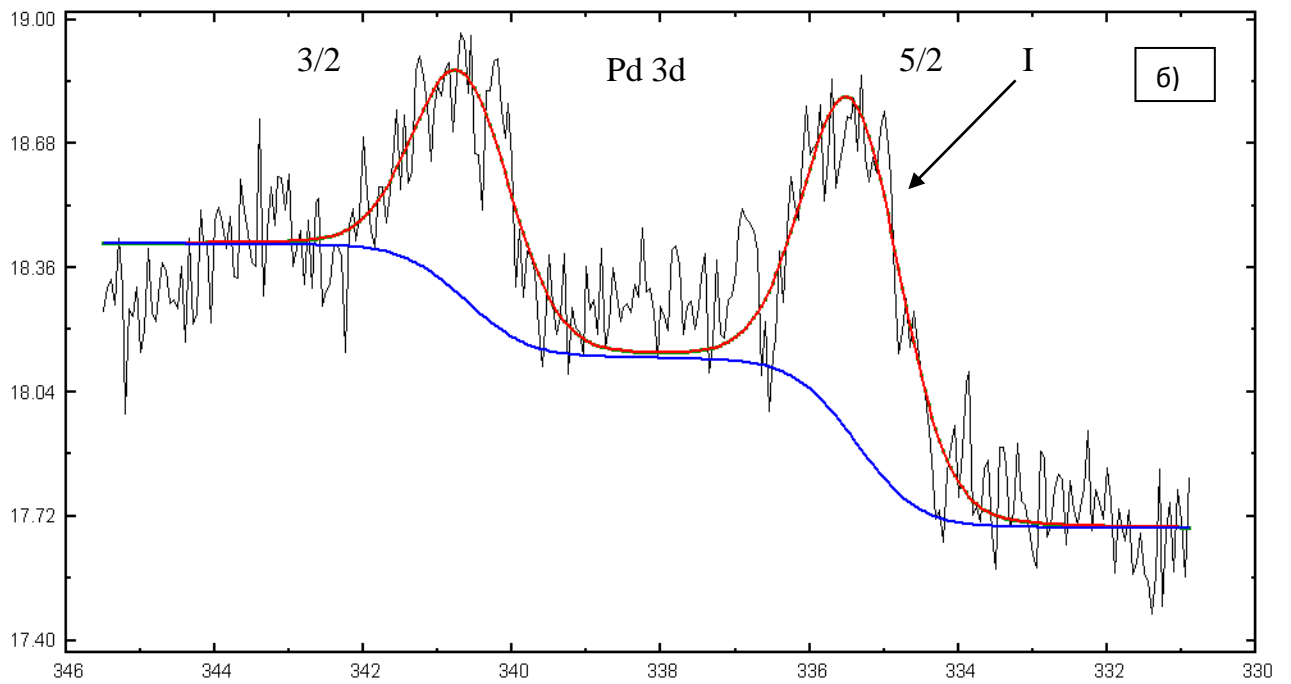
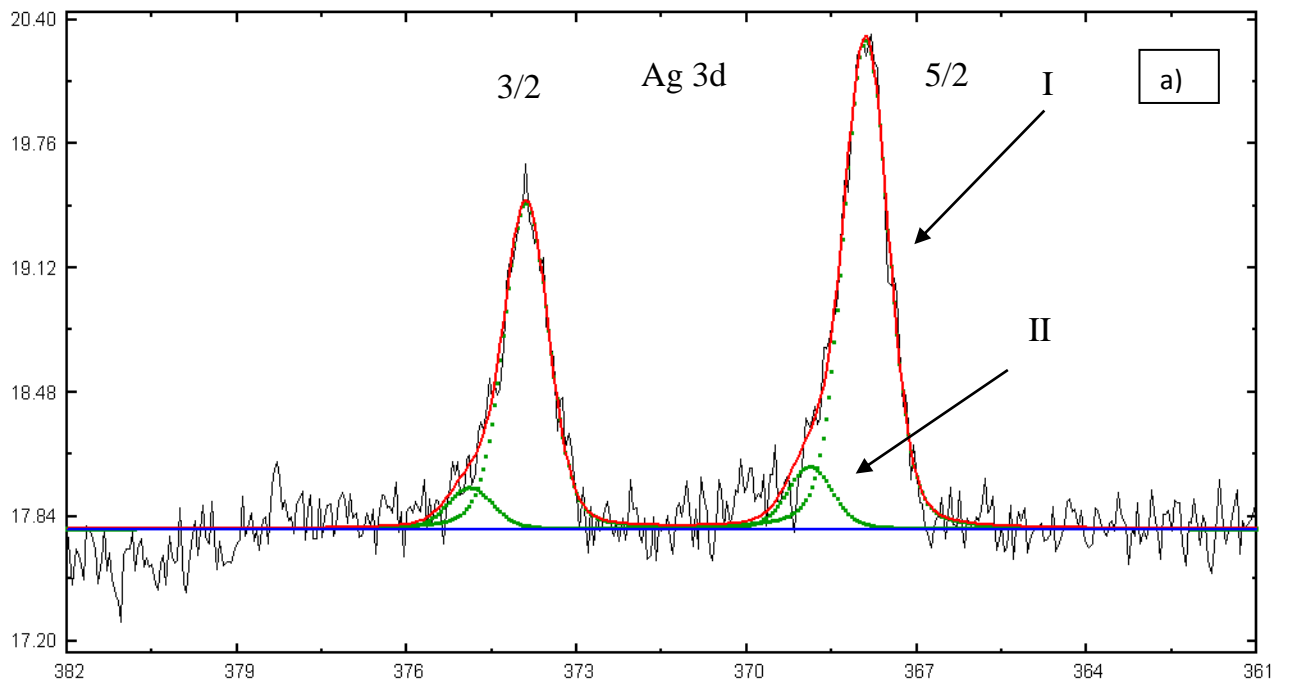


Рис. 4.34. а) РФЭ-спектр катализатора 5 для Ag, б) РФЭ-спектр катализатора 5 для Pd

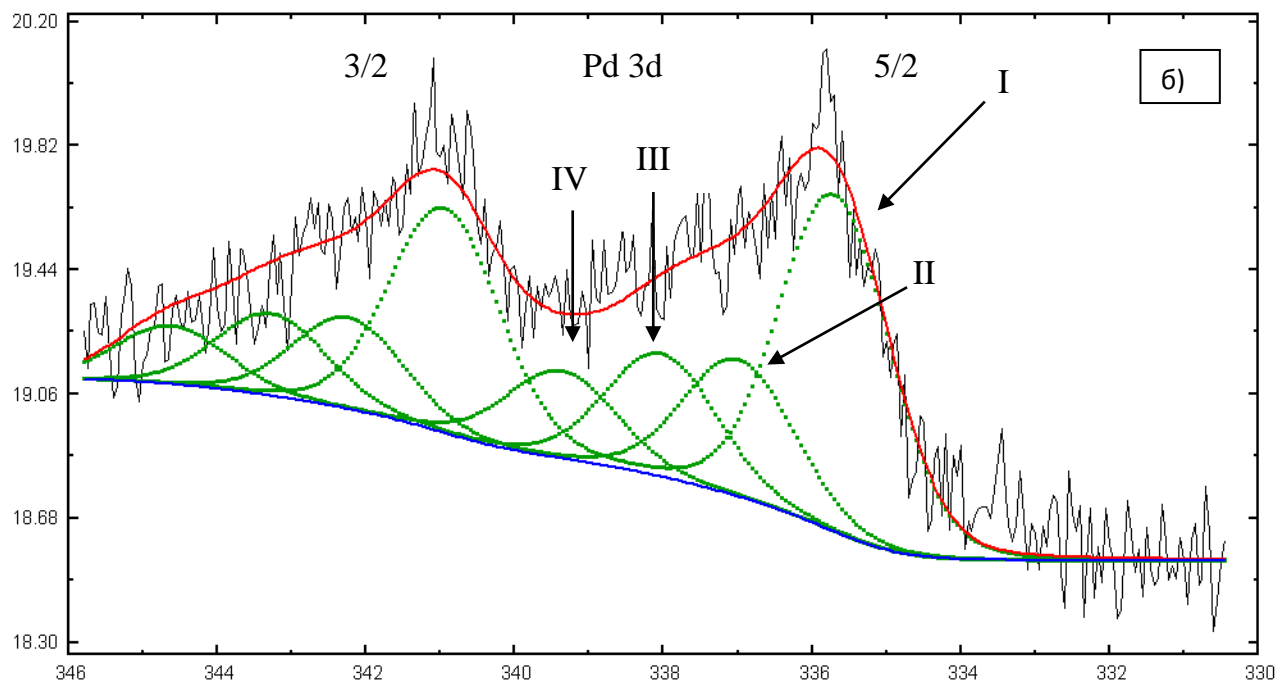
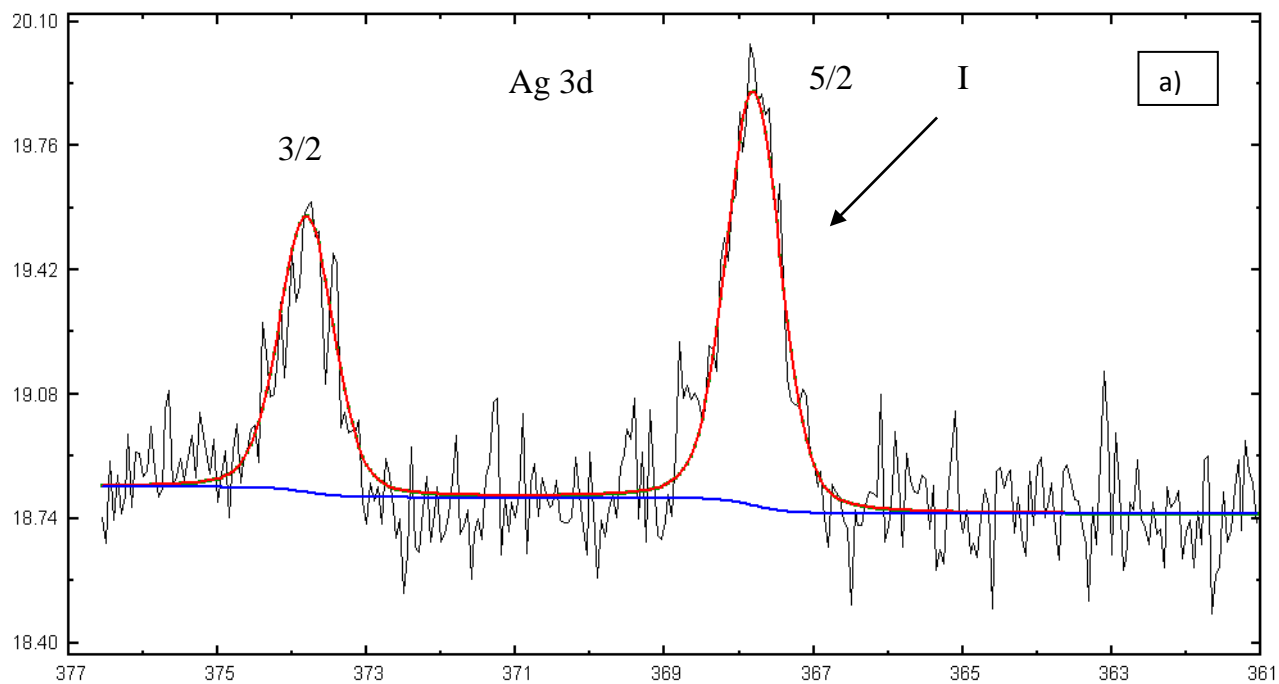


Рис. 4.35. а) РФЭ-спектр катализатора 6 для Ag, б) РФЭ-спектр катализатора 6 для Pd

