

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЖИДКОФАЗНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 НА ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА СИБУНИТЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ (Pd(II)/C)

А.А. Гордиенко*, аспирант, В.Р. Флид, заведующий кафедрой

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: gordienkoo@mail.ru

Охарактеризованы твердофазные катализаторы, представленные закрепленным на поверхности Сибунита оксидом палладия(II), с содержанием Pd 0.09–0.92 мас. %. Текстуальные характеристики катализаторов определены из изотерм низкотемпературной (-196°C) физической адсорбции азота. Состояние палладия на поверхности Сибунита в форме Pd(II) установлено методами рентгенофазового анализа и рентгенофотоэлектронной спектроскопии, а также температурно-программированной реакцией с H_2 . Скорость реакции каталитического разложения H_2O_2 при $25\text{--}70^\circ\text{C}$ измерена волюмометрическим методом. На основании экспериментальных кинетических результатов и данных по влиянию ДМСО (ингибитора радикально-цепных реакций с участием гидроксильных радикалов) на кинетику разложения H_2O_2 на поверхности катализатора 0.46% Pd(II)/C предложен молекулярный механизм реакции на поверхности исследуемых катализаторов с лимитирующей стадией диссоциации пероксида. Определены значения кинетических параметров.

Ключевые слова: пероксид водорода, каталитическое разложение, закрепленные катализаторы Pd(II)/C.

Введение

В последние годы исследователи уделяют особое внимание гетерогенизации перспективных гомогенно-каталитических реакций, одной из которых является селективное жидкофазное окисление различных органических субстратов, содержащих двойные связи, в присутствии комплексных соединений палладия(II) [1–5].

Известно [6], что одним из ключевых моментов гетерогенного жидкофазного окисления органических субстратов является применение экологически безопасных гидрофобных катализаторов с закрепленным на поверхности носителя ионом металла. В настоящее время широко изучаются твердофазные катализаторы, представленные нанесенным на поверхность мезопористого углеродного материала Сибунита [7] соединением переходного металла (Ru, Fe, Co, Pd, Pt и др.), проявившие активность в жидкофазном глубоком окислении органических субстратов пероксидом водорода [8, 9]. Подобные каталитические системы также используются в разнообразных химических процессах, в том числе, при гидрировании и деоксигенации растительного сырья [10], синтезе пероксида водорода из смесей H_2/O_2 [11–14].

Полученные нами предварительные данные показали, что нанесенный на Сибунит палладиевый катализатор с содержанием Pd 0.46 мас. %, активен в реакции окислительного расщепления олефиновой связи 9-октадециновой кислоты пероксидом водорода с образованием нонановой и 1,9-нонандиовой кислот [15]. Изучение закономерностей гетерогенно-каталитического разложения пероксида водорода позволяет установить природу интермедиатов активных в окислении органических субстратов,

а также оценить долю H_2O_2 , разлагающегося до O_2 [16–19].

Данная работа посвящена выявлению закономерностей разложения H_2O_2 на поверхности твердофазных палладиевых катализаторов, представленных нанесенными на поверхность Сибунита палладиевыми наночастицами, с содержанием активного компонента не более 1 мас. %.

Экспериментальная часть

Реактивы: 30% -ный водный раствор пероксида водорода (квалификация «ос. ч.», Химмед), диметилсульфоксид (ДМСО), (квалификация «х. ч.», Химмед). Закрепленные на Сибуните (Институт проблем переработки углеводородов РАН, г. Омск) палладиевые (0.09–0.92 мас. % Pd) катализаторы готовили по известной методике [20] пропиткой носителя водными растворами $H_2[PdCl_4]$ с последующей сушкой на воздухе и отмывкой от хлорид-ионов (далее – Pd(II)/C). Исследование фазового состава образцов выполняли на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu), $\lambda \sim 0.1514$ нм (CuK_{α}) с использованием базы данных JCPDS PDF-2. Текстуальные характеристики образцов – удельную поверхность по БЭТ [21] и сравнительному [22, 23] методам, объем и размер мезопор (эффективный диаметр менее 100 нм) [24] – определяли с помощью метода низкотемпературной (-196°C) адсорбции азота (ASAP 2020, Micromeritics – ГСИ № 46147–10). Объем макропор (эффективный диаметр более 100 нм) рассчитывали по разности между влагоемкостью образца и величиной объема мезопор.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре XSAM-800 (Kratos). В качестве источника возбуждения применяли магниевый анод с энергией харак-

