

*На правах рукописи*



Аксенов Иван Андреевич

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

02.00.13 – нефтехимия

Автореферат диссертации на соискание  
ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2014 г.

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель:

**Максимов Антон Львович**  
доктор химических наук, профессор  
Химический факультет,  
ФГБОУ ВПО «Московский  
государственный университет имени  
М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

**Беренблум Анатолий Семенович**  
доктор химических наук, профессор  
ФГБОУ ВПО «Московский  
государственный университет тонких  
химических технологий имени М.В.  
Ломоносова»

**Исаева Вера Ильинична**  
кандидат химических наук, с.н.с.  
ФГБУН Институт органической химии  
имени Н.Д. Зелинского  
Российской академии наук

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Уфимский  
государственный нефтяной  
технический университет»

Защита состоится 12 декабря 2014 г. в 12.00 часов на заседании Диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан 05 ноября 2014 года

Ученый секретарь

диссертационного совета:

кандидат химических наук



Ю.С. Кардашева

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

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 наряду с олефинами в небольших количествах образуются ацетиленовые и диеновые углеводороды. Их выделение зачастую является экономически нецелесообразным. Содержание 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 1ppm. 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 высокоактивных 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 мезопористый полимер, позволяющий контролировать размеры частиц в процессе синтеза.

### **Цель работы**

Целью настоящей работы является синтез наноструктурированных катализаторов на основе Pd и Ag с ультранизким содержанием металлов с помощью метода лазерной

абляции, синтез Pd катализаторов на основе мезопористых полимеров, а также оценка активности и селективности полученных катализаторов в гидрировании диеновых и ацетиленовых углеводородов.

### **Научная новизна**

Впервые был использован метод лазерной абляции для синтеза корочковых палладиевых и биметаллических палладий-серебряных катализаторов для селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов. Показано, что катализаторы содержат ультранизкое количество драгоценного металла и характеризуются узким распределением наночастиц металла по размерам. Катализаторы проявили высокую каталитическую активность и селективность по моноенам.

Впервые был получен палладиевый катализатор с использованием в качестве носителя мезопористый полимер. Продемонстрировано влияние морфологии носителя на каталитическую активность в гидрировании субстратов различных размеров.

### **Практическая значимость**

Палладиевые и палладий-серебряные катализаторы, полученные методом лазерной абляции проявили высокую каталитическую активность и селективность по моноолефинам в гидрировании ацетиленовых и диеновых углеводородов и могут быть использованы в гидрогенизационных процессах нефтехимии и тонкого органического синтеза. Катализаторы на основе мезопористых полимеров показали высокую селективность по моноолефинам в гидрировании ацетиленовых и диеновых углеводородов.

### **Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: Всероссийском конгрессе по катализу “Роскатализ” (Москва, 2011), V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011), XIX Молодежной научной конференции «Ломоносов» (Москва, 2012), German-Russia Conference on Fundamentals and Applications of Nanoscience (Berlin, 2012), 15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis (Munich, 2012), IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2012).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ; из них 2 статьи в рецензируемых журналах и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из следующих разделов: Введение; Обзор литературы; Обсуждение результатов; Экспериментальная часть; Выводы; Список литературы.

Во введении обоснована актуальность тематики работы и сформулированы основные цели исследования.

В обзоре литературы проанализированы литературные данные по различным методам создания катализаторов на основе наночастиц металлов и применению их в реакциях гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов. Обсуждаются результаты по исследованию катализаторов гидрирования различными физико-химическими методами, испытания их в качестве катализаторов гидрирования ацетиленовых и диеновых соединений.

В экспериментальной части приведены методики синтеза катализаторов, описание методов анализа и их результаты, методики проведения каталитических экспериментов.

Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 29 таблиц, 82 рисунка. Список литературы включает 176 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Синтез катализаторов методом лазерной абляции

В диссертационной работе был использован метод лазерной абляции для синтеза палладиевых и палладий-серебряных катализаторов (рис. 1). В качестве носителей использовались 2 типа углеродной ткани с разной плотностью плетения и различной удельной площадью поверхности («Ткань 1»,  $7.2 \text{ м}^2/\text{г}$  и «Ткань 2»,  $3.4 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и таблетки из прессованного оксида алюминия. Для синтеза биметаллических палладий-серебряных катализаторов использовалась секторная мишень (частично состоящая из палладиевой фольги и частично из серебряной) и сплавная мишень (палладий и серебро предварительно сплавлялись в тигеле).