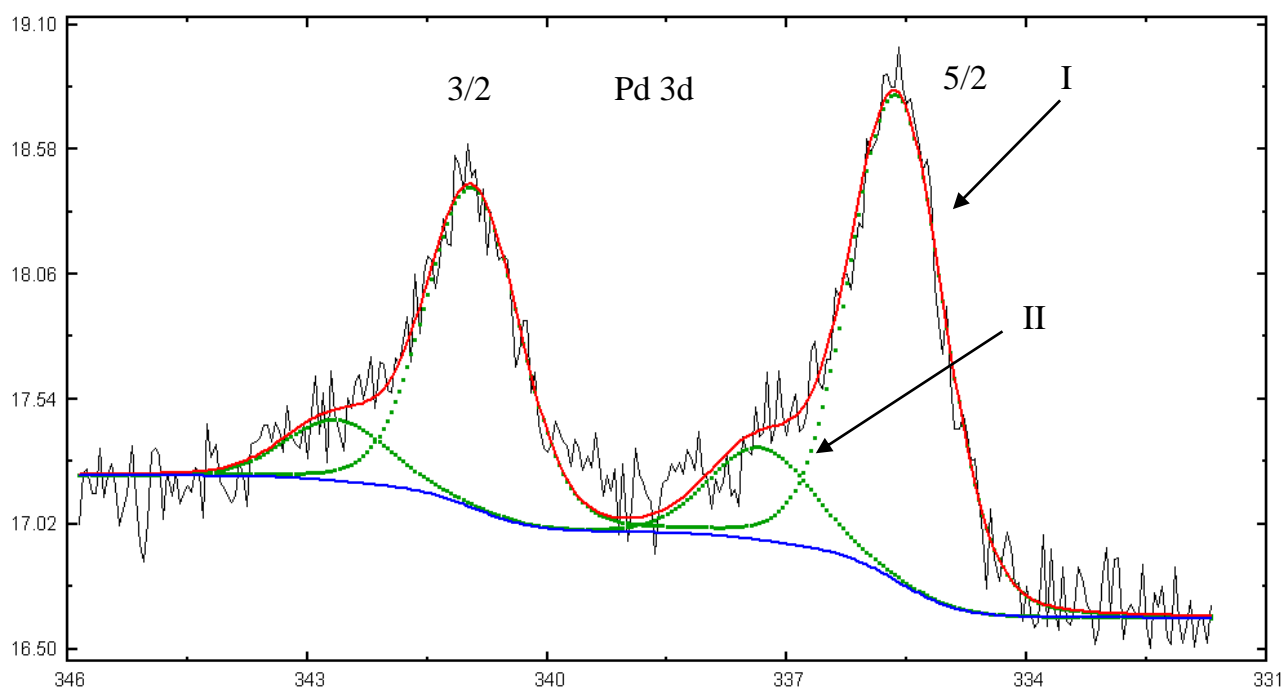


Рис. 4.36. РФЭ-спектр катализатора 7 для Pd

Табл. 4.6. Расшифровка спектров Pd3d для биметаллических катализаторов

Образец	№ пика	Компонент, эВ	Расшифровка	Доля металла в зарядовом состоянии, %
1	I	335.6	Pd ⁰	100
2	I	335.6	Pd ⁰	100
3	I	335.6	Pd ⁰	70
	II	336.8	PdO	10
	III	337.6	Pd ²⁺	10
	IV	338.9	Pd ²⁺	10
4	I	335.3	Pd ⁰	83
	II	336.4	PdO	17
5	I	335.5	Pd ⁰	100
6	I	335.8	Pd ⁰	50
	II	337.1	PdO	20
	III	338.2	Pd ²⁺	20

	IV	339.4	Pd ²⁺	10
7	I	335.6	Pd ⁰	82
	II	337.3	PdO	18
1A-O ²⁴	I	335.1	Pd ⁰	60
	II	337.2	PdO	40
1A ²⁵	I	336.3	PdO	69
	II	338.0	Pd ²⁺	20
	III	339.5	Pd ²⁺	11
2A-O	I	335.8	Pd ⁰	73
	II	337.6	PdO	27
2A	I	336.2	PdO	63
	II	337.9	Pd ²⁺	27
	III	339.3	Pd ²⁺	10
3A-O	I	335.5	Pd ⁰	65
	II	337.4	PdO	35
3A	I	335.3	Pd ⁰	61
	II	337.1	PdO	24
	III	338.7	Pd ²⁺	15
4A-O	I	336.5	PdO	73
	II	338.5	Pd ²⁺	27
4A	I	336.3	PdO	68
	II	338.2	Pd ²⁺	25
	III	340.0	Pd ²⁺	7
PAG-O	I	335.5	Pd ⁰	59
	II	337.2	PdO	41
PAG	I	335.6	Pd ⁰	24
	II	337.2	PdO	50

²⁴ «-O» - обозначение стороны углеродного носителя с отжигом в вакууме

²⁵ Сторона без отжига

	III	339.0	Pd ⁺²	26
--	-----	-------	------------------	----

Табл.4.7. Расшифровка спектров Ag3d для биметаллических катализаторов

Образец	№ пика	Компонент, эВ	Соединение согласно литературным данным	Доля металла в зарядовом состоянии, %
1	I	367.7	Ag ₂ O	86
	II	368.6	Pd90Ag10/C	14
2	I	367.7	Ag ₂ O	80
	II	369.0	Ag ⁺¹	20
3	I	367.8	Pd65Ag35/C	100
4	I	367.9	Pd65Ag35/C	92
	II	368.8	Pd90Ag10/C	11
5	I	367.8	Pd65Ag35/C	86
	II	368.8	Pd90Ag10/C	14
6	I	367.8	Pd65Ag35/C	100
7	-	-	-	-
1A-O ²⁶	I	367.8	Pd65Ag35/C	100
1A	I	368.7	Pd90Ag10/C	100
2A-O	I	368.5	Pd90Ag10/C	100
2A	I	368.4	Pd90Ag10/C	100
3A-O	I	368.5	Pd90Ag10/C	100
3A	I	368.2	Pd90Ag10/C	100

²⁶ «-O» - обозначение стороны углеродного носителя с отжигом в вакууме

4A-O	I	368.5	Pd90Ag10/C	100
4A	I	368.5	Pd90Ag10/C	100
PAG-O	I	368.2	Ag ⁰	100
PAG	I	368.1	Ag ⁰	100

Табл. 4.8. Результаты анализа методом РФЭС полученных носителей

Носитель катализатора	Энергия связи C 1s, eВ	Площадь пика, %
1	284.3 (ароматические C-C, C-H)	51
	285.3 (ароматическая C-OH)	12
	286.0 (алифатическая C-OH)	11
	286.5 (C=O, N-C=O)	5
	287.1 (NCON)	20
2	284.6 (ароматические C-C, C-H)	46
	285.6 (ароматическая C-OH)	10
	286.4 (алифатическая C-OH)	11
	287.1 (C=O, N-C=O)	7
	287.7 (NCON)	25
3	284.7 (ароматические C-C, C-H)	83
	285.9 (ароматическая C-OH)	6
	287.0 (алифатическая C-OH)	6
	288.0 (C=O, N-C=O)	1
	288.9 (NCON)	3
4	284.9 (ароматические C-C, C-H)	28
	286.0 (ароматическая C-OH)	4
	286.9 (алифатическая C-OH)	5
	287.7 (C=O, N-C=O)	10
	289.1 (NCON)	53
5	284.8 (ароматические C-C, C-H)	66
	286.1 (ароматическая C-OH)	4
	287.1 (алифатическая C-OH)	7
	288.1 (C=O)	24

6	284.8 (ароматические С-С, С-Н)	72
	286.0 (ароматическая С-ОН)	13
	287.0 (алифатическая С-ОН)	15
7	284.8 (ароматические С-С, С-Н)	72
	286.0 (ароматическая С-ОН)	9
	287.0 (алифатическая С-ОН)	20

4.2.5. Атомно-эмиссионная спектроскопия

Количественное определение палладия в образцах было выполнено на приборе IRIS Interpid II XPL (Thermo Electron Corp., USA) с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с радиальным и аксиальным наблюдением при длинах волн 310 и 95.5 нм.

4.2.6. Определение площади поверхности

Удельная площадь поверхности углеродных носителей измерялись на анализаторе Gemini VII 2390 (V1,02 t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 300°C в течение 12 часов до давления 3×10^{-3} атм. Изотерму адсорбции–десорбции азота снимали при температуре 77К. Характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность была рассчитана по модели ВЕТ (Брунауэр–Эммет–Тэллер) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Общий объем пор и распределение пор по радиусам рассчитан по модели ВЖН (Баррет–Джойнер–Халенда) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$.

4.2.7. Синтез катализаторов

Осаждение палладия на носители проводилось на установке лазерной абляции [174]. В качестве источника лазерного излучения использовался импульсный эксимерный KrF-лазер CL7000 производства Центра Физического Приборостроения (г. Троицк): длина волны лазерного излучения 248 нм, длительность импульса 20 нс (рис. 4.37). Выбранные в данных экспериментах энергетические и временные параметры излучения: энергия импульса 50 мДж, частота 10-20 Гц, количество импульсов 8000. Площадь нанесения составила ~ 36 см². Лазерный луч фокусировался и направлялся в вакуумную камеру при помощи системы диэлектрических зеркал и фокусирующих линз.

Пятно фокусировки на мишени имело площадь $\sim 2 \text{ мм}^2$, интенсивность импульса составляла $2,5 \text{ Дж/см}^2$.

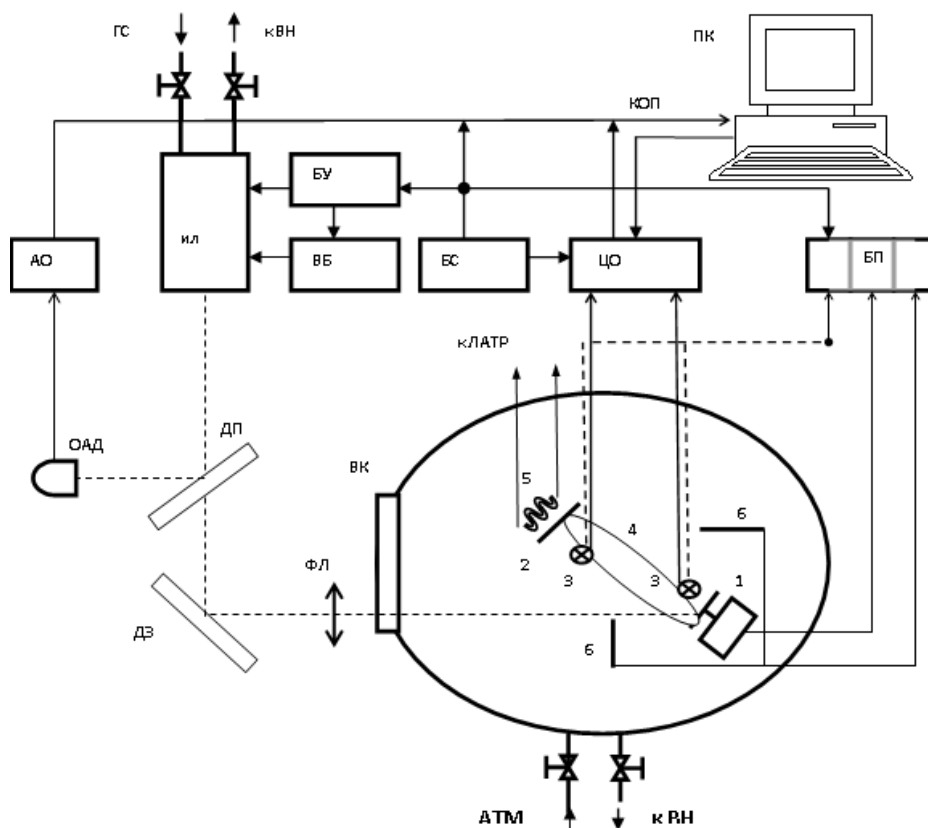


Рис. 4.37. Блок-схема экспериментального комплекса для синтеза катализаторов: ИЛ - излучатель Kr-F лазера, ВК - вакуумная камера, ГС - напуск газовой смеси, АТМ - напуск атмосферного воздуха, ВН - к вакуумным насосам, ВБ - высоковольтный блок, БУ - блок управления, БС - блок синхронизации, генератор импульсов, АО, ЦО - аналоговый и цифровой осциллографы, КОП - интерфейс канала общего пользования, ПК - персональный компьютер, БП - блоки питания, ОАД - оптоакустический датчик энергии излучения, ДП - делительная пластина, ДЗ - диэлектрическое зеркало, ФЛ - фокусирующая линза, 1 - мишень с микроэлектродвигателем, 2 - подложка, 3 - электростатические зонды, 4 - плазменный факел, 5 - спиральный нагреватель подложки, ЛАТР - к регулировочному автотрансформатору, 6 - пластины электростатической диафрагмы.