теристического излучения $MgK_{\alpha} = 1253.6$ эВ. Мощность, выделяемая на аноде во время регистрации спектров, не превышала 90 Вт. Фон, обусловленный вторичными электронами и фотоэлектронами, потерявшими энергию, аппроксимировали прямой линией. Измерения проводили при давлении $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ Па. Регистрацию спектров проводили при комнатной температуре. Калибровку спектрометра осуществляли по пикам Au $4f_{7/2}$ и Ni $2p_{3/2}$, энергии которых соответствовали 84.0 и 852.7 эВ. Учет поверхностной зарядки проводили по пику C 1s, которому приписана энергия 284.4 эВ.

Температурно-программированную реакцию (ТПР) с H_2 выполняли на анализаторе АМІ–200 (Altamira Instruments) с детектором по теплопроводности с использованием смеси 10% H_2 – Ar.

Разложение H_2O_2 на поверхности катализаторов 0.09–0.92% Pd(II)/C изучали в диапазоне температур 25–70°C в кинетической области при нейтральном рН. Критериями выбора кинетической области служило постоянство удельной каталитической активности ($УКА_0$) – начальная скорость превращения пероксида водорода, отнесенная к загрузке катализатора, в $г \cdot л^{-1}$, и независимость скорости реакции от фракционного состава 140–70 мкм в условиях быстро протекающей реакции (70°C, загрузка катализатора 2.5–7.0 $г \cdot л^{-1}$ и число оборотов мешалки 1000 об·мин⁻¹). Реакцию проводили в колбе из пирекса объемом 50 см³, которую помещали в

масляную баню с термодатчиком. Выделение O_2 контролировали волюмометрическим методом.

В типичном опыте в колбу с предварительно нагретой до заданной температуры дистиллированной водой (20 мл) вносили катализатор (фракция менее 70 мкм, 0.05 г, выдержан при 180°C 6 ч на воздухе, охлажден в эксикаторе) и после перемешивания (1000 об·мин⁻¹) с помощью магнитной мешалки в течение 5 мин добавляли H_2O_2 (0.22 и 0.17 моль·л⁻¹).

Результаты и их обсуждение

Изотерма адсорбции азота при -196°C на поверхности носителя Сибунит относится к типу IV с петлей гистерезиса типа H3 по классификации ИЮПАК [25]. Такой тип изотерм характерен для капиллярной конденсации азота в щелевидных или конусообразных порах [26]. Аналогичные изотермы получены для всех Pd(II)/C катализаторов. Носитель Сибунит обладает высокоразвитой поверхностью: 343 м²·г⁻¹ по методу БЭТ (значение константы уравнения БЭТ $S_{БЭТ}$ составляет 128) и 306 м²·г⁻¹ по сравнительному методу, что свидетельствует о незначительном содержании микропор, т.е. пор с эффективным диаметром менее 2 нм. Объемы мезо- (эффективный диаметр пор 2–100 нм) и макропор (эффективный диаметр пор свыше 100 нм) составляют, соответственно, 0.48 и 0.41 см³·г⁻¹, средний эффективный диаметр нанопор – 5.6 нм. Текстуальные характеристики исследуемых образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики носителя Сибунит и катализаторов Pd(II)/C на его основе

№ обр.	Образец	Текстуальные характеристики				Н/Pd**
		Удельная поверхность по БЭТ, $A_{БЭТ}$, м ² ·г ⁻¹	Константа уравнения БЭТ, $S_{БЭТ}$	Удельная поверхность по сравнительному методу, $A_{СМ}$, м ² ·г ⁻¹	Средний диаметр мезопор, $D_{ме}^*$, нм	
1	Сибунит	343	128	306	5.6	–
2	0.09% Pd(II)/C	334	124	286	5.4	14
3	0.46% Pd(II)/C	342	123	328	5.8	6
4	0.92% Pd(II)/C	303	113	283	5.8	4

* $D_{ме} = 4V_{ме}/A_{БЭТ}$.

**Н/Pd – соотношение количества атомов водорода (Н), определенного по площади пика ТПР-спектра катализатора, и атомов Pd в катализаторе.