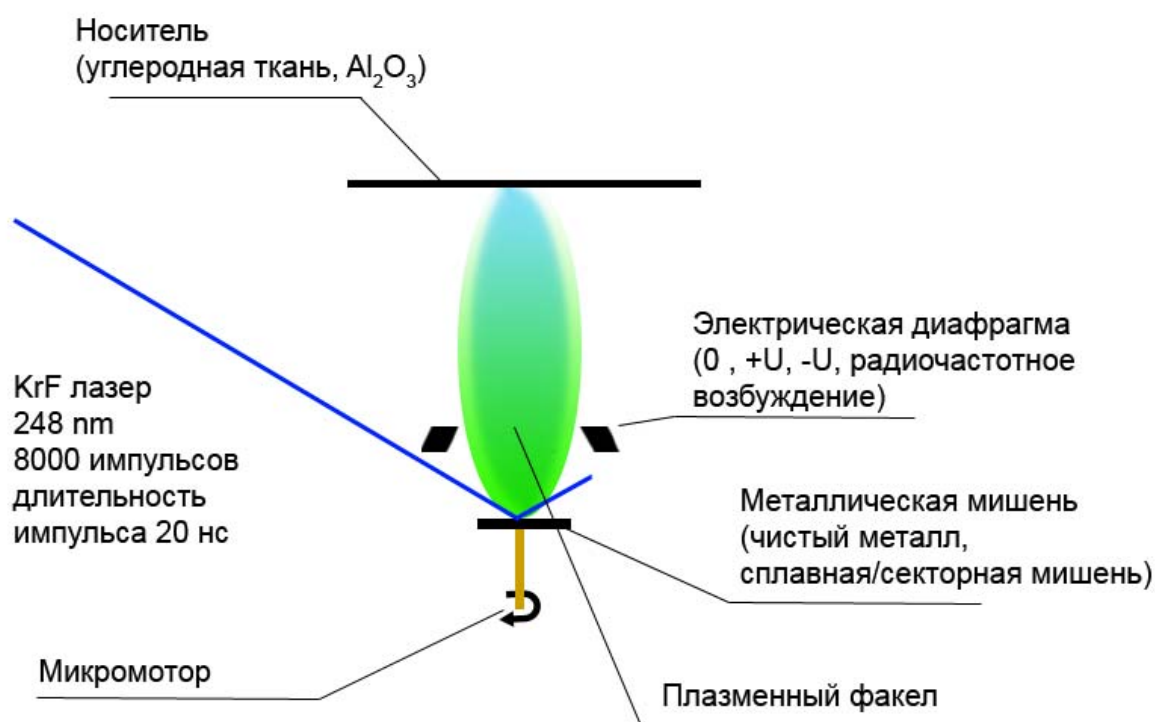


Рис. 1. Схема нанесения палладия на выбранные носители с помощью метода лазерной абляции

Синтезированные катализаторы характеризуются ультранизким содержанием активного компонента (табл. 1).

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. Изменение потенциала диафрагмы

приводит к модификации структуры и зарядового состава плазмы. Положительным потенциалом электроны режестируются из плазмы; при отрицательном – электроны внедряются в ее внутренние области из внешних; радиочастотное возбуждение плазмы приводит к более однородному “перемешиванию” заряженных и нейтральных компонент 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) Согласно полученным данным (табл. 1, 2), при радиочастотном возбуждении плазмы на поверхности носителя синтезируются наночастицы наименьших размеров (2.0-2.8 нм). При положительном потенциале образуются наиболее крупные частицы (5.3 – 13.9 нм).

Микрофотография высокого разрешения поверхности носителя с нанесенными частицами металла на примере катализатора T2 приведена на рис. 2. Согласно полученным данным электронной дифракции (рис. 2, б), сигналы соответствуют граням (110) углерода; (002), (044), (022), (226) граням палладия; (-11-6) грани оксида палладия. Согласно данным ПЭМ высокого разрешения, индивидуальные кристаллиты оксида палладия отсутствуют. Оксид палладия может присутствовать на поверхности наночастиц вследствие окисления атмосферным кислородом. Картины электронной дифракции биметаллических палладий-серебряных катализаторов демонстрируют сигналы, характерные для металлического палладия, оксида палладия, серебра и оксида серебра.

