

## МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ С ВОДОРОДОМ НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ

А.С. Беренблюм, профессор, Х.А. Аль-Вадхав, аспирант

кафедра Физической химии, им. Я.К.Сыркина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: ayb@go.ru

**Р**азработан метод изучения взаимодействия исходных соединений палладия (например, ацетата или хлорида) на носителе с молекулярным водородом. Он основан на поглощении выделяющейся в реакции соответствующей кислоты и количественном ее определении. Создана специальная установка, дающая возможность изучать кинетику таких реакции. Метод позволяет изучать механизм формирования металлических центров на поверхности гетерогенных катализаторов

*A method was developed to study the initial palladium compounds (e.g. acetate or chloride) interaction with molecular hydrogen on a carrier surface. It is based on absorption of the corresponding acid evolved in the course of the reaction and its quantitative determination. A special apparatus was created enabling to study the kinetics of such reactions. The method allows investigating the metal centers formation on a heterogeneous catalyst surface.*

**Ключевые слова:** метод, реакционная способность, поверхность, катализ, палладий, восстановление водородом.

**Key words:** method, reactivity, surface, catalysis, palladium, reduction by hydrogen.

Нанесенные палладиевые катализаторы нашли широкое применение в промышленном органическом синтезе, и, прежде всего, в процессах включающих гидрирование непредельных соединений, дегидрирование, изомеризацию, гидрогенолиз и т.д. [1, 2]. Последние десятилетия особое внимание уделяется разработке научных основ приготовления таких катализаторов, и в частности особенностям их синтеза, исследованиям строения и физико-химических свойств [3, 4].

Одним из самых распространенных способов получения металлических катализаторов, в том числе палладиевых, является нанесение исходных соединений на носители с последующим их восстановлением [5]. Несмотря на обилие публикаций и огромное число патентов ряд вопросов по синтезу палладиевых катализаторов остается недостаточно изученными. Это касается, в частности, кинетики и механизма восстановления соединений палладия на поверхности носителей. Такие знания необходимы для правильного выбора исходных соединений для синтеза катализаторов, получения катализаторов с высокой дисперсностью металла и т.д.

При изучении восстановления исходных соединений авторы сталкиваются с трудностями, которые обычно возникают при исследовании реакций на поверхности твердого тела, например, как следить за превращениями этих соединений и, следовательно, за кинетикой процесса.

Целью настоящей работы явилась разработка метода и установки для изучения взаимодействия соединений палладия на поверхности носителя с водородом, который нередко используется как восстановитель при

приготовлении нанесенных металлических катализаторов [6, 7].

### Экспериментальная часть

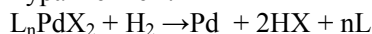
Были использованы следующие реактивы: ацетат и хлорид палладия марки «ч» без дополнительной очистки, ацетон марки «ОСЧ», водород газообразный марки А чистота 99.99%, азот газообразный особой чистоты 1 сорт чистота 99.999%. Титрование осуществлялось с использованием бюретки объемом 10 мл, цена деления 0.05 мл.

В качестве носителя применялся углерод марки «Vulcan XC-72», который перед синтезом отжигался в кислороде при температуре 450°C в течение 4 часов.

Палладиевые катализаторы готовились следующим образом. К 500 мг углеродного носителя добавили 50 мл ацетона (для нанесения ацетата палладия) или воды (для нанесения хлористого палладия). Полученную смесь тщательно перемешивали с помощью ультразвука при комнатной температуре в течение 20 мин для образования однородной суспензии. После этого приливали заранее приготовленный раствор расчетного количества ацетата палладия в 15 мл ацетона или хлористого палладия в подкисленной воде (мольное отношение  $\text{HCl}/\text{PdCl}_2=2$ ). Полученную смесь перемешивали в течение 15 мин, затем при слабом нагревании упаривали растворитель досуха в роторном испарителе. Образец, содержащий хлоридный комплекс, кроме того сушили 1 час при температуре 130°C.

### Результаты и их обсуждение

Реакция соединений палладия (II) с водородом протекает в соответствии со следующим уравнением:



где  $X$  – анион одноосновной кислоты,  $L$  – лиганд.

Предлагаемый нами метод основан на том, что в ходе восстановления водородом соединения палладия определяется количество кислоты, образующейся по этой реакции. При этом полагается, что вся кислота будет количественно десорбирована потоком газа.