Носитель (углеродная ткань или таблетки из прессованного оксида алюминия) укреплялись в держателе подложки, после чего установка вакуумировалась. Ткань прогревалась при помощи нагревателя подложки или лазера, после чего проходило напыление палладия на ткань. Затем ткань переворачивалась и операция повторялась для

нанесения палладия на другую сторону носителя. Палладий и серебро наносились при разном потенциале диафрагмы с использованием секторной мишени (рис. 4.38). Отношение палладий:серебро изменяли за счет варьирования площадей фольги соответствующего металла. Кроме секторной мишени для синтеза биметаллических катализаторов использовался сплав металлов (палладия и серебра). Перед нанесением часть катализаторов отжигалась в вакууме или с помощью лазера.



Рис.4.38. Палладий-серебряная секторная мишень с устройством крепления на электродвигателе вращения.

Катализаторы T1-T5 и P1-P4 синтезировались с использованием углеродной ткани «Ткань 1». Катализаторы PTS1-PTS4 синтезировались с использованием в качестве носителя углеродной ткани «Ткань 2». Катализатор PA синтезировался с применением оксида алюминия в качестве носителя. Катализаторы T1-T5, PTS1-PTS4 и PA синтезировались при частоте импульсов 20 Гц, катализаторы P1-P4 – при частоте 10 Гц.

4.2.8. Расчет каталитической активности (TOF)

Каталитическая активность (TOF, частота оборотов реакции) катализаторов, была рассчитана как отношение моля прореагировавшего субстрата к молю палладия в единицу времени:

$$TOF = \frac{Conv. * v_{(Substrat)}}{v_{(Catalyst)} * t}$$

С целью сравнения полученных результатов с литературными данными были также дополнительно учтены дисперсности D_M наночастиц палладия. При расчетах частицы, лежащие на поверхности, считались сферическими согласно [175].

$$TOFs = \frac{Conv. * v_{(Substrat)} * 1}{v_{(Catalyst)} * t * D_M}$$

Дисперсности, определяющие отношение поверхностных частиц к объемным, были вычислены по формуле $D_M = 0.885/d$ [175], где d – средний диаметр частиц, выраженный в нанометрах, а 0.885 – приведенный для палладия коэффициент, соответствующий отношению атомарного объема фазы металла v_M к средней эффективной площадке атома a_M на поверхности частицы, которое можно вычислить по формуле:

$$\frac{v_M}{a_M} = \frac{A_r}{N_A * \rho * a_M}$$

где A_r – относительная атомная масса металла, N_A – число Авогадро, ρ – плотность металла.

4.2.9. Твердотельная ЯМР спектроскопия

Анализ методом твердотельной ЯМР спектроскопии (CPMAS) на ядрах ^{13}C проводили на приборе Varian NMR Systems при рабочей частоте 125 МГц в импульсном режиме при частоте вращения равной 10 кГц.

4.2.10. Методика синтеза носителей на основе мезопористых полимеров

4.2.10.1 Синтез носителей на основе фенол-мочевино-формальдегидного прекурсора

Носители катализаторов были синтезированы с применением методики самостоятельной сборки, индуцированной испарением растворителя (EISA), согласно методике [51]. В качестве предшественника выступал резол UPF (низкомолекулярная

растворимая фенольная смола), полученный в ходе реакции полимеризации мочевины, фенола и формальдегида (Рис. 4.39). В качестве темплата выступали триблоксополимер Pluronic F127 ($M_w = 12600$, PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆, Aldrich) и триблок сополимер Pluronic P123 ($M_w = 5800$, EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀, Aldrich). Мольное соотношение мочевины/фенол/формальдегид составляло 1:1:2.5.

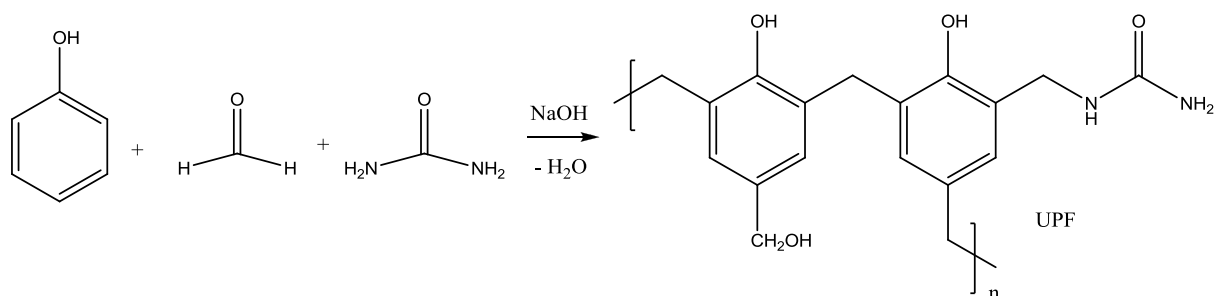


Рис. 4.39. Схема синтеза фенол-мочевино-формальдегидного прекурсора UPF

11.0 г фенола поместили в стеклянный реактор, снабженный магнитной мешалкой и обратным холодильником, и плавил при температуре 45 °С. При перемешивании добавляли 2.34 г 20%-ого водного раствора NaOH, перемешивание проводили в течение 10 минут. Далее при температуре 50 °С по каплям прибавляли 18.97 г 37%-ого водного раствора формальдегида. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут при температуре 70-75 °С. После этого в реактор добавляли 7.02 г мочевины и 4.74 г 37%-ого водного раствора формальдегида. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 часов при температуре 65 °С и затем охлаждали до комнатной температуры. Используя 0.6 М раствор HCl pH реакционной смеси довели до значения ~ 7.0. Вода из реакционной смеси была удалена при помощи вакуумного роторного испарителя при температуре 50 °С. Конечный продукт был растворен в этаноле, при этом выпавший осадок хлорида натрия был отделен фильтрованием.



Рис. 4.40. Схема синтеза азотсодержащих мезопористых полимеров на основе фенол-мочевино-формальдегидных мономеров

Синтез мезопористого полимера на основе фенол-мочевино-формальдегидных мономеров проводили согласно схеме (рис. 4.40). В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 1.0 г сополимера F127 и растворяли при перемешивании в 10.0 г этанола. Затем к раствору добавляли 2.7 г резольного прекурсора UPF, содержащего 0.40 г мочевины, 0.62 г фенола и 0.50 г формальдегида. В ходе перемешивания в течение 10 минут был получен гомогенный раствор. Раствор переливали в чашку Петри, где в течение 5-8 часов происходило испарение этанола при комнатной температуре, после чего образец помещали в сушильный шкаф и нагревали при температуре 100 °С в течение 24 часов. Продукт, представлявший собой полупрозрачную пленку оранжевого цвета, перетирали в порошок. Удаление темплата в образцах 1-3 произвели путем отжига в трубчатой печи в условиях вакуумирования, в образце 4 - путем отжига образца в муфельной печи без вакуумирования. Во всех случаях удаление темплата проводили при определенной температуре в инертной атмосфере азота в течение определенного времени. Скорость нагрева составляла 1 °С/мин, объемная скорость потока 90 мл/мин.

4.2.10.2 Синтез носителей на основе фенол-мочевино-формальдегидного прекурсора

Резол PF получали в ходе реакции полимеризации фенола и формальдегида (Рис. 4.41) согласно методике [176]. Мольное соотношение фенол/формальдегид/NaOH составило 1:2:0.1. 6.0 г фенола помещали в стеклянный автоклав, снабженный магнитной мешалкой и обратным холодильником, и плавил при температуре 40-42 °С. В автоклав при перемешивании добавляли 1.28 г 20%-ого водного раствора NaOH, перемешивание вели в течение 10 минут. Далее в автоклав при температуре 50 °С по каплям прибавляли 10.39 г 37%-ого водного раствора формальдегида, реакцию смесь перемешивали в течение 60 минут при температуре 70-75 °С, после чего охладили до комнатной температуры. Используя 0.6 М раствор HCl pH реакционной смеси довели до значения ~ 7.0. Вода из реакционной смеси была удалена при помощи вакуумного роторного испарителя при температуре 50 °С. Конечный продукт был растворен в этаноле, при этом выпавший осадок хлорида натрия был отделен фильтрованием.

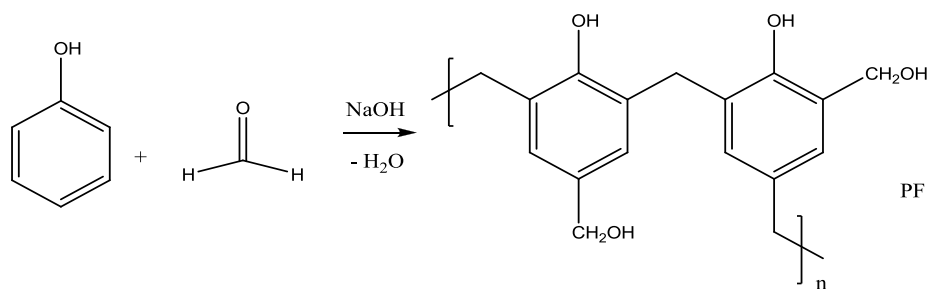


Рис. 4.41. Схема синтеза фенол-формальдегидного прекурсора PF

Синтез мезопористого полимера на основе фенол-формальдегидных мономеров проводили согласно схеме (рис. 4.42). В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 1.0 г F127 и растворяли при перемешивании в 10.0 г этанола. Затем к раствору добавляли 4.6 г резольного прекурсора PF, содержащего 0.57 г фенола и 0.37 г формальдегида. В ходе перемешивания в течение 10 минут был получен гомогенный раствор. Раствор перелили в чашку Петри, где в течение 5-8 часов происходило испарение этанола при комнатной температуре, после чего образец поместили в сушильный шкаф и нагревали при температуре 100 °С в течение 24 часов. Продукт, представлявший собой полупрозрачную пленку бурого цвета, в дальнейшем перетирали в порошок. Удаление темплата проводили путем отжига образца в муфельной печи при температуре 350 °С в течение 150 минут в инертной атмосфере азота. Скорость нагрева составляла 1 °С/мин, объемная скорость потока 90 мл/мин. Полученный продукт представлял собой черный порошок.



Рис. 4.42. Схема синтеза азотсодержащих мезопористых полимеров на основе фенол-формальдегидных мономеров

Табл. 4.9. Сводная таблица синтезированных носителей

Катализатор	Источник углерода	Темплат	Соотношение фенол-темплат	Температура отжига		Время отжига, часов	
1	UPF ²⁷	F127	1:0.01	380		5	
2	UPF	F127	1:0.01	380		10	
3	UPF	F127	1:0.01	380	450	10	5
4 ²⁸	UPF	F127	1:0.012	380		5	
5	PF ²⁹	F127	1:0.013	350		2.5	
6	PF	P123	1:0.012	350		2.5	
7	PF	F127	1:0.012	350		2.5	

4.2.11. Методика синтеза катализаторов на основе мезопористых полимеров

Нанесение палладия на синтезированные носители осуществляли пропиткой носителей раствором $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}$ с последующим восстановлением Pd(II) до Pd(0) боргидридом натрия. 350 мг мезопористого полимера предварительно сушили при помощи вакуумного роторного испарителя при температуре 90 °С в течение 60 минут. В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали осушенный образец, 15.07 мг ацетата палладия, затем приливали 3 мл CHCl_3 . Полученную смесь перемешивали в течение 24 часов. CHCl_3 из смеси удаляли при помощи вакуумного роторного испарителя при температуре 30 °С. Далее к осушенной смеси добавляли 26 мг NaBH_4 , приливали 3 мл CHCl_3 и 1.5 мл метанола. Восстановление проводили в течение 24 часов. Для удаления буры полученную смесь 3 раза промывали дистиллированной водой, 3 раза – метанолом; твердый продукт отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием. Конечный продукт представлял собой черный порошок.