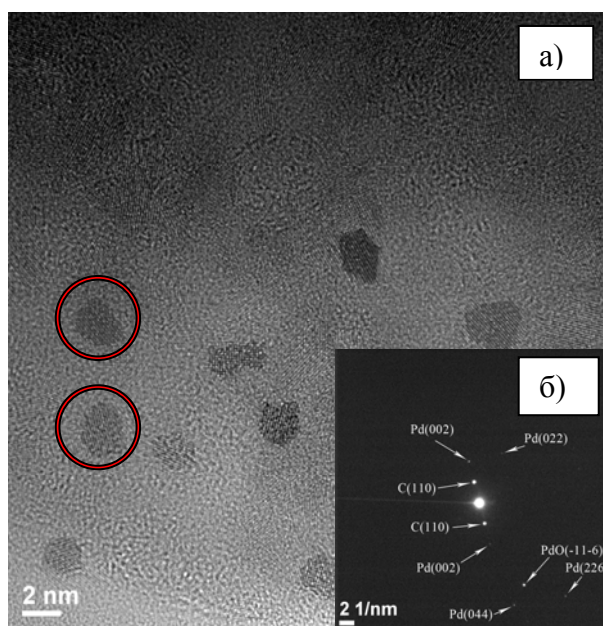


Рис. 2. а) Микрофотография высокого разрешения носителя с имплантированными палладиевыми частицами катализатора T2, б) электронная дифракция.

Табл. 1. Палладиевые катализаторы, полученные методом лазерной абляции

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



Табл. 2. Биметаллические палладий-серебряные катализаторы, полученные методом лазерной абляции

Носитель	Катализатор	Содержание Pd, масс. %	Содержание Ag, масс. %	Средний размер частиц, нм	Условие нанесения (потенциал диафрагмы, В)
Ткань 1	1PDAG	0.016	0.0072	2.0	Радиочаст. Плазма, $f=8\text{МГц}$ , $U_{\text{вых}}=7\text{В}$
	2PDAG	0.0076	0.018	2.0	+49
	3PDAG	0.014	0.011	3.7	+49
	4PDAG	0.0029	< 0.002	5.2	0
	5PDAG	0.0048	0.011	2.4	-48
	6PDAG	0.012	0.0044	2.6	+49
	7PD	0.013	-	3.6	0
	1A <sup>1</sup>	0.008	0.003	2.9	0
	2A	0.012	0.007	2.5	Радиочаст. Плазма, $f=8\text{МГц}$ , $U_{\text{вых}}=7\text{В}$
	3A	0.014	0.006	13.9	+50
	4A	0.006	0.002	2.1	-40
	PAG	0.006	0.005	4.1	0

<sup>1</sup> Катализаторы 1A-4A синтезировались с использованием сплавной мишени

Согласно данным РФЭС, на поверхности носителей можно выделить металлический палладий и оксид палладия. В случае катализаторов PTS1-PTS4 в РФЭ-спектре присутствуют сигналы, характерные для силицидов палладия. По всей видимости, подобные соединения образовались в процессе нанесения палладия на поверхность носителя «Ткань 2», содержащую оксид кремния. Оксид кремния образовался в ходе отжига в муфельной печи после удаления кремнийсодержащего аппрета, которым был покрыт носитель «Ткань 2».

В случае палладий-серебряных катализаторов для РФЭ-спектров палладия также можно выделить сигналы металлического палладия и окисленного палладия. Для спектра серебра можно выделить сигналы металлического серебра, оксида серебра (I) и сигналы серебра, характерные для биметаллического палладий-серебряного сплава. Для некоторых катализаторов отношение палладия к серебру по данным количественного анализа больше, чем по данным РФЭС. Так, для катализатора 1PDAG по данным количественного анализа  $Pd:Ag = 2:1$ , по данным РФЭС  $Pd:Ag=1:1$ , что позволяет предположить наличие на поверхности такого катализатора частиц, состоящих из палладиевого ядра, покрытого оболочкой из серебра.

Показано, что в случае предварительного отжига носителя, содержание металлического палладия возрастало с 54% до 79% (для катализатора PA). По всей видимости, содержание окисленного палладия уменьшается при более полном удалении адсорбированного кислорода. Для биметаллических катализаторов на примере катализатора 1A, атомные концентрации палладия и серебра выше на стороне носителя, подвергшейся предварительному отжигу (1.6 ат.% для Ag и 3.9 ат.% для Pd в случае стороны с отжигом и 0.6 ат.% и 2.6 ат.%, соответственно, для стороны без отжига).