На рентгенограммах носителя Сибунит и 0.09–0.92% Pd(II)/C катализаторов наблюдается фаза графитоподобного углеродного материала (JCPDS № 26–1079). Нанесенный палладий находится в высокодисперсном рентгеноаморфном состоянии. Для более детального рассмотрения полученной картины нами охарактеризован катализатор с более высоким содержанием палладия – 4.6 мас. %. По данным РФА, в этом катализаторе присутствует фаза

оксида палладия (JCPDS № 43–2024). Его ТПР-кривая характеризуется наличием высокоинтенсивного низкотемпературного пика (максимум при 105°C) с атомарным отношением Н/Pd = 2, что соответствует восстановлению фазы PdO (рис. 1). На ТПР-кривых катализаторов 0.09–0.92% Pd(II)/C (рис. 1) наблюдаются пики поглощения водорода в области более высоких температур (150–250°C) и с атомарным отношением Н/Pd от 4 до 14 (табл. 1), что является

характерным признаком спилловера H_2 , т.е. его диссоциативной хемосорбции и последующей диффузии на поверхность связанного с металлом носителя [27, 28].

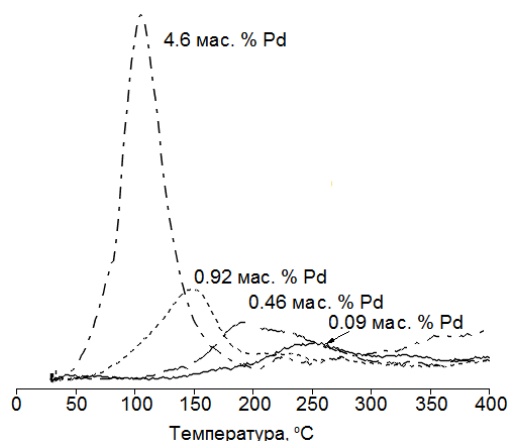


Рис. 1. ТПР-кривые 0.09–4.6% Pd(II)/C-катализаторов с H_2 .

В рентгенофотоэлектронном спектре 0.46% Pd(II)/C катализатора (рис. 2) выявлены пики Pd $3d_{5/2}$ и Pd $3d_{3/2}$ с энергиями связи 337.7 и 343.0 эВ, соответственно, характерные для степени окисления палладия +2 (превышение энергий связи на 0.7 эВ относительно массивного объекта связано с проявлением размерного эффекта наночастиц) [29]. Для обнаружения физических особенностей и надежной интерпретации фотоэлектронных спектров осуществляли подачу напряжения смещения ($U_{см}$) на держатель образцов. При $U_{см} = -7$ В в области больших энергий связи в спектре Pd 3d наблюдается появление интенсивного сигнала, который отсутствует в спектрах, зарегистрированных при $U_{см} = 0$ и 7 В. Подобное поведение наблюдается в спектрах O 1s носителя (рис. 3 а) вследствие присутствия на поверхности Сибунита кислородсодержащих функциональных групп [8]. Значительно большее изменение сигнала выявлено в спектре O 1s катализатора при $U_{см} = -7$ В (рис. 3 б), что указывает на наличие химической связи нанесенного палладия с поверхностными кислородсодержащими группами Сибунита. Такое закрепление металла на поверхности носителя происходит благодаря существованию достаточно большого количества – несколько десятков мкмоль·г⁻¹ [8] – поверхностных функциональных групп Сибунита, способных обеспечить химическое взаимодействие с более, чем 1 мас. % палладия, и сформировать стабильные наночастицы [20].

Анализ кинетических кривых «концентрация пероксида водорода (C) – время реакции (t)» и логарифмических кривых $\ln W = f(\ln C)$ на катализаторе 0.46% Pd(II)/C (рис. 4), где W – скорость превращения пероксида по времени, найденная дифференцированием полиномов, описывающих кинетические кривые, в температур-

ом интервале 25–70°C, и различном начальном содержании H_2O_2 (0.22 и 0.17 моль·л⁻¹) показал, что наблюдаемый порядок реакции (n) по пероксиду водорода является переменным в интервале $0 < n < 1$. Подобные кинетические закономерности были получены и для катализатора 0.92% Pd(II)/C. Вследствие малых величин начальной удельной скорости разложения H_2O_2 на носителе Сибунит и катализаторе 0.09% Pd(II)/C (табл. 2) кинетические зависимости этих образцов не рассматривались.