Для реализации этой идеи была изготовлена установка, схема которой приведена на рис. 1.

Установка представляет собой стеклянный реактор диаметром 3 мм со встроенным внизу стеклянным фильтром для удерживания исследуемого образца. Реактор с образцом помещаются в изотермическую зону печи, оснащенную термопарой и измерителем температуры. Ошибка в измерении температуры составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Через реактор пропускался водород или, если необходимо, азот, скорость потока которых измерялась с помощью ротаметра. Выходящий из реактора газ проходил через водный раствор  $\text{NaOH}$  для поглощения образующейся по реакции кислоты. Молярное соотношение выделяющейся кислоты (в расчете на 100% восстановление ацетата палладия до металлического  $\text{Pd}$ ) и щелочи составляло 1:2. Обратным титрованием (использовался 0.01N раствор  $\text{HCl}$ , в качестве индикатора-фенолфталеин) определяли количество образовавшейся кислоты.

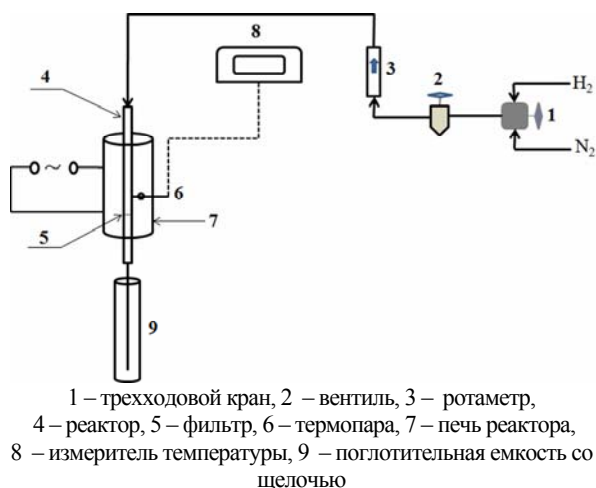


Рис. 1. Схема установки.

Метод был опробован на соединениях палладия, содержащих карбоксильный (ацетат) и галогенидный (хлорид) анионы, которые были нанесены на углерод марки «Vulcan XC-72».

Очевидно, что в результате восстановления ацетата палладия образуется уксусная кислота, которая должна быть десорбирована с образца потоком водорода. Казалось необходимым изучить протекание процесса десорбции во времени. Эти исследования проводились на 0.1 г образца, содержащем 9.1%  $\text{Pd}$ , при температуре  $50^\circ\text{C}$  и различном времени. Вначале

через образец пропускали водород 15 мин со скоростью 0.72 л/ч. Как показало титрование, количество поглощенной раствором едкого натра уксусной кислоты соответствует  $Y$  равному 6%, где  $Y$  – доля образовавшейся в реакции с водородом уксусной кислоты от количества уксусной кислоты, которая могла бы образоваться при 100% восстановления ацетата палладия в металлический  $\text{Pd}$  в исследуемом образце.

Затем ток водорода был заменен на ток азота. Таким образом, восстановление ацетата палладия было прекращено, и протекала лишь десорбция уксусной кислоты. Полученные данные при температуре  $50^\circ\text{C}$  и токе азота 0.72 л/ч приведены на рис. 2.

Видно, что за 1 час продувания азотом дополнительно десорбируется уксусная кислота, соответствующая  $Y$  равному 34%. После 2-3 часов десорбция уксусной кислоты при  $50^\circ\text{C}$  полностью прекращается. Специальными опытами было показано, что, если восстановления водородом проводить в течение 3 часов и более, то десорбция уксусной кислоты полностью завершается, и нет необходимости в дополнительной продувке азотом. Интересно отметить, что если образцы после восстановления водородом не продувать азотом, то они на воздухе самовозгораются. Очевидно, что, если опыты по восстановлению проводить при температурах более  $50^\circ\text{C}$  и скорости подачи газа 0.72 л/ч, десорбция будет протекать скорее, и суммарное время продувки образца газом (водород и, если необходимо, азот) также не будет превышать 3 часа.