Синтезированные катализаторы были испытаны в гидрировании ацетиленовых и диеновых углеводородов. Показана высокая каталитическая активность полученных катализаторов в гидрировании фенилацетилена (табл. 3) по сравнению с классическими системами.

Табл. 3. Каталитическая активность (TOF<sup>2</sup>) синтезированных катализаторов и катализаторов из литературных данных

Катализатор	TOF, сек <sup>-1</sup>	TOFs, сек <sup>-1</sup>
T1 <sup>3</sup>	49	188
T2	44	154
T3	24	144
T4	55	224
T5	18	41
Pd/C <sup>4</sup>	0.3-2	-
Pd/SiO <sub>2</sub> <sup>5</sup>	-	1.2
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>6</sup>	-	1.1

В работе показано влияние размеров частиц палладия на каталитическую активность в гидрировании фенилацетилена (рис. 3).

<sup>2</sup> Каталитическая активность (TOF = turnover frequency, частота оборотов) была рассчитана как моль прореагировавшего субстрата на моль палладия в единицу времени по формуле (1):

$$TOF = \frac{v_{substr} * \omega}{v_{Pd} * t} \quad (1) \quad TOFs = \frac{v_{substr} * \omega}{v_{Pd} * t} * \frac{1}{D_M} \quad (2)$$

Для сравнения активностей с литературными данными были дополнительно учтены дисперсности  $D_M$  наночастиц палладия (2), определяющая отношение поверхностных частиц к объемным. Дисперсности были рассчитаны как отношение среднего диаметра  $d$  к частному  $v_M/a_M$ , где  $v_M$  - атомарного объема фазы металла, а  $a_M$  - средней эффективной площадке атома на поверхности частицы.

<sup>3</sup> Для катализаторов T1-T5 условия реакции: давление H<sub>2</sub> 3.5 МПа, T 80 °С, без использования растворителя

<sup>4</sup> Условия реакции: давление H<sub>2</sub> 5.0 Мпа, 28 °С, растворитель этанол

<sup>5</sup> Условия реакции: давление H<sub>2</sub> 0.1 Мпа, 80 °С, растворитель этанол

<sup>6</sup> Условия реакции: давление H<sub>2</sub> 0.1 Мпа, 50 °С, растворитель метанол

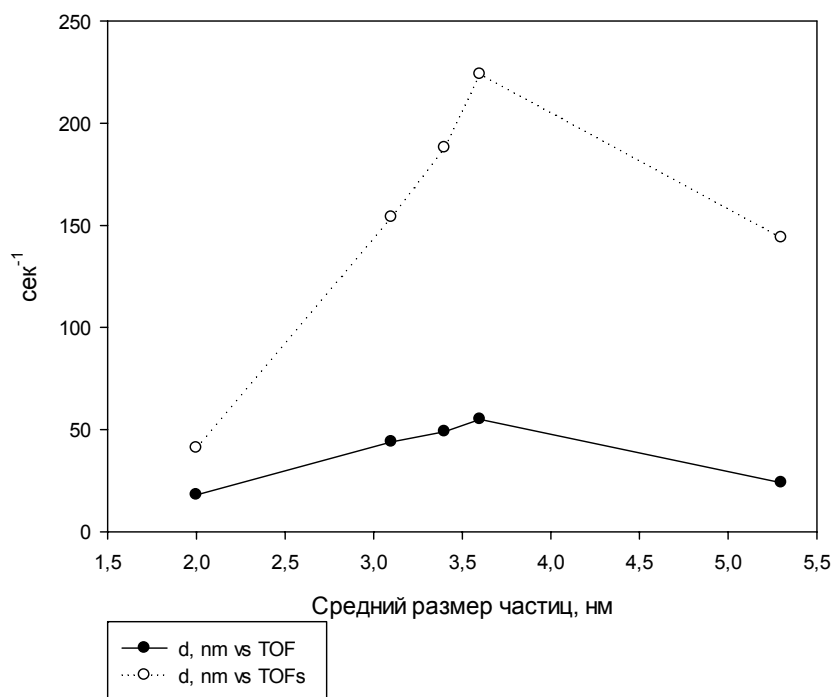


Рис. 3. Зависимость между средним размером частиц и каталитической активностью (TOF, TOFs, сек<sup>-1</sup>) в гидрировании фенилацетилена. Условия реакции: давление водорода 3.5 Мпа, T 80 °С.