²⁷ (UPF) Резольный прекурсор, содержащий мочевины. Низкомолекулярная растворимая фенольная смола, полученная в ходе полимеризации мочевины, фенола и формальдегида

²⁸ Вакуумирование образца не проводилось

²⁹ (PF) Резольный прекурсор, полученный в ходе реакции полимеризации фенола и формальдегида

4.2.12. Методика проведения каталитических экспериментов

Каталитические эксперименты проводили в стальном термостатируемом автоклаве, снабженном магнитной мешалкой и стеклянной пробиркой-вкладышем. Постоянная температура в реакторе поддерживалась с помощью термостата UTU-2/77 с точностью ± 0.5 °C. В стеклянный вкладыш помещали рассчитанную навеску растертого в порошок катализатора, магнитную мешалку, рассчитанное количество субстрата и растворителя. Вкладыш помещали в автоклав, автоклав герметично закрывали, заполняли водородом до давления 10 атм. и подключали к термостату. Эксперименты проводили при температуре 80 °C. По окончании реакции автоклав охлаждали и разгерметизировали. Реакционную смесь анализировали методом газо-жидкостной хроматографии.

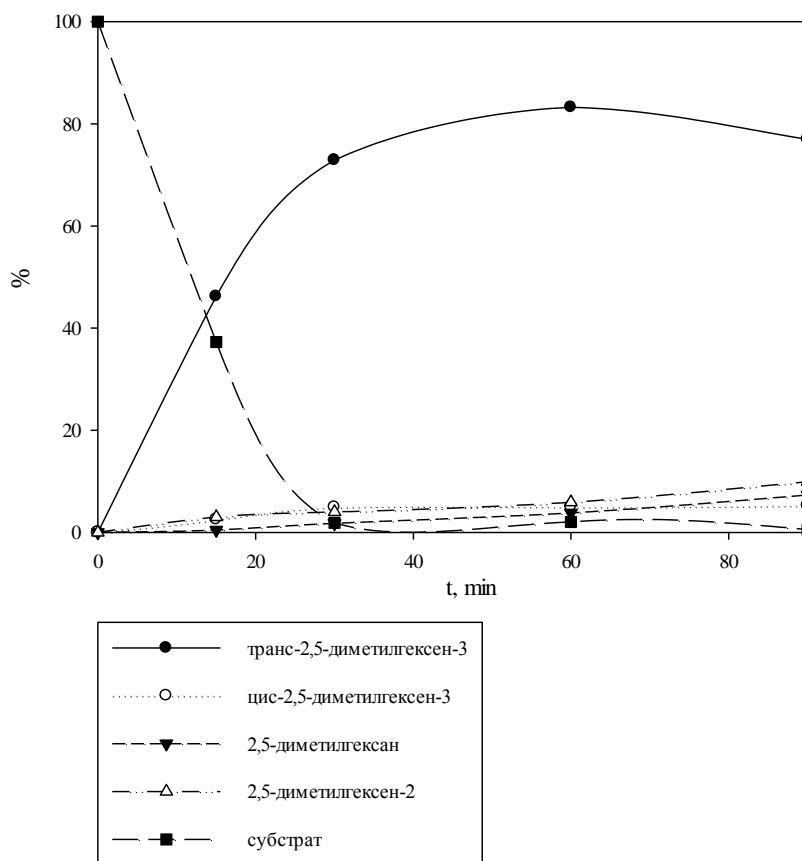


Рис. 4.43. Кинетическая кривая гидрирования 2,5-диметилгексадиена-2,4 на катализаторе T1. Условия реакции: давление водорода 3.5 Мпа, T 80 °C, 200 мкл субстрата, масса навески катализатора 10 мг.

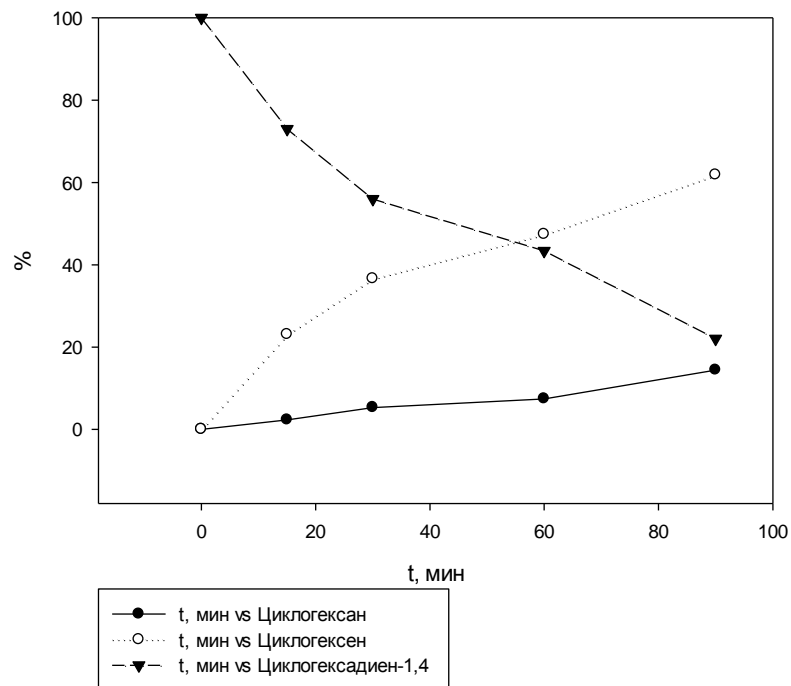


Рис. 4.44. Кинетическая кривая гидрирования циклогексадиена-1,4 на катализаторе Т3. Условия реакции: давление водорода 3.5 Мпа, Т 80 °С, 250 мкл субстрата, масса навески катализатора 10 мг.

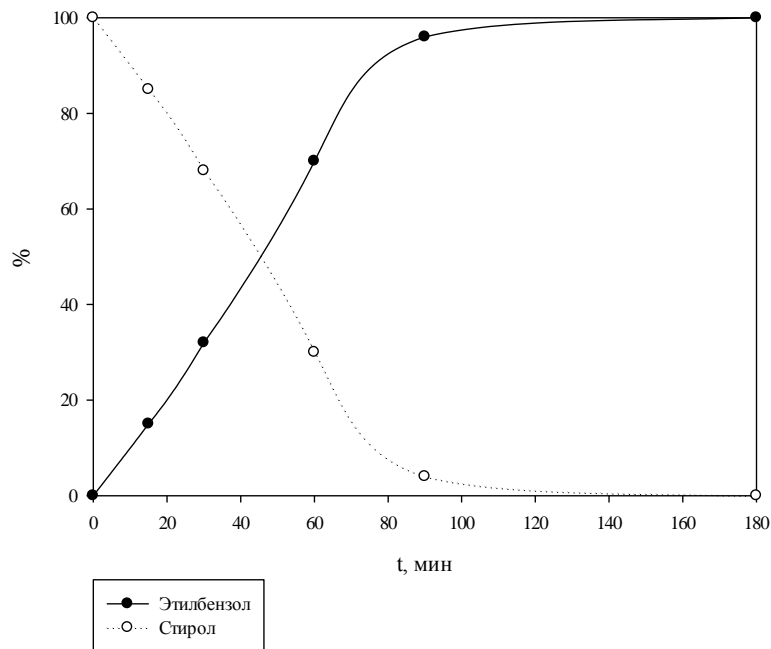


Рис. 4.45. Кинетическая кривая гидрирования стирола на катализаторе Т4. Условия реакции: давление водорода 3.5 МПа, Т 80 °С, 250 мкл субстрата, масса навески катализатора 5 мг.

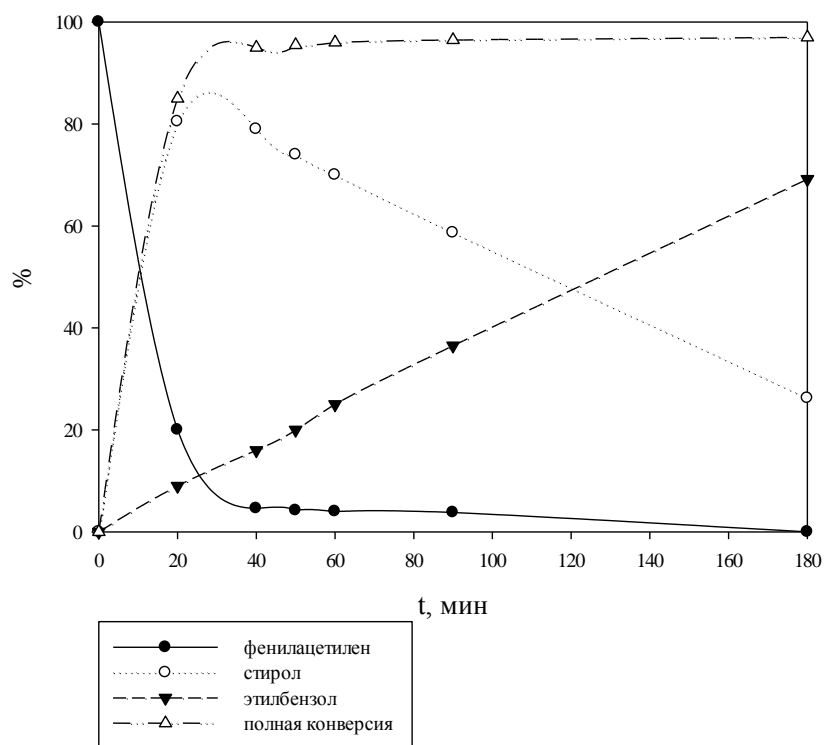


Рис. 4.46. Кинетическая кривая гидрирования фенилацетилена на катализаторе PTS3.
Условия реакции: 80 °С, 3.5 МПа Н₂, 250 мкл субстрата, масса навески катализатора 15 мг.

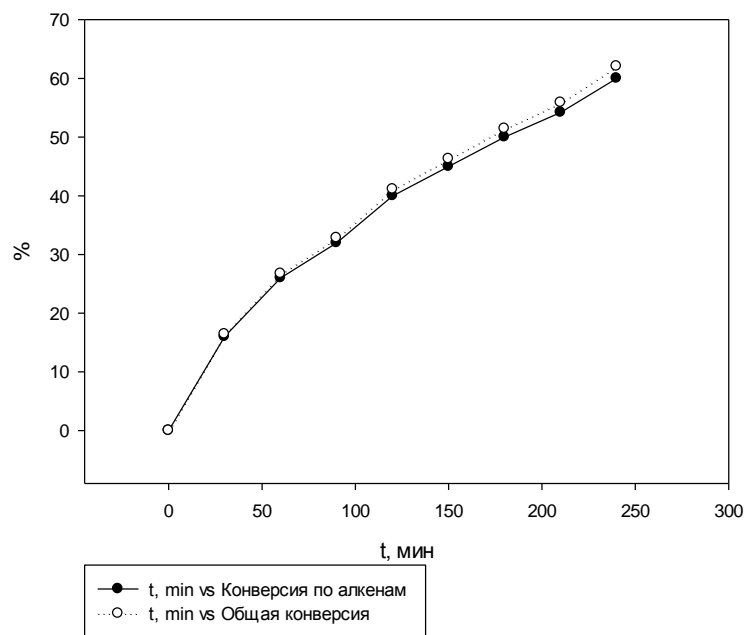


Рис. 4.47. Кинетическая кривая гидрирования фенилацетилена на катализаторе РА.
Условия реакции: 80 °С, 3.0 МПа Н₂, 150 мкл субстрата, 150 мкл толуола, масса навески катализатора 5 мг.