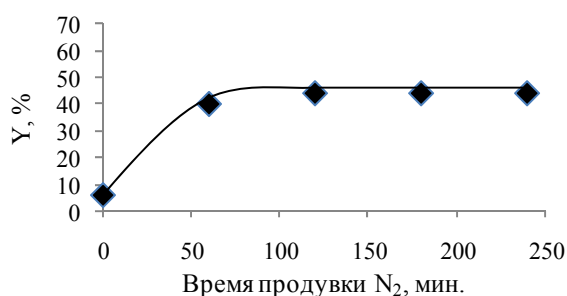


Рис. 2. Зависимость десорбции уксусной кислоты азотом от времени, ( $50^\circ\text{C}$ ).

Исходя из полученных результатов для обеспечения полноты десорбции уксусной кислоты с поверхности исследуемых образцов необходимо, чтобы ток газа (водорода или водорода, а затем азота) проходил через реактор не менее 3 часов.

Было исследовано влияние скорости потока водорода на протекание реакции восстановления. На рис. 3 показана зависимость величины  $Y$  от скорости потока (время опыта 3 ч,  $50^\circ\text{C}$ ).

Видно, что при относительно небольших скоростях ( $\Gamma$ ) потока  $H_2$  величина конверсии зависит от  $\Gamma$ . Однако при величине  $\Gamma$  более 0.55 л/ч конверсия уже не зависит от нее. Таким образом, можно полагать, что при этом вклад внешней диффузии несущественен.

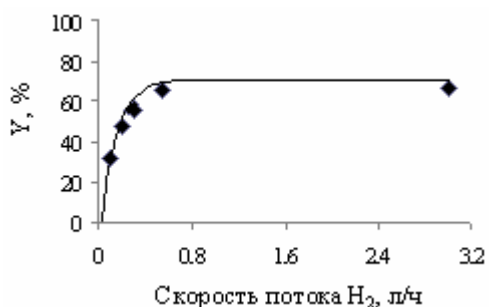


Рис. 3. Зависимость величины Y от скорости потока  $H_2$  (время опыта 3 ч).

Таблица 1. Расчетные данные погрешностей определения уксусной кислоты, выделяющейся при восстановлении ацетата палладия водородом.

Концентрация Pd на носителе	Величина Y	Количество выделяющейся кислоты, моль	Объем щелочного поглотителя, мл	Отбираемая аликвота, мл	$\Delta HCl^*$ , мл	Погрешность, %
9.1	100	$0.15 \times 10^{-3}$	30	5	2.5	$\pm 1$
9.1	20	$0.30 \times 10^{-4}$	30	5	0.5	$\pm 5$
9.1	10	$0.15 \times 10^{-4}$	30	5	0.25	$\pm 10$
9.1	5	$0.75 \times 10^{-5}$	10	10	0.75	$\pm 3.3$
4	20	$0.144 \times 10^{-4}$	15	15	1.44	$\pm 1.7$
2	20	$0.72 \times 10^{-5}$	15	15	0.72	$\pm 3.5$
1	20	$0.36 \times 10^{-5}$	15	15	0.36	$\pm 6.9$
0.5	20	$0.18 \times 10^{-5}$	30	30	0.18	$\pm 13.9$

\* Разница между объемом  $HCl$ , идущей на титрование раствора  $NaOH$ , до опыта и после него.

С использованием разработанного метода была исследована зависимость конверсии ацетатионов в реакции с  $H_2$  от температуры (концентрация Pd в образце равна 9.1%, 3 ч) На рис. 4 показана эта зависимость на 5 сериях образцов, каждая из которых получена в разных синтезах (всего 12 образцов). Представленные данные показывают высокую воспроизводимость полученных результатов.

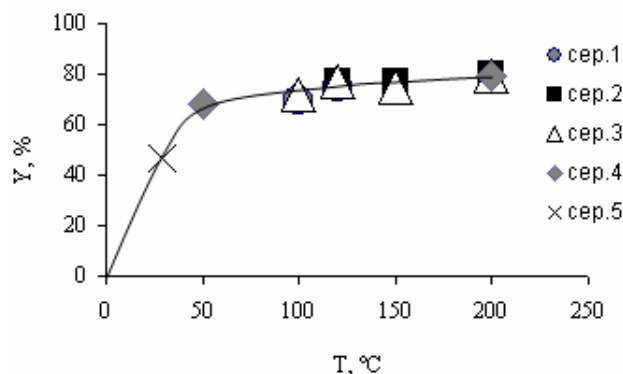


Рис. 4. Зависимость величины Y от температуры (концентрация Pd 9.1%, 3 ч).