Палладий-серебряные катализаторы продемонстрировали селективность по стиролу до 100% в гидрировании фенилацетилена (табл. 4) и до 100% в гидрировании изопрена до моноолефинов (табл. 5). Согласно полученным данным максимальная каталитическая активность в случае гидрирования фенилацетилена (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).

В случае гидрирования изопрена (табл. 5), каталитическая активность для катализаторов 3PDAG, 1A и 4A практически одинаковая (9, 8 и 9 сек<sup>-1</sup>, соответственно). Причем для катализатора 1A, демонстрирующего меньшую каталитическую активность

(8 сек<sup>-1</sup>) в данном ряду, характерная селективность 100% по олефинам. Для катализаторов 3PDAG и 4A активность выше (8сек<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup>), что может быть связано с большим количеством серебра на поверхности.

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 (фенилацетилена или стирола) на поверхность палладия, что ведет к снижению каталитической активности. Кроме этого, уменьшается энергия адсорбции стирола и моноолефинов на поверхности палладия, из-за чего возрастает вероятность десорбции целевого продукта с активного центра и уменьшается доля стирола (моноолефинов) при конкурентной адсорбции с исходным субстратом, вследствие чего увеличивается селективность по целевому продукту.

Табл. 4. Данные по активности полученных катализаторов в гидрировании фенилацетилена. Условия реакции: 80°C, 35 атм. Н<sub>2</sub>.

<b>Катализатор</b>	<b>Конверсия по стиролу, %</b>	<b>TOF, с<sup>-1</sup></b>	<b>Селективность по стиролу, %</b>
2PDAG	4	2	100
3PDAG	38	11	98
1A	63	32	92
2A	18	6	94
7PD	100	29	64

Табл. 5. Данные по активности синтезированных катализаторов в гидрировании  
изопрена

Катализатор	Конверсия по олефинам, %	TOF, сек <sup>-1</sup>	Селективность по моноолефинам, %
3PDAG	26	9	94
1A	86	8	100
2A	63	4	88
3A	83	4	99
4A	71	9	93

## 2. Синтез палладиевых катализаторов на основе мезопористых полимеров

В работе были синтезированы палладиевые катализаторы на основе мезопористых углеродных материалов. Носители катализаторов были синтезированы с применением методики самостоятельной сборки, индуцированной испарением растворителя (EISA). В качестве прекурсора выступал резол UPF (низкомолекулярная растворимая фенольная смола), полученный в ходе реакции полимеризации мочевины, фенола и формальдегида, а также резол PF, полученный полимеризацией фенола и формальдегида. В качестве темплата выступали триблоксополимер Pluronic F127 ( $M_w = 12600$ , PEO<sub>106</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>106</sub>) и триблок сополимер плюроник P123 ( $M_w = 5800$ , EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub>). На основе полученных носителей синтезированы палладиевые катализаторы (табл. 6) пропиткой раствором  $(CH_3COO)_2Pd$  с последующим восстановлением Pd(II) до Pd(0) боргидридом натрия.

. 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.

Табл. 6. Палладиевые катализаторы, нанесенные на мезопористые носители

Катализатор <sup>7</sup>	Площадь поверхности носителя <sup>8</sup>	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Размер пор, нм	Средний размер частиц, нм
1	14.3	0.04	20.4	5.2
2	31.4	0.09	11.7	4.1
3	124.8	0.13	7.0	3.5
4	256.6	0.15	5.0	2.2
5	366.6	0.29	3.7	4.9
6	126.9	0.08	3.2	4.9
7	418.2	0.30	3.5	3.3

Согласно полученным данным, для катализаторов 1 и 2, обладающих малой площадью поверхности и относительно небольшим количеством пор большого размера, характерно широкое распределение частиц металла по размерам. Средний 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. 6), 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

<sup>7</sup> Расчетное содержание палладия составляло 2% по массе

<sup>8</sup> Площадь поверхности рассчитана с использованием модели BET; объем и размер пор рассчитаны с использованием модели ВЖН на основании адсорбционной ветви изотермы.

основе данного носителя обладает наименьшим в серии размером наночастиц палладия (2.2 нм).

Анализ методом РФЭС носителей до нанесения палладия 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.