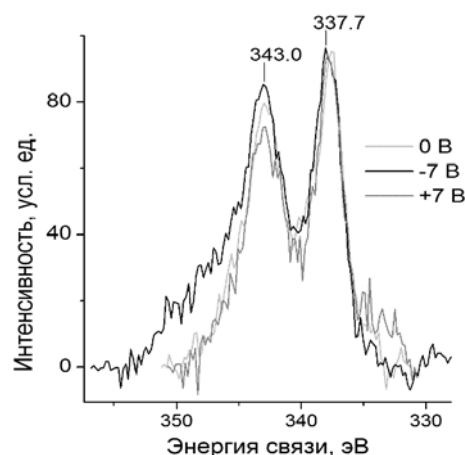


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры Pd 3d катализатора 0.46% Pd(II)/C, измеренные при различном напряжении смещения.

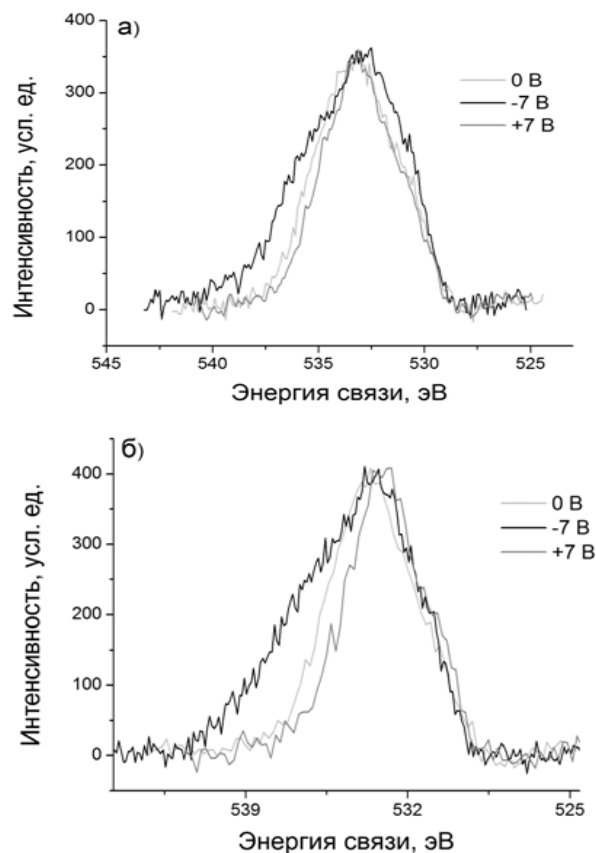


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры O 1s носителя Сибунит (а) и катализатора 0.46% Pd(II)/C (б), измеренные при различном напряжении смещения.

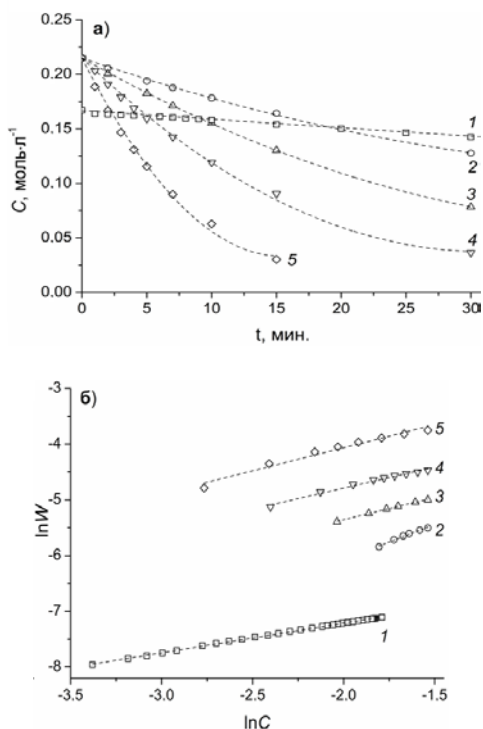


Рис. 4. Кинетические кривые (а) и логарифмические зависимости скорости реакции от концентрации пероксида (б) с начальными концентрациями пероксида 0.17 моль·л⁻¹ при 25°С, n=0.53 (1), 0.22 моль·л⁻¹ при 40°С, n=1.0 (2), 50°С, n=0.79 (3), 60°С, n=0.75 (4) и 70°С, n=0.82 (5) на образце катализатора 0.46% Pd(II)/C.