Полученные данные позволили нам оценить погрешность измерений количества уксусной кислоты, выделяющейся в реакции.

В табл. 1 приведены расчетные данные погрешностей определения уксусной кислоты для 0.1 г образцов с содержанием палладия от 9.1 до 0.5%. Видно, что регулируя объемы поглотительного раствора (от 10 до 30 мл) и отбираемой для титрования аликвоты можно изучать кинетику реакции восстановления с погрешностью не превышающей  $\pm 7\%$  для образцов, содержащих 1% палладия и более. Если нужно изучать образцы с меньшим содержанием палладия, возникает необходимость увеличивать количество исследуемого образца.

Следовательно, предлагаемый метод позволяет изучать кинетику реакции восстановления соединений палладия водородом на поверхности носителя. Полученная кинетическая кривая (содержание палладия в образце 9.1%, температура восстановления  $50^\circ C$ ) показана на рис. 5.

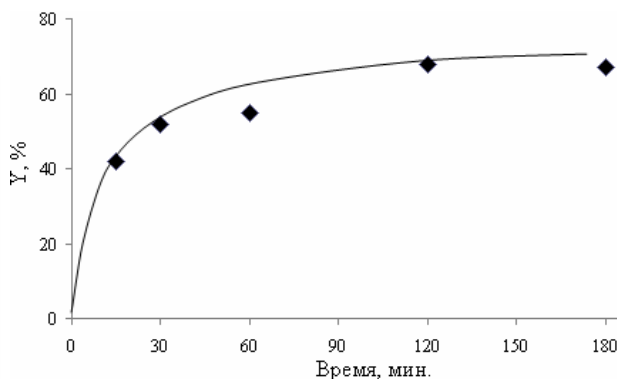


Рис. 5. Зависимость величины Y от времени (содержание палладия в образце 9.1%, температура восстановления  $50^\circ C$ ).

Было проведено восстановление хлористого палладия, нанесенного на уголь, водородом. Установлено, что при температуре 120°C за 3 часа конверсия составляла 95%.

Таким образом, предложенный метод открывает возможность изучения кинетики и механизма формирования активных центров на поверхности катализаторов при восстановлении исходных соединений палладия водородом.

#### **Выводы**

1. Разработан метод изучения взаимодействия соединений палладия с водородом на поверхности носителей. Он позволяет изучать реакционную способность различных исходных соединений по

отношению к водороду, а также кинетику и механизм их восстановления. Такие данные являются очень важными для оптимизации путей синтеза эффективных катализаторов.

2. Метод характеризуется низкой величиной погрешности измерений и хорошей воспроизводимостью при небольших навесках (0.1–0.2 г) исследуемых образцов.

3. Предлагаемый метод, несомненно, может быть использован и для изучения взаимодействия соединений других металлов с водородом, содержащих ацидолиганды и образующих в результате реакции относительно легкокипящие кислоты.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. William, H. J. *Catalysis in organic synthesis* / H. J. William. – NY : Acad. Press, 1980. – 314 p.
2. Maitlis, P. M. *The organic chemistry of palladium* / P. M. Maitlis. – NY : Acad. Press, 1974. – Vol. 2. – 216 p.
3. Семиколенов, В. А. Современные подходы к приготовлению катализаторов "палладий на угле" / В. А. Семиколенов // *успехи химии*. – 1992. – Т. 61, № 2. – С. 320–331
4. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных катализаторов / А. С. Лисицын, В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. L, № 4. – С. 140-153.
5. Toebes, M. L. *Synthesis of supported palladium catalysts* / M. L. Toebes, J. A. van Dillen, K. P. de Jong // *J. of Molecular Catalysis A : Chemical*. – 2001. – Vol. 173. – P. 75–98.
6. The synthesis of structured Pd/C hydrogenation catalysts by the chemical vapor deposition of Pd(allyl)Cp onto functionalized carbon nanotubes anchored to vapor grown carbon microfibers / W. Xia [et al.] // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 102–103. – P. 34–39.
7. Sung, Hwa Jhung. Effect of Preparation Conditions on the Hydrogenation Activity and Metal Dispersion of Pt/C and Pd/C Catalysts / Hwa Jhung Sung // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 26, № 4. – P. 563–568.