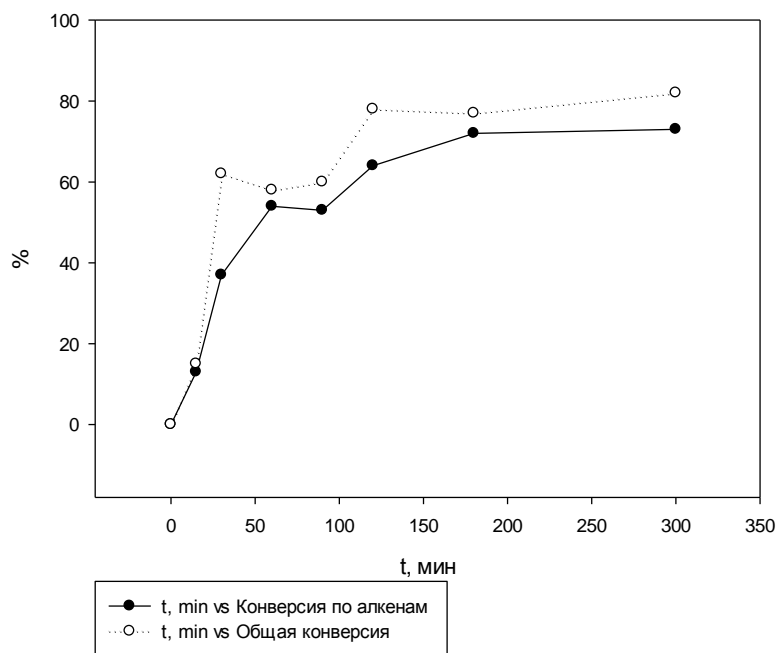


Рис. 4.48. Кинетическая кривая гидрирования изопрена на катализаторе РА.

Условия реакции: 80 °С, 3.0 МПа Н₂, 150 мкл субстрата, 150 мкл бензола, масса навески катализатора 10 мг.

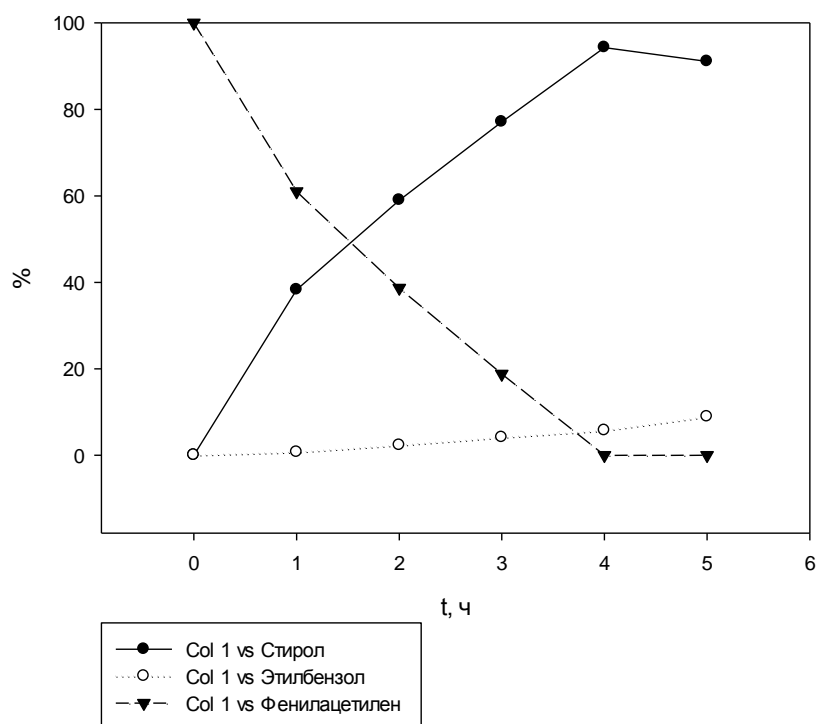


Рис. 4.49. Кинетическая кривая гидрирования фенилацетилена на катализаторе 3PDAG. Условия реакции: 80°С, 35 атм. Н₂, 150 мкл субстрата, 850 мкл бензола, масса навески катализатора 10 мг.

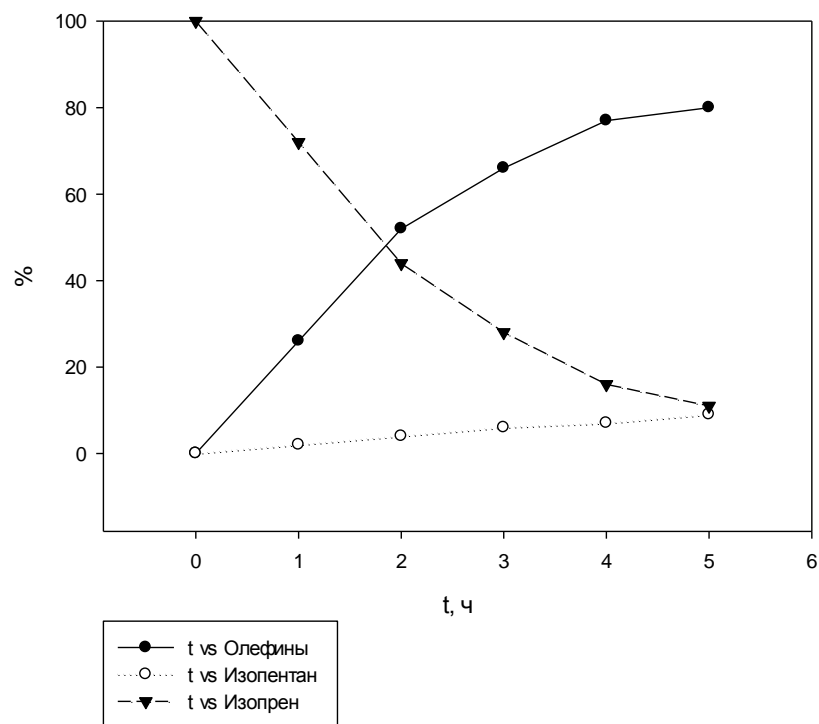


Рис. 4.50. Кинетическая кривая гидрирования изопрена на 3PDAG катализаторе. Условия реакции: 80°C, 35 атм. Н₂, 150 мкл субстрата, 850 мкл бензола, масса навески катализатора 10 мг.

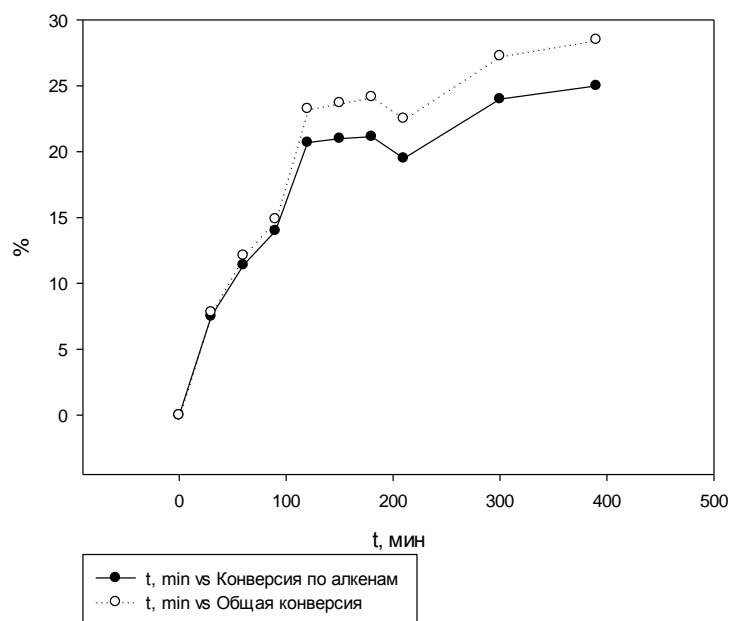


Рис. 4.51. Кинетическая кривая гидрирования фенилацетилена на катализаторе PAg. Условия реакции: 80°C, 30 атм. Н₂, 150 мкл фенилацетилена, 150 мкл толуола, масса навески катализатора 5 мг.

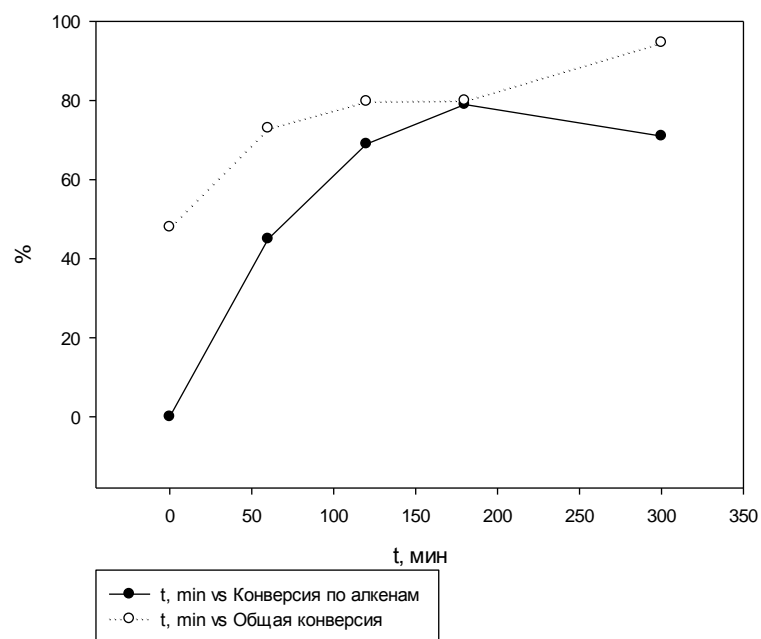


Рис. 4.52. Кинетическая кривая гидрирования изопрена на катализаторе PAg.
 Условия реакции: 80⁰C, 30 атм. Н₂, 150 мкл изопрена, 150 мкл бензола, масса навески катализатора 10 мг.