Сопоставление величин начальных скоростей W_0 катализаторов 0.09–0.92% Pd(II)/C и частоты оборотов катализатора (TOF_0) (начальная скорость реакции, отнесённая к суммарному количеству Pd(II) в (моль Pd)·л⁻¹) показывает, что с увеличением содержания активного компонента на поверхности, падает доля поверхностных центров, участвующих в каталитической реакции.

Таблица 2. Величины W_0 и TOF_0 разложения H_2O_2 при 40°С на поверхности исследуемых катализаторов

№ обр.	Наименование образца	40°С	
		$W_0 \cdot 10^3$, моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	TOF_0 , мин ⁻¹
1	Сибунит	0.70	–
2	0.09% Pd(II)/C	0.91	37.3
3	0.46% Pd(II)/C	4.07	32.5
4	0.92% Pd(II)/C	5.19	20.5

Наблюдаемые закономерности в условиях квазистационарного процесса характеризуют сложность кинетического уравнения каталитического разложения H_2O_2 , что может быть связано с совместной реализацией молекулярного и свободнорадикального механизма либо с протеканием реакции только по молекулярному механизму на поверхности катализатора

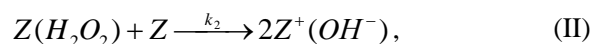
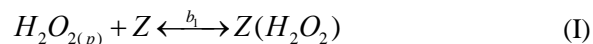
Pd(II)/C с образованием на палладиевых центрах различных кислородсодержащих интермедиатов.

Для выявления возможного участия свободных радикалов OH в реакции разложения H_2O_2 выполнены эксперименты с диметилсульфоксидом (ДМСО), являющимся ингибитором реакций с участием гидроксильных радикалов [30]. Наши опыты показали, что добавление к реакционной смеси $7.5 \cdot 10^{-3}$ и 0.11 моль·л⁻¹ ДМСО при 40 и 70°С приводит к снижению значений $УКА_0$ на катализаторе 0.46% Pd(II)/C в 1.7–4.3 раза (табл. 3), несопоставимому с масштабами влияния ингибиторов в радикально-цепных процессах. Наблюдаемое влияние ДМСО, вероятнее всего, говорит о его адсорбции на активных центрах Pd(II) и уменьшении доли свободных центров на поверхности катализатора.

Таблица 3. Влияние концентрации ДМСО на значения $УКА_0$ на катализаторе 0.46% Pd(II)/C

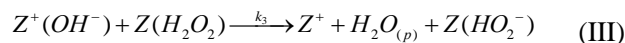
ДМСО, моль·л ⁻¹	$УКА_0 \cdot 10^3$, моль·мин ⁻¹ ·г ⁻¹	
	40°С	70°С
0	1.40	8.69
$7.5 \cdot 10^{-3}$	–	4.93
0.11	0.42	2.07

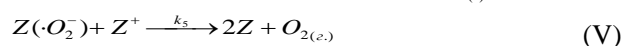
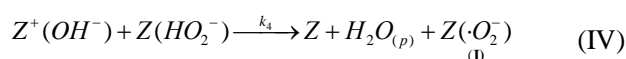
Учитывая полученные результаты и литературные данные о механизме разложения H_2O_2 в растворах комплексов Pd(II) [17, 31–34] и на нанесенных Pd [9, 34], PdO [35] катализаторах, а также на оксидах переходных металлов [35–37], можно предположить, что каталитическое разложение пероксида водорода на поверхности закрепленных катализаторов Pd(II)/C идет через адсорбцию молекулы H_2O_2 (стадия I) с последующим разрывом связи O–O при участии ближайшего поверхностного палладиевого центра (стадия II), приводящего к формированию на поверхности OH⁻-ионов, связанных с закрепленным Pd(III).



где $Z = Pd(II)$, $Z^+ = Pd(III)$.

Дальнейшие стадии (III) и (IV) описывают формирование на поверхности палладиевого комплекса (II) с супероксидным анион-радикалом, характерного для различных металлов [16, 19], в том числе комплексов палладия(II) в растворе [32, 33]. Отмечено [18], что подобные комплексы могут быть активны в окислении связей C=C, а в отсутствие окисляемого субстрата возможно выделение молекулярного кислорода по реакции (V).