Согласно данным ПЭМ (рис. 4) и данным низкотемпературной адсорбции азота, образцы 5 и 7 обладают упорядоченной мезопористой структурой, в отличие от образца 6. Отсутствие мезопористой структуры у образца 6 возможно, объясняется тем, что для синтеза образцов 5 и 7 в качестве темплата использовался плуроник F127, тогда как для синтеза образца 6 – плуроник P123. По-видимому, плуроник 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.

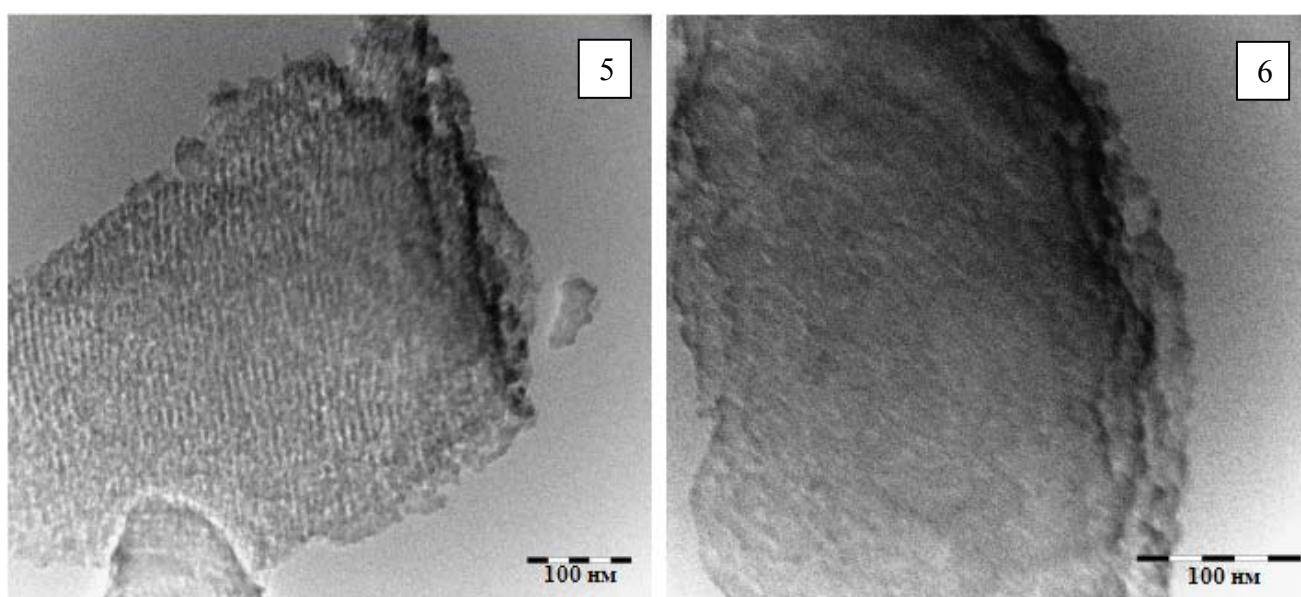


Рис. 4. Микрофотографии образцов 5 и 6.



Согласно данным РФЭС после нанесения палладия, на поверхности катализаторов палладий представлен в виде металлических наночастиц ( $\text{Pd}^0$ ) и в виде оксида палладия ( $\text{PdO}$ ). 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  $\text{Pd}^0$  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  $\text{Pd}^0$  благодаря взаимодействию с газообразным водородом из реакционной смеси. Содержание палладия на поверхности образцов 1-4 изменяется с 22% для 1 до 10% для 4, что может быть объяснено тем, что с ростом площади поверхности и пористости образцов, количество палладия, содержащегося на поверхности, уменьшается, а количество палладия, содержащегося в порах, растет.

В гидрировании фенилацетилена, изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4 на катализаторах 1-4, каталитическая активность растет с ростом размера частиц металла (табл. 7). Традиционный катализатор гидрирования Pd/AC проявляет несколько большую активность, чем катализатор 4, 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. При гидрировании 1,4-дифенил-1,3-бутадиена активность катализаторов 1, 2 и 4 практически не меняется с изменением размеров частиц палладия. Однако для 3 катализатора со средним размером частиц 3.5 нм каталитическая активность уменьшается в 2 раза и составляет  $14 \text{ мин}^{-1}$ . Причем площадь поверхности носителя и средний размер частиц, по-видимому, не влияют на каталитическую активность. 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. В случае гидрирования 1,4-дифенил-1,3-бутадиена селективность по алкенам оказалась низкой (7-16%) (табл. 7). Возможно, это объясняется более высокой степенью адсорбции 1,4-дифенил-1,3-бутадиена на поверхности катализатора в результате  $\pi$ - $\pi$ -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 по сравнению с Pd/C. Причем во всех случаях селективность по олефинам выше при использовании полученных в работе катализаторов (табл. 7).