5. ВЫВОДЫ

1. Методом лазерной абляции синтезированы корочковые катализаторы с ультрамалым содержанием (0.003-0.03%) палладия на углеродном носителе и оксиде алюминия. Полученные катализаторы характеризуются средним размером наночастиц палладия 2-5 нм и узким распределением по размерам. Катализаторы охарактеризованы методами ПЭМ и РФЭС. Показано наличие PdO на поверхности катализаторов и зависимость содержания оксида Pd от предварительного отжига поверхности перед нанесением металла. Катализаторы демонстрируют высокую активность в гидрировании фенилацетилена ($\text{TOF}=18\text{-}55 \text{ сек}^{-1}$) с максимальной скоростью для частиц размером 3.1-3.6 нм при конверсии 37-86% и селективности по стиrolу 79-93%.
2. Показана возможность изменения размеров наночастиц металлов при изменении потенциала диафрагмы. Наиболее крупные частицы (более 5 нм) были получены при потенциале диафрагмы +50 В, частицы с самым маленьким средним размером (2-2.8 нм) были получены при использовании радиочастотного возбуждения плазмы.
3. С помощью метода лазерной абляции синтезированы биметаллические палладий-серебряные катализаторы нанесением палладия и серебра на углеродную ткань и оксид алюминия с применением секторной и сплавной мишени. Соотношение Pd:Ag варьировалось от 1:1 до 7:1. Синтезированные катализаторы характеризуются ультранизким содержанием палладия (0.004-0.016%) и серебра (0.003-0.011%). Показано, что селективность по моноолефинам в гидрировании ацетиленовых и диеновых углеводородов возрастает при увеличении содержания серебра. Катализаторы демонстрируют высокую активность в гидрировании фенилацетилена (2-32 сек^{-1}) и высокую селективность по стиrolу (до 100%). В случае гидрирования изопрена каталитическая активность составляет 4-9 сек^{-1} , селективность по моноолефинам 88-99%.
4. В работе на основе мезопористых полимеров были синтезированы палладиевые катализаторы. Носители катализаторов синтезировались с применением метода самостоятельной сборки, индуцированной испарением растворителя. В качестве темплата использовались триблоксополимеры Pluronic F127 и P123. В качестве

источников углерода выступали фенол-формальдегидная и фенол-мочевинно-формальдегидная смолы. Катализаторы были охарактеризованы методами ПЭМ и РФЭС. Средний размер наночастиц палладия составлял 2.2-5.2 нм. Методом РФЭС продемонстрировано наличие PdO. Синтезированные катализаторы характеризуются высокой активностью и селективностью в гидрировании фенилацетилена и диеновых углеводородов. Каталитическая активность коммерческого катализатора (Pd/активированный уголь) в сравнении с синтезированными катализаторами оказалось существенно ниже. Продемонстрирована зависимость каталитической активности от размеров наночастиц палладия и размера реагирующего субстрата.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 9. Wiley, New York, P. 431-448
2. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 20. Wiley, New York, P. 122-132
3. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 22. Wiley, New York, P. 476-492
4. Bond G. C. Metal-catalysed reactions of hydrocarbons. – Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2005.
5. Bates A. J. et al. The hydrogenation of akladienes. Part IV. The reaction of buta-1, 3-diene with deuterium catalysed by rhodium, palladium, and platinum //Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1970. – C. 2435-2441.
6. Bond G. C., Wells P. B. The mechanism of the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on transition metal catalysts //Advances in Catalysis. – 1965. – Т. 15. – С. 91-226.
7. Gates J. A., Kesmodel L. L. Thermal evolution of acetylene and ethylene on Pd (111) //Surface Science. – 1983. – Т. 124. – №. 1. – С. 68-86.
8. Chesters M. A. et al. An electron energy loss spectroscopic study of ethylene chemisorbed on Pd (110) at 110 K //Applications of surface science. – 1985. – Т. 22. – С. 369-383.
9. Steininger H., Ibach H., Lehwald S. Surface reactions of ethylene and oxygen on Pt (111) //Surface Science. – 1982. – Т. 117. – №. 1. – С. 685-698.
10. Avery N. R., Sheppard N. The Use of Thermal Desorption and Electron Energy Loss Spectroscopy for the Determination of the Structures of Unsaturated Hydrocarbons Chemisorbed on Metal Single-Crystal Surfaces. I. Alk-1-Enes on Pt (111) //Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. – 1986. – Т. 405. – №. 1828. – С. 1-25.
11. Sheppard N. Vibrational spectroscopic studies of the structure of species derived from the chemisorption of hydrocarbons on metal single-crystal surfaces //Annual review of physical chemistry. – 1988. – Т. 39. – №. 1. – С. 589-644.
12. Vasquez Jr N., Madix R. J. Reactivity of Unsaturated Linear C₆ Hydrocarbons on Pd (111) and H (D)/Pd (111) //Journal of Catalysis. – 1998. – Т. 178. – №. 1. – С. 234-252.

13. Alves J. A. et al. Kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of 1-butyne over a commercial palladium/alumina catalyst //Chemical Engineering Journal. – 2007. – T. 125. – №. 3. – C. 131-138.
14. Komiyama M. Design and preparation of impregnated catalysts //Catalysis Reviews Science and Engineering. – 1985. – T. 27. – №. 2. – C. 341-372.
15. Iglesia E. et al. Synthesis and catalytic properties of eggshell cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis //Journal of catalysis. – 1995. – T. 153. – №. 1. – C. 108-122.
16. Kang J. H. et al. Selective Hydrogenation of Acetylene on TiO₂-Added Pd Catalysts //Journal of catalysis. – 2002. – T. 208. – №. 2. – C. 310-320.
17. Ardiaca N. O. et al. Experimental procedure for kinetic studies on egg-shell catalysts: The case of liquid-phase hydrogenation of 1, 3-butadiene and n-butenes on commercial Pd catalysts //Catalysis today. – 2001. – T. 64. – №. 3. – C. 205-215.
18. Bos A. N. R., Westerterp K. R. Mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of ethyne and ethene //Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 1993. – T. 32. – №. 1. – C. 1-7.
19. Krishna R., Sie S. T. Strategies for multiphase reactor selection //Chemical Engineering Science. – 1994. – T. 49. – №. 24. – C. 4029-4065.
20. Uemura Y., Hatate Y. Effect of nickel concentration profile on selectivity of acetylene hydrogenation //Journal of chemical engineering of Japan. – 1989. – T. 22. – №. 3. – C. 287-291.
21. Siqin L. et al. Selective hydrogenation catalyst for pyrolysis gasoline : пат. 6576586 CIIIA. – 2003.
22. Shao Z. et al. A Facile and Controlled Route to Prepare an Eggshell Pd Catalyst for Selective Hydrogenation of Phenylacetylene //ChemCatChem. – 2010. – T. 2. – №. 12. – C. 1555-1558.
23. Lin T. B., Chou T. C. Selective hydrogenation of isoprene on eggshell and uniform palladium profile catalysts //Applied Catalysis A: General. – 1994. – T. 108. – №. 1. – C. 7-19.
24. Toebes M. L., van Dillen J. A., de Jong K. P. Synthesis of supported palladium catalysts //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – T. 173. – №. 1. – C. 75-98.
25. Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces //Applied Catalysis A: General. – 2006. – T. 315. – C. 1-17
26. Song J. R. et al. Preparation and characterization of novel Pd/SiO₂ and Ca-Pd/SiO₂ egg-shell catalysts with porous hollow silica //Applied Surface Science. – 2006. – T. 253. – №. 5. – C. 2678-2684.

27. Gurrath M. et al. Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface //Carbon. – 2000. – T. 38. – №. 8. – C. 1241-1255
28. Hu Q. et al. Direct synthesis of palladium-containing mesoporous carbon //Microporous and mesoporous materials. – 2005. – T. 81. – №. 1. – C. 149-154.
29. Shao Y. et al. Enhanced liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over mesoporous carbon supported Pd catalysts //Catalysis Communications. – 2011. – T. 12. – №. 15. – C. 1405-1409.
30. Suresh G. et al. Tailoring the synthesis of supported Pd catalysts towards desired structure and size of metal particles //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – T. 12. – №. 18. – C. 4833-4842.
31. Srinivasan R. et al. Micromachined reactors for catalytic partial oxidation reactions //AIChE Journal. – 1997. – T. 43. – №. 11. – C. 3059-3069.
32. Mougnot M. et al. PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electro-oxidation of glycerol //Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – T. 107. – №. 3. – C. 372-379.
33. Mu X. et al. The preparation of Pd/SiO₂ catalysts by chemical vapor deposition in a fluidized-bed reactor //Applied Catalysis A: General. – 2003. – T. 248. – №. 1. – C. 85-95.
34. Said-Galiev E. E. et al. Structure of mono-and bimetallic heterogeneous catalysts based on noble metals obtained by means of fluid technology and metal-vapor synthesis //Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – T. 86. – №. 10. – C. 1602-1608.
35. Ashfold M. N. R. et al. Pulsed laser ablation and deposition of thin films //Chemical Society Reviews. – 2004. – T. 33. – №. 1. – C. 23-31.
36. Tanzi E. L., Lupton J. R., Alster T. S. Lasers in dermatology: four decades of progress //Journal of the American Academy of Dermatology. – 2003. – T. 49. – №. 1. – C. 1-34.
37. Corona G., Toffoli G. High throughput screening of genetic polymorphisms by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry //Combinatorial chemistry & high throughput screening. – 2004. – T. 7. – №. 8. – C. 707-725.
38. Marine W. et al. Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation //Applied surface science. – 2000. – T. 154. – C. 345-352.
39. Riascos H., Zambrano G., Prieto P. Plasma characterization of pulsed-laser ablation process used for fullerene-like CN_x thin film deposition //Brazilian journal of physics. – 2004. – T. 34. – №. 4B. – C. 1583-1586.

40. Senkan S. et al. High-throughput metal nanoparticle catalysis by pulsed laser ablation //Catalysis today. – 2006. – T. 117. – №. 1. – C. 291-296.
41. Jiang L. et al. Selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene (o-CNB) over supported Pt and Pd catalysts obtained by laser vaporization deposition of bulk metals //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2009. – T. 310. – №. 1. – C. 144-149.
42. Rousset J. L. et al. Hydrogenation of Toluene over γ -Al₂O₃-Supported Pt, Pd, and Pd–Pt Model Catalysts Obtained by Laser Vaporization of Bulk Metals //Journal of Catalysis. – 2001. – T. 197. – №. 2. – C. 335-343.
43. Stiles A. B. Catalyst supports and supported catalysts. – 1987.
44. Lloyd L. Handbook of industrial catalysts. – Springer, 2011.
45. Rylander P. N., Nathanielsz P. W. Hydrogenation methods. – London : Academic Press, 1985.
46. E.V.W. Gritz, in: G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 5, VCH, Weinheim, 1997, p. 2221
47. R.L. Seagraves, British Patent GB 2024643 (1979), to Du Pont De Nemours and Company.
48. Benavidez A. D. et al. Improved Selectivity of Carbon-Supported Palladium Catalysts for the Hydrogenation of Acetylene in Excess Ethylene //Applied Catalysis A: General. – 2014.
49. Tanaka S. et al. Fabrication of continuous mesoporous carbon films with face-centered orthorhombic symmetry through a soft templating pathway //Journal of Materials Chemistry. – 2007. – T. 17. – №. 34. – C. 3639-3645.
50. Ryoo R., Joo S. H., Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation //The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – T. 103. – №. 37. – C. 7743-7746.
51. Meng Y. et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation //Angewandte Chemie. – 2005. – T. 117. – №. 43. – C. 7215-7221.
52. Yang J. et al. Direct triblock-copolymer-templating synthesis of ordered nitrogen-containing mesoporous polymers //Journal of colloid and interface science. – 2010. – T. 342. – №. 2. – C. 579-585.
53. Wang Y. et al. Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over a Pd@ carbon nitride catalyst in aqueous media //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – T. 133. – №. 8. – C. 2362-2365.

54. Li Z. et al. Nitrogen-Functionalized Ordered Mesoporous Carbons as Multifunctional Supports of Ultrasmall Pd Nanoparticles for Hydrogenation of Phenol //ACS Catalysis. – 2013. – Т. 3. – №. 11. – С. 2440-2448.
55. Zhang H. et al. Size-controlled Pd Nanoparticles Supported on α -Al₂O₃ as Heterogeneous Catalyst for Selective Hydrogenation of Acetylene //Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2014. – Т. 22. – №. 5. – С. 516-521.
56. Karakhanov E. A. et al. Nanocatalysts based on dendrimers //Pure and Applied Chemistry. – 2009. – Т. 81. – №. 11. – С. 2013-2023.
57. Kidambi S., Bruening M. L. Multilayered polyelectrolyte films containing palladium nanoparticles: synthesis, characterization, and application in selective hydrogenation //Chemistry of materials. – 2005. – Т. 17. – №. 2. – С. 301-307.
58. Molnar A., Sarkany A., Varga M. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio-and stereo-selectivity //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – Т. 173. – №. 1. – С. 185-221.
59. Molero H., Bartlett B. F., Tysoe W. T. The hydrogenation of acetylene catalyzed by palladium: Hydrogen pressure dependence //Journal of Catalysis. – 1999. – Т. 181. – №. 1. – С. 49-56.
60. Joice B. J. et al. Nature and reactivity of intermediates in hydrogenation of buta-1, 3-diene catalyzed by cobalt and palladium-gold alloys //Discussions of the Faraday Society. – 1966. – Т. 41. – С. 223-236.
61. Meyer E. F., Burwell R. L. The Reaction between Deuterium and 1-Butyne, 1, 2-Butadiene, and 1, 3-Butadiene on Palladium-on-Alumina Catalyst //Journal of the American Chemical Society. – 1963. – Т. 85. – №. 19. – С. 2881-2887.
62. Bond G. C. et al. 587. The hydrogenation of alkadienes. Part I. The hydrogenation of buta-1, 3-diene catalysed by the Noble Group VIII metals //J. Chem. Soc. – 1965. – С. 3218-3227.
63. Bond G. C., Rawle A. F. Catalytic hydrogenation in the liquid phase. Part 1. Hydrogenation of isoprene catalysed by palladium, palladium-gold and palladium-silver catalysts //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1996. – Т. 109. – №. 3. – С. 261-271.
64. Bond G. C. Product selectivities in isoprene hydrogenation: diagnosis of π -allylic intermediates //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1997. – Т. 118. – №. 3. – С. 333-339.
65. Баландин А. А. Мультиплетная теория катализа. Энергетические факторы в катализе //Успехи химии. – 1964. – Т. 33. – №. 5. – С. 549-579.