В случае квазиравновесной стадии (I) и лимитирующей стадии (II) в приближении однородной поверхности получаем уравнение скорости лимитирующей стадии W (1):

$$W = \frac{k'C}{(1 + b_1C + \frac{2k_2}{k_3} + \frac{k_3}{k_4}b_1C + 2\sqrt{\frac{2k_2}{k_5}b_1C})^2} \quad (1)$$

Приняв в первом приближении допущение о малой степени заполнения поверхности катализатора кислородсодержащими палладиевыми интермедиатами, образующимися в стадиях (II), (III) и (IV), получим уравнение (2), согласующееся с наблюдаемыми кинетическими данными (рис. 4):

$$W = \frac{k'C}{(1 + b_1C)^2} \quad (2)$$

где W – наблюдаемая скорость лимитирующей стадии; C – концентрация H_2O_2 ; k' – наблюдаемая константа скорости лимитирующей стадии; b_1 – константа адсорбции H_2O_2 .

Из линейного преобразования уравнения (2) (рис. 5) найдены значения наблюдаемых констант скорости реакции (k') разложения пероксида водорода в температурном интервале 40–70°C и рассчитаны значения констант скоростей в пересчете на содержание поверхностного закрепленного палладия k_{Pd} . Размер-

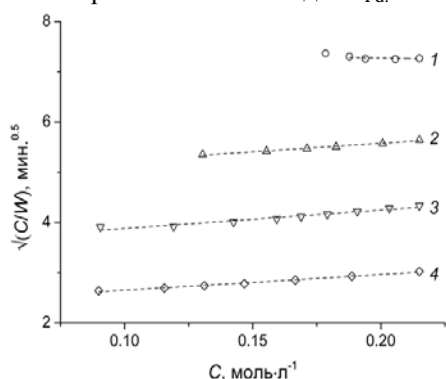


Рис. 5. Линейные зависимости изменения скорости лимитирующей стадии от количества H_2O_2 для катализатора 0.46 % Pd(II)/C при температурах 40 (1), 50 (2), 60 (3) и 70°C (4).

ность k_{Pd} л·мин⁻¹·(моль Pd)⁻¹ с учётом загрузки катализатора (г·л⁻¹) (табл. 4).

Таблица 4. Константы скорости разложения H_2O_2 на поверхности катализаторов 0.46 и 0.92% Pd(II)/C впересчете на содержание активного компонента

№ обр.	Катализатор	k_{Pd} , л·мин ⁻¹ ·(моль Pd) ⁻¹			
		40°C	50°C	60°C	70°C
1	0.46% Pd(II)/C	144	350	678	1517
2	0.92% Pd(II)/C	118	300	803	1250

Из температурной зависимости величин k_{Pd} найдены наблюдаемые энергии активации и предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса, соответственно: 69.0 кДж·моль⁻¹ и $4.8 \cdot 10^{13}$ л·мин⁻¹·(моль Pd)⁻¹ для катализатора 0.46% Pd(II)/C и 69.7 кДж·моль⁻¹ и $5.3 \cdot 10^{13}$ л·мин⁻¹·(моль Pd)⁻¹ для катализатора 0.92% Pd(II)/C. Дискриминация других возможных кинетических моделей будет предметом дальнейших исследований.

Заключение

На основании экспериментальных данных по влиянию ингибитора радикально-цепных реакций на кинетику разложения H_2O_2 на поверхности катализатора 0.46% Pd(II) сделан вывод о преимущественной реализации молекулярного механизма реакции на поверхности палладиевого катализатора. Предложен механизм с лимитирующей стадией диссоциации адсорбированной молекулы H_2O_2 и образованием на поверхности катализатора кислородсодержащих палладиевых интермедиатов, приводящих к образованию поверхностного комплекса Pd(II) с супероксидным анион-радикалом, который в отсутствие окисляемого органического субстрата образует молекулярный кислород.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику ИНЭОС РАН, к. ф.-м. н. Наумкину Александру Васильевичу за исследование палладиевых катализаторов методом РФЭС, а также д.х.н., профессору Темкину Олегу Наумовичу за участие в обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Jia C., Miiller P., Mimoun H. Palladium-catalyzed allylic acetoxylation of olefins using hydrogen peroxide as oxidant // J. Mol. Catalysis A: Chemical. 1995. V. 101. № 2. P. 127–136.
2. Reilly C.R., Lerou J.J. Oxidation with no-redox oxides: ammoximation of cyclohexanone on amorphous silicas // Catalysis Today. 1998. V. 41. № 4. P. 433–455.
3. Stahl S.S. Palladiumoxidasekatalyse: selektive Oxidation durch direkte disauerstoffgekoppelte Umsetzung // Angew. Chem. 2004. V. 116. № 26. P. 3480–3501.
4. Piera J., Backvall J.-E. Katalytische Oxidation von organischen Substraten durch molekularen Sauerstoff und Wasserstoffperoxid uber einen mehrstufigen Elektronentransfer – ein biomimetischer Ansatz // Angew. Chem. 2008. V. 120. № 19. P. 3558–3576.