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

№	Гидрирование фенилацетилена <sup>9</sup>			Гидрирование изопрена <sup>10</sup>			Гидрирование 2,5-диметил-2,4-гексадиена <sup>11</sup>			Гидрирование 1,4-дифенил-1,3-бутадиена <sup>12</sup>		
	C <sup>13</sup> , %	TOF, мин <sup>-1</sup>	S <sup>14</sup> , %	C, %	TOF, мин <sup>-1</sup>	S, %	C, %	TOF, мин <sup>-1</sup>	S, %	C, %	TOF, мин. <sup>-1</sup>	S, %
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
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

<sup>9</sup> Условия реакции: Pd<sup>0</sup>/субстрат = 1:8000 (мольн.), 15 мин., 80 °С, 10 атм. Н<sub>2</sub>.

<sup>10</sup> Условия реакции: Pd<sup>0</sup>/субстрат = 1:16000 (мольн.), 15 мин., 80 °С, 10 атм. Н<sub>2</sub>.

<sup>11</sup> Условия реакции: Pd<sup>0</sup>/субстрат = 1:16000 (мольн.), 15 мин., 80 °С, 10 атм. Н<sub>2</sub>.

<sup>12</sup> Условия реакции: Pd<sup>0</sup>/субстрат = 1:8000 (мольн.), 3 часа., 80 °С, 10 атм. Н<sub>2</sub>.

<sup>13</sup> С, конверсия.

<sup>14</sup> S, селективность. Во всех случаях селективность рассчитывалась по алкенам (в случае фенилацетилена – по стиrolу)

## 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 ( $2\text{-}32 \text{ сек}^{-1}$ ) и высокую селективность по стиrolу (до 100%). В случае гидрирования изопрена каталитическая активность составляет  $4\text{-}9 \text{ сек}^{-1}$ , 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.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Karakhanov E.A. и др. Ultra-low palladium catalysts for phenylacetylene semihydrogenation: Synthesis by modified pulsed laser ablation-deposition // *Appl. Catal. A Gen.* 2013. Т. 464-465. С. 253–260.
2. Караханов Э. А., Максимов А. Л., Аксенов И. А., Кузнецов В. С., Филиппова Т. Ю., Кардашев С. В., Волков Д. С. Мезопористые органические Pd-содержащие катализаторы селективного гидрирования сопряженных углеводородов // *Известия РАН. Серия химическая.* — 2014. — № 8. — С. 1710-1716.
3. Аксенов И.А., Абрамовская Е.А., Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Максимов А.Л. Катализаторы гидрирования непредельных соединений, полученные методом лазерной абляции на углеродных носителях // *Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Москва, 3-7 октября 2011г. Сборник тезисов. Том 2. СД-II-4 с.119.*
4. Аксенов И.А., Абрамовская Е.А. Катализаторы гидрирования непредельных соединений, полученные методом лазерной абляции на углеродных носителях// *V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире», Санкт-Петербург, 18-22 апреля 2011г. Сборник тезисов. С. 489.*
5. Аксенов И.А. Биметаллические палладий-серебряные катализаторы, полученные методом лазерной абляции на углеродных носителях// *XIX Молодежная научная конференция «Ломоносов», Москва, 9-13 апреля 2012 г. Сборник тезисов. С. 177*
6. Aksenov I.A., Shatokhin A.N., Putilin F.N., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydrogenation of unsaturated compounds with catalysts obtained by the laser ablation// *German-Russia Conference on Fundamentals and Applications of Nanoscience, Berlin, May 19-21, 2012. p. 112*
7. E.A. Abramovskaya, I.A. Aksenov, A.N. Shatokhin, F.N. Putilin, A.L. Maksimov, E.A. Karakhanov. Hydrogenation of unsaturated compounds with catalysts obtained by the laser ablation// *15th International Congress on Catalysis 2012, Munich, Germany, July 1-6, 2012.*
8. Аксенов И.А., Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Биметаллические палладий-серебряные катализаторы, полученные методом лазерной абляции// *IV Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии», Звенигород, 18-21 сентября, 2012. Сборник тезисов. С. 147.*