66. W.M.H. Sachtler, R.A. van Santen, *Advances in Catalysis*, Vol. 26, Academic Press, San Diego, 1977, p. 69.
67. Coekelbergs R. et al. On the kinetics of chemisorption // *The Journal of Chemical Physics*. – 1963. – T. 39. – №. 3. – C. 585-591.
68. 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. – C. 214-221.
69. Xiong Y. et al. Synthesis and mechanistic study of palladium nanobars and nanorods // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – T. 129. – №. 12. – C. 3665-3675.
70. Van Hardeveld R., Hartog F. The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals // *Surface Science*. – 1969. – T. 15. – №. 2. – C. 189-230.
71. Uzio D., Berhault G. Factors governing the catalytic reactivity of metallic nanoparticles // *Catalysis Reviews*. – 2010. – T. 52. – №. 1. – C. 106-131.
72. Semagina N., Kiwi-Minsker L. Recent Advances in the Liquid-Phase Synthesis of Metal Nanostructures with Controlled Shape and Size for Catalysis // *Catalysis Reviews*. – 2009. – T. 51. – №. 2. – C. 147-217.
73. Chung J. et al. Selective semihydrogenation of alkynes on shape-controlled palladium nanocrystals // *Chemistry, an Asian journal*. – 2013. – T. 8. – №. 5. – C. 919-925.
74. Guo X. C., Madix R. J. Selective hydrogenation and HD exchange of unsaturated hydrocarbons on Pd (100)-p (1× 1)-H (D) // *Journal of Catalysis*. – 1995. – T. 155. – №. 2. – C. 336-344.
75. Silvestre-Albero J., Rupprechter G., Freund H. J. Atmospheric pressure studies of selective 1, 3-butadiene hydrogenation on Pd single crystals: effect of CO addition // *Journal of Catalysis*. – 2005. – T. 235. – №. 1. – C. 52-59.
76. Silvestre-Albero J., Rupprechter G., Freund H. J. Atmospheric pressure studies of selective 1, 3-butadiene hydrogenation on well-defined Pd/Al₂O₃/NiAl (110) model catalysts: Effect of Pd particle size // *Journal of Catalysis*. – 2006. – T. 240. – №. 1. – C. 58-65.
77. Doyle A. M., Shaikhutdinov S. K., Freund H. J. Alkene chemistry on the palladium surface: nanoparticles vs single crystals // *Journal of catalysis*. – 2004. – T. 223. – №. 2. – C. 444-453.
78. Doyle A. M. et al. Hydrogenation on metal surfaces: Why are nanoparticles more active than single crystals? // *Angewandte chemie international edition*. – 2003. – T. 42. – №. 42. – C. 5240-5243.

79. Binder A. et al. Kinetics and particle size effects in ethene hydrogenation over supported palladium catalysts at atmospheric pressure //Journal of Catalysis. – 2009. – T. 268. – №. 1. – C. 150-155.
80. Rioux R. M. et al. Kinetics and mechanism of ethylene hydrogenation poisoned by CO on silica-supported monodisperse Pt nanoparticles //Journal of Catalysis. – 2008. – T. 254. – №. 1. – C. 1-11.
81. G.C. Bond, P.B. Wells, *Advances in Catalysis*, Vol. 15, Academic Press, San Diego, 1964, p. 91.
82. A. Borodzinski, R. Dus, R. Frak, A. Janko, W. Palczewska, in: *Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis*, London, 1976, The Chemical Society, London, 1977, p. 151.
83. Coq B., Figueras F. Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – T. 173. – №. 1. – C. 117-134.
84. Frak, R.; PhD Thesis, Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science: Warsaw, Poland, 1977.
85. Gigola C. E., Aduriz H. R., Bodnariuk P. Particle size effect in the hydrogenation of acetylene under industrial conditions //Applied catalysis. – 1986. – T. 27. – №. 1. – C. 133-144.
86. Rodriguez N. M., Kim M. S., Baker R. T. K. Carbon nanofibers: a unique catalyst support medium //The journal of physical chemistry. – 1994. – T. 98. – №. 50. – C. 13108-13111.
87. Park C., Keane M. A. Catalyst support effects: gas-phase hydrogenation of phenol over palladium //Journal of colloid and interface science. – 2003. – T. 266. – №. 1. – C. 183-194.
88. Efremenko I., Sheintuch M. Carbon-supported palladium catalysts. Molecular orbital study //Journal of Catalysis. – 2003. – T. 214. – №. 1. – C. 53-67.
89. Tribolet P., Kiwi-Minsker L. Palladium on carbon nanofibers grown on metallic filters as novel structured catalyst //Catalysis today. – 2005. – T. 105. – №. 3. – C. 337-343.
90. Mason M. G. Electronic structure of supported small metal clusters //Physical review B. – 1983. – T. 27. – №. 2. – C. 748.
91. Ryndin Y. A. et al. Effect of dispersion of supported palladium on its electronic and catalytic properties in the hydrogenation of vinylacetylene //Applied catalysis. – 1988. – T. 42. – №. 1. – C. 131-141.

92. Bond G. C. The role of carbon deposits in metal-catalysed reactions of hydrocarbons //Applied Catalysis A: General. – 1997. – T. 149. – №. 1. – C. 3-25.
93. Borodzinski A., Bond G. C. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 1. Effect of changes to the catalyst during reaction //Catalysis Reviews. – 2006. – T. 48. – №. 02. – C. 91-144.
94. Borodzinski A., Cybulski A. The kinetic model of hydrogenation of acetylene–ethylene mixtures over palladium surface covered by carbonaceous deposits //Applied Catalysis A: General. – 2000. – T. 198. – №. 1. – C. 51-66.
95. Borodzinski A., Gołębiowski A. Surface heterogeneity of supported palladium catalyst for the hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures //Langmuir. – 1997. – T. 13. – №. 5. – C. 883-887.
96. Borodzinski A. Hydrogenation of acetylene–ethylene mixtures on a commercial palladium catalyst //Catalysis letters. – 1999. – T. 63. – №. 1-2. – C. 35-42.
97. Teschner D. et al. Alkyne hydrogenation over Pd catalysts: A new paradigm //Journal of Catalysis. – 2006. – T. 242. – №. 1. – C. 26-37.
98. Brandt B. et al. Isomerization and hydrogenation of cis-2-butene on Pd model catalyst //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – T. 112. – №. 30. – C. 11408-11420.
99. Wilde M. et al. Influence of carbon deposition on the hydrogen distribution in Pd nanoparticles and their reactivity in olefin hydrogenation //Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – T. 47. – №. 48. – C. 9289-9293.
100. Neyman K. M., Schauer mann S. Hydrogen Diffusion into Palladium Nanoparticles: Pivotal Promotion by Carbon //Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – T. 49. – №. 28. – C. 4743-4746.
101. Ziemecki S. B. et al. Formation of interstitial palladium-carbon phase by interaction of ethylene, acetylene, and carbon monoxide with palladium //Journal of the American Chemical Society. – 1985. – T. 107. – №. 15. – C. 4547-4548.
102. Stachurski J., Frackiewicz A. A new phase in the Pd-C system formed during the catalytic hydrogenation of acetylene //Journal of the Less Common Metals. – 1985. – T. 108. – №. 2. – C. 249-256.
103. Teschner D. et al. The roles of subsurface carbon and hydrogen in palladium-catalyzed alkyne hydrogenation //Science. – 2008. – T. 320. – №. 5872. – C. 86-89.
104. Tew M. W. et al. The roles of carbide and hydride in oxide-supported palladium nanoparticles for alkyne hydrogenation //Journal of Catalysis. – 2011. – T. 283. – №. 1. – C. 45-54.

105. Borodziński A. The effect of palladium particle size on the kinetics of hydrogenation of acetylene–ethylene mixtures over Pd/SiO₂ catalysts //Catalysis letters. – 2001. – T. 71. – №. 3-4. – C. 169-175.
106. Ryndin Y. A. et al. Effect of Pd/C dispersion on its catalytic properties in acetylene and vinylacetylene hydrogenation //Applied catalysis. – 1989. – T. 54. – №. 1. – C. 277-288.
107. Tardy B. et al. Catalytic hydrogenation of 1, 3-butadiene on Pd particles evaporated on carbonaceous supports: Particle size effect //Journal of Catalysis. – 1991. – T. 129. – №. 1. – C. 1-11.
108. Semagina N., Renken A., Kiwi-Minsker L. Palladium nanoparticle size effect in 1-hexyne selective hydrogenation //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – T. 111. – №. 37. – C. 13933-13937.
109. Leviness S. et al. Acetylene hydrogenation selectivity control on PdCu/Al₂O₃ catalysts //Journal of molecular catalysis. – 1984. – T. 25. – №. 1. – C. 131-140.
110. Chen W. S., Wei K. M. Single-stage Treatment in Selective Hydrogenation of Acetylene over CDS Type of Pd-Ag/Al₂O₃ Catalyst //The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2004. – T. 82. – №. 6. – C. 1217-1224.
111. Visser C., Zuidwijk J. G. P., Ponc V. Reactions of hydrocarbons on palladium-gold alloys //Journal of Catalysis. – 1974. – T. 35. – №. 3. – C. 407-416.
112. Duca D. et al. Hydrogenation of acetylene in ethylene rich feedstocks: Comparison between palladium catalysts supported on pumice and alumina //Applied Catalysis A: General. – 1998. – T. 172. – №. 2. – C. 207-216.
113. Kim W. J. et al. Effect of potassium addition on the properties of a TiO₂-modified Pd catalyst for the selective hydrogenation of acetylene //Applied Catalysis A: General. – 2004. – T. 268. – №. 1. – C. 77-82.
114. Park Y. H., Price G. L. Potassium promoter for palladium on alumina selective hydrogenation catalysts //J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1991. – №. 17. – C. 1188-1189.
115. Zhang Q. et al. Synergetic effect of Pd and Ag dispersed on Al₂O₃ in the selective hydrogenation of acetylene //Applied Catalysis A: General. – 2000. – T. 197. – №. 2. – C. 221-228
116. Ahn I. Y. et al. Three-stage deactivation of Pd/SiO₂ and Pd-Ag/SiO₂ catalysts during the selective hydrogenation of acetylene //Applied Catalysis A: General. – 2009. – T. 360. – №. 1. – C. 38-42.
117. Huang D. C. et al. Effect of Ag-promotion on Pd catalysts by XANES //Catalysis letters. – 1998. – T. 53. – №. 3-4. – C. 155-159.