5. Rajagopalan A., Lara M., Kroutil W. Oxidative alkene cleavage by chemical and enzymatic methods // *Adv. Synthesis & Catalysis*. 2013. V. 355. № 17. P. 3321–3335.
6. Centia G., Misono M. New possibilities and opportunities for basic and applied research on selective oxidation by solid catalysts: an overview // *Catalysis Today*. 1998. V. 41. P. 287–296.
7. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа Сибунита // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. № 9. С. 609–620.
8. Полянская Е.М. Исследование катализаторов на основе наноразмерных углеродных материалов в реакциях глубокого жидкофазного окисления органических субстратов кислородом и пероксидом водорода: автореф. дис. ...канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2011. 20 с.
9. Лапко В.Ф., Герасимюк И.П., Куць В.С., Тарасенко Ю.А. Активационные характеристики процесса разложения H_2O_2 на палладий-углеродных катализаторах // *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84. № 6. С. 1043–1049.
10. Мурзин Д.Ю., Кубицкова И., Сноре М., Мяки-Арвела П., Мюллюойя Ю. Способ промышленного получения углеводов: пат. 2397199 Рос. Федерация № 2007130918/04 заявл. 20.02.2009; опубл. 20.08.2010.
11. Choudhary V.R., Gaikwad A.G. Kinetics of hydrogen peroxide decomposition in aqueous sulfuric acid over palladium/carbon: effect of acid concentration // *Reaction Kinetics and Catalysis Lett*. 2003. V. 80. № 1. P. 27–32.
12. Blanco-Brieva G., Cano-Serrano E., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. Direct synthesis of hydrogen peroxide solution with palladium-loaded sulfonic acid polystyrene resins // *Chem. Commun*. 2004. V. 10. P. 1184–1185.
13. Blanco-Brieva G., Campos-Martin J.M., De Frutos M.P., Fierro J.L.G. Some insights on the negative effect played by silylation of functionalized commercial silica in the direct synthesis of hydrogen peroxide // *Catalysis Today*. 2010. V. 158. № 1-2. P. 97–102.
14. Zhao J., Zhou J., Su J., Wang X., Gong W. Propene epoxidation with in-site H_2O_2 produced by H_2/O_2 non-equilibrium plasma // *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 2007. V. 53. № 12. P. 3204–3209.
15. Трусов Л.И., Гордиенко А.А., Прокудина Н.А. Современные аспекты каталитической переработки возобновляемой высокоэнергонасыщенной биомассы в моторные топлива и другие ценные продукты // *Современные проблемы науки и образования*. 2013. № 2. URL: <http://www.science-education.ru/108-8728> (дата обращения: 02.04.2013).
16. Моисеева Н.И., Гехман А.Е., Минин В.В., Ларин Г.М., Баштанов М.Е., Красновский А.А., Моисеев И.И. Система свободный радикал/синглетный диоксигород в условиях катализируемого разложения пероксида водорода // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 41. № 2. С. 191–204.
17. Потехин В.В., Соловьева С.Н., Потехин В.М. Кинетика и механизм разложения пероксида водорода в присутствии тетрааквакомплекса палладия(II) // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. № 5. С. 1077–1083.
18. Талзи Е.П. Ключевые интермедиаты селективного окисления // *Соросовский образовательный журнал*. 2000. Т. 6. № 7. С. 35–41.
19. Холдеева О.А. Селективное жидкофазное окисление молекулярным кислородом и пероксидом водорода в присутствии катализаторов «ион металла в неорганической матрице»: дис. ...докт. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2006. 352 с.
20. Семиколенов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов "палладий на угле" // *Успехи химии*. 1992. Т. 61. В. 2. С. 320–331.
21. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 309–319.
22. Заграфская Р.В., Карнаухов А.П., Фенелонов В.Б. Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения. III. Исследование случайных и частичноупорядоченных упаковок шаров // *Кинетика и катализ*. 1975. Т. 16. № 6. С. 1583–1590.
23. Жилкина А.В., Гордиенко А.А., Прокудина Н.А., Трусов Л.И., Кузьмичева Г.М., Дулина Н.А., Савинкина Е.В. Определение размеров частиц высокодисперсных материалов с помощью низкотемпературной адсорбции азота // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 4. С. 685–691.
24. ISO 15901-2 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption. ISO: Geneva, 2006. 30 p.
25. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure & Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.
26. Грег С. (Gregg S.J.), Синг К. (Sing K.S.W.) Адсорбция, удельная поверхность, пористость (Adsorption, surface area and porosity). М.: Мир, 1984. 306 с.

27. Розанов В.В., Крылов О.В. Спилловер водорода в гетерогенном катализе // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 117–130.
28. Sermon P.A., Bond G.C. Hydrogen spillover // Catalysis Rev.: Sci. & Eng. 1974. V. 8. № 11. P. 211–239.
29. Zhou W., Lee J.Y. Particle size effects in Pd-catalyzed electrooxidation of formic acid // J. Phys. Chem: C. 2008. V. 112. № 10. P. 3789–3793.
30. Lee Y., Lee Ch., Yoon Y. Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process // Water Res. 2004. V. 38. № 10. P. 2579–2588.
31. Talsi E.P., Babenko V.P., Likholobov V.A., Nekipelov V.M., Chinakov V.D. A new superoxo-complex of palladium that oxidizes alkenes to epoxide // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. № 24. | P. 1768–1769.
32. Talsi E.P., Babenko V.P., Shubin A.A., Chinakov V.D., Nekipelov V.M., Zamaraev K.I. Formation, structure, and reactivity of palladium superoxo complexes // Inorgan. Chem. 1987. V. 26. № 23. P. 3871–3878.
33. Filatov M.J., Talsi E.P., Gritsenko O.V., Zhidomirov G.M., Zamaraev K.I. Palladium superoxido complexes. In what way (σ or π) is O₂⁻ co-ordinated? A quantum chemical approach // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990. № 11. P. 3265–3269.
34. Ono Y., Matsumura T., Kitajima N., Fukurumi S.-I. Formation of superoxide ion during the decomposition of hydrogen peroxide on supported metals // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 13. P. 1307–1311.
35. Kitajima N., Fukuzumi S.-I., Ono Y. Formation of superoxide ion during the decomposition of hydrogen peroxide on supported metal oxides // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 13. P. 1505–1509.
36. Suh M., Bagus P.S., Pak S., Rosynek, Lunsford J.H. Reactions of hydroxyl radicals on titania, silica, alumina, and gold surfaces // J. Phys. Chem.: B. 2000. V. 104. № 12. P. 2736–2742.
37. Hiroki A., LaVerne J.A. Decomposition of hydrogen peroxide at water-ceramic oxide interfaces // J. Phys. Chem: B. 2005. V. 109. № 8. P. 3364–3370.

THE INVESTIGATION OF PATTERNS OF WET HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION OVER ANCHORED ON SIBUNIT PALLADIUM CATALYSTS (Pd(II)/C)

A.A. Gordienko[@], V.R. Flid

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: gordienkoaa@mail.ru

The article describes peculiarities of liquid-phase hydrogen peroxide decomposition over palladium oxide (II) anchored on mesoporous carbon support with Pd loadings of 0.09–0.92 wt. %. The surface state of the palladium catalysts has been characterized by a set of physical chemistry methods. According to the observed reaction rates and orders and influence of dimethyl sulfoxide as an inhibitor of radical-chain reactions with the participation of the free hydroxy (HO·) radical the molecular mechanism of liquid-phase hydrogen peroxide decomposition over anchored palladium(II) oxide and the limiting step have been suggested. The introduced mechanism involves adsorption of H₂O₂ on an anchored palladium center followed by dissociation with the participation of another Pd center.

Keywords: liquid phase hydrogen peroxide decomposition, anchored palladium oxide.