118. Asplund S. Coke formation and its effect on internal mass transfer and selectivity in Pd-catalysed acetylene hydrogenation //Journal of Catalysis. – 1996. – T. 158. – №. 1. – C. 267-278.
119. Abate S. et al. Performances of Pd-Me (Me= Ag, Pt) catalysts in the direct synthesis of H₂O₂ on catalytic membranes //Catalysis Today. – 2006. – T. 117. – №. 1. – C. 193-198.
120. Sales E. A. et al. Palladium, Palladium–Tin, and Palladium–Silver Catalysts in the Selective Hydrogenation of Hexadienes: TPR, Mössbauer, and Infrared Studies of Adsorbed CO //Journal of catalysis. – 2000. – T. 195. – №. 1. – C. 88-95.
121. Wei H. H. et al. Synthesis of bimetallic PdAg colloids in CO₂-expanded hexane and their application in partial hydrogenation of phenylacetylene //The Journal of Supercritical Fluids. – 2013. – T. 81. – C. 1-6.
122. Andrade Sales E. et al. Alumina-supported Pd, Ag and Pd–Ag catalysts: preparation through the polyol process, characterization and reactivity in hexa-1, 5-diene hydrogenation //Applied Catalysis A: General. – 1998. – T. 172. – №. 2. – C. 273-283.
123. Han Y. et al. TiO₂ supported Pd@ Ag as highly selective catalysts for hydrogenation of acetylene in excess ethylene //Chem. Commun. – 2013. – T. 49. – №. 75. – C. 8350-8352.
124. Shatokhin A. N. et al. Hydrogen gas sensitivity of thin films of tin oxide surface doped by platinum laser plasma of different structure and charge composition //Moscow University Chemistry Bulletin. – 2009. – T. 64. – №. 6. – C. 378-381.
125. Shatokhin A. N. et al. Laser ablation doping of poly crystalline tin dioxide films with palladium //High Energy Chemistry. – 2000. – T. 34. – №. 3. – C. 182-187.
126. A.N. Shatokhin, G.E. Em, F.N. Putilin, Bentham Science, Current Medicinal Chemistry, in: Abstracts 4th ICDDT, Dubai, UAE, 12–15 February 2012, 2012.
127. Электронная база данных Web-EMAPS Diffraction Utilities, <http://emaps.mrl.uiuc.edu/emaps.asp>, 10.07.2014
128. Shutt E., Winterbottom J. M. Heterogeneous catalysis in the liquid phase //Platinum Metals Review. – 1971. – T. 15. – №. 3. – C. 94-99.
129. The International Centre for Diffraction Data (ICDD - JCPDS) PDF2
130. Ichinohe T. et al. Palladium silicide/oxide formations in Pd/SiO₂ complex films //Thin solid films. – 1999. – T. 343. – C. 119-122.
131. Juszczak W. et al. Transformation of Pd/SiO₂ catalysts during high temperature reduction //Catalysis letters. – 2002. – T. 78. – №. 1-4. – C. 95-98

132. Wu T. et al. Size-dependent oxidation of Pd_n (n ≤ 13) on alumina/NiAl (110): Correlation with Pd core level binding energies //Surface Science. – 2009. – T. 603. – №. 17. – C. 2764-2770.
133. Felten A. et al. Electronic structure of Pd nanoparticles on carbon nanotubes //Micron. – 2009. – T. 40. – №. 1. – C. 74-79.
134. Marks F. A., Lindau I., Browning R. Characterization of the Pd/a-Al₂O₃ supported cluster system //Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1990. – T. 8. – №. 4. – C. 3437-3442.
135. DiCenzo S. B., Wertheim G. K. Photoelectron spectroscopy of supported metal clusters //Comments Solid State Phys. – 1985. – T. 11. – C. 203–219.
136. Gabasch H. et al. In situ XPS study of Pd (111) oxidation at elevated pressure, Part 2: Palladium oxidation in the 10-1 mbar range //Surface science. – 2006. – T. 600. – №. 15. – C. 2980-2989.
137. 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. – C. 55-60.
138. Ayame A., Kitagawa T. En Japonais //Bunseki Kagaku. – 1991. – T. 40. – №. 11. – C. 673-678.
139. Panpranot J. et al. Impact of palladium silicide formation on the catalytic properties of Pd/SiO₂ catalysts in liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – T. 261. – №. 1. – C. 29-35.
140. Chaudhari R. V. et al. Effect of catalyst pretreatment on activity and selectivity of hydrogenation of phenylacetylene over palladium/carbon catalyst //Industrial & engineering chemistry product research and development. – 1986. – T. 25. – №. 2. – C. 375-379.
141. Domínguez-Domínguez S. et al. Inorganic materials as supports for palladium nanoparticles: Application in the semi-hydrogenation of phenylacetylene //Journal of Catalysis. – 2008. – T. 257. – №. 1. – C. 87-95.
142. Carturan G. et al. Phenylacetylene half-hydrogenation with Pd supported on vitreous materials having different chemical compositions //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1982. – T. 48. – №. 1. – C. 219-226.
143. Duca D., Liotta L. F., Deganello G. Liquid phase hydrogenation of phenylacetylene on pumice supported palladium catalysts //Catalysis today. – 1995. – T. 24. – №. 1. – C. 15-21.

144. Duca D., Liotta L. F., Deganello G. Selective hydrogenation of phenylacetylene on pumice-supported palladium catalysts //Journal of Catalysis. – 1995. – T. 154. – №. 1. – C. 69-79.
145. Del Angel G., Benitez J. L. Ammonia and sulfur poisoning effects on hydrogenation of phenylacetylene over Pd supported catalysts //Journal of molecular catalysis. – 1994. – T. 94. – №. 3. – C. 409-416.
146. Shaikhutdinov S. et al. Structure–Reactivity Relationships on Supported Metal Model Catalysts: Adsorption and Reaction of Ethene and Hydrogen on Pd/Al₂O₃/NiAl (110) //Journal of Catalysis. – 2001. – T. 200. – №. 2. – C. 330-339.
147. Augustyn W. G., McCrindle R. I., Coville N. J. The selective hydrogenation of acetylene on palladium–carbon nanostructured catalysts //Applied Catalysis A: General. – 2010. – T. 388. – №. 1. – C. 1-6.
148. Hub S., Hilaire L., Touroude R. Hydrogenation of but-1-yne and but-1-ene on palladium catalysts: particle size effect //Applied catalysis. – 1988. – T. 36. – C. 307-322.
149. Boitiaux J. P., Cosyns J., Vasudevan S. Hydrogenation of highly unsaturated hydrocarbons over highly dispersed palladium catalyst: Part I: behaviour of small metal particles //Applied Catalysis. – 1983. – T. 6. – №. 1. – C. 41-51.
150. Alekseev O. S., Nosova L. V., Ryndin Y. A. Formation and properties of dispersed Pd particles over graphite and diamond //Studies in Surface Science and Catalysis. – 1993. – T. 75. – C. 837-847.
151. L. Guzzi, A. Sarkany, in: J.J. Spivey, S.K. Agarwal (Eds.), Catalysis, vol. 11, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, UK, 1994, pp. 318–378.
152. Del Angel G., Benitez J. L. Selective hydrogenation of phenylacetylene on Pd/Al₂O₃: Effect of the addition of Pt and particle size //Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1993. – T. 51. – №. 2. – C. 547-553.
153. Poole R. T. et al. High resolution photoelectron studies of the d bands of some metals //Journal of Physics F: Metal Physics. – 1973. – T. 3. – №. 3. – C. L46.
154. Tura J. M. et al. XPS and IR (ATR) analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods //Surface and interface analysis. – 1988. – T. 11. – №. 8. – C. 447-449.
155. Nefedov V. I. et al. Study of palladium complex compounds by X-ray photoelectron spectroscopy //Russ. J. Inorg. Chem. – 1973. – T. 18. – №. 12. – C. 3264-3268.

156. Brant P., Benner L. S., Balch A. L. X-ray photoelectron spectra of binuclear palladium-palladium-bonded complexes and their insertion products //Inorganic Chemistry. – 1979. – T. 18. – №. 12. – C. 3422-3427.
157. Kaushik V. K. XPS core level spectra and Auger parameters for some silver compounds //Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1991. – T. 56. – №. 3. – C. 273-277.
158. Zembutsu S. X-ray photoelectron spectroscopy studies of Ag photodoping in Se-Ge amorphous films //Applied Physics Letters. – 1981. – T. 39. – №. 12. – C. 969-971.
159. Johansson G. et al. Calibration of electron spectra //Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1973. – T. 2. – №. 3. – C. 295-317.
160. Ptacek P., Bastl Z. XPS characterization of supported bimetallic palladium—silver clusters //Applied surface science. – 1990. – T. 45. – №. 4. – C. 319-323.
161. Borodzinski A., Bond G. C. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts, Part 2: Steady-state kinetics and effects of palladium particle size, carbon monoxide, and promoters //Catalysis Reviews. – 2008. – T. 50. – №. 3. – C. 379-469.
162. Fujii Y., Bailar Jr J. C. The selective hydrogenation of 1, 5-cyclooctadiene with $[\text{PdCl}_2(\text{P}\phi_3)_2]$ and the formation of a π -allylic reaction intermediate //Journal of Catalysis. – 1978. – T. 55. – №. 2. – C. 146-157.
163. Aduriz H. R. et al. Alumina-supported bimetallics of palladium alloyed with germanium, tin, lead, or antimony from organometallic precursors II. gas-phase hydrogenation of 2-methyl-1-buten-3-yne (valylene) and 2-methyl-1, 3-butadiene (isoprene) //Journal of Catalysis. – 1991. – T. 129. – №. 1. – C. 47-57.
164. Desimoni E. et al. XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surfaces //Surface and Interface Analysis. – 1990. – T. 15. – №. 10. – C. 627-634.
165. Takahagi T., Ishitani A. XPS studies by use of the digital difference spectrum technique of functional groups on the surface of carbon fiber //Carbon. – 1984. – T. 22. – №. 1. – C. 43-46.
166. Zhou J. H. et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR //Carbon. – 2007. – T. 45. – №. 4. – C. 785-796.
167. Yue Z. R. et al. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers //Carbon. – 1999. – T. 37. – №. 11. – C. 1785-1796.

168. Gardella J. A., Ferguson S. A., Chin R. L. $\pi^* \leftarrow \pi$ shakeup satellites for the analysis of structure and bonding in aromatic polymers by X-Ray Photoelectron Spectroscopy //Applied spectroscopy. – 1986. – Т. 40. – №. 2. – С. 224-232.
169. ImageJ1.46j, Java image processing program , NIH, Bethesda, Maryland, USA, [http:// imagej.nih.gov/ij](http://imagej.nih.gov/ij)
170. Labar J. L. Electron diffraction based analysis of phase fractions and texture in nanocrystalline thin films, part I: principles //Microscopy and Microanalysis. – 2008. – Т. 14. – №. 04. – С. 287-295.
171. Labar J. L. Electron diffraction based analysis of phase fractions and texture in nanocrystalline thin films, part II: implementation //Microscopy and Microanalysis. – 2009. – Т. 15. – №. 01. – С. 20-29.
172. Labar J. L. et al. Electron Diffraction Based Analysis of Phase Fractions and Texture in Nanocrystalline Thin Films, Part III: Application Examples //Microscopy and Microanalysis. – 2012. – Т. 18. – №. 02. – С. 406-420.
173. Lábár J. L. Consistent indexing of a (set of) single crystal SAED pattern (s) with the ProcessDiffraction program //Ultramicroscopy. – 2005. – Т. 103. – №. 3. – С. 237-249.
174. Шатохин А.Н.; Путилин Ф.Н.; Румянцева М.Н.; Гаськов А.М., Газочувствительность к водороду тонких пленок диоксида олова, поверхностно легированных лазерной плазмой платины различной структуры и зарядового состава //Вестник Московского Университета. – 2009. – Т. 50. – №. 6. – С. 468-471.
175. Mastalir A., Király Z., Berger F. Comparative study of size-quantized Pd-montmorillonite catalysts in liquid-phase semihydrogenations of alkynes //Applied Catalysis A: General. – 2004. – Т. 269. – №. 1. – С. 161-168.
176. Meng Y. et al. A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly //Chemistry of materials. – 2006. – Т. 18. – №. 18. – С. 4447-4464.