

На правах рукописи



Онищенко Мария Игоревна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ
НА МЕЗОПОРИСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ**

02.00.15 – кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в лаборатории кинетики и катализа кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Романовский Борис Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Лебедева Ольга Евгеньевна
ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный
национальный исследовательский университет»

доктор химических наук, профессор
Локтев Алексей Сергеевич
ФГБОУ ВПО «Российский государственный
университет нефти и газа имени И.М. Губкина»

Ведущая организация:

**ФГАОУ ВО «Российский университет
дружбы народов»**

Защита состоится "19" июня 2015 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 199991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27.

Автореферат диссертации размещен на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (<http://www.chem.msu.ru>) и на сайте ВАК (<http://vak.ed.gov.ru>).

Автореферат разослан « » апреля 2015 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние десятилетия существенно увеличились как объёмы химических, фармацевтических, лакокрасочных и других видов производств, так и ассортимент их продукции. Все эти процессы, как правило, требуют применения больших количеств летучих органических растворителей, которые наносят серьезный вред окружающей среде и утилизация которых сопряжена с огромными затратами, сопоставимыми с затратами на их производство. Поэтому вполне понятно, что во многих странах мира НИОКР направлены на реализацию новых процессов с применением альтернативных растворителей, удовлетворяющих принципам “зеленой химии”.

К числу таких растворителей относятся ионные жидкости (ИЖ), обладающие такими уникальными свойствами, как практически нулевое давление насыщенных паров, термическая стабильность, невоспламеняемость и др. Широкое распространение ИЖ получили в каталитической химии, где вначале их использовали как среды для проведения каталитических процессов, а в последнее десятилетие – как собственно каталитические агенты. Почти уникальная особенность этих соединений состоит в возможности получения ИЖ, отвечающих конкретной химической задаче, путем варьирования сочетаний катион-анионных пар. Не менее важно, что в практическом отношении возможно многократное использование ИЖ, и это открывает новые пути реализации замкнутых технологических циклов.

В то же время применение ионных жидкостей как растворителей в традиционных технологиях органического синтеза требует значительных затрат ИЖ, что ограничивает их широкое применение из-за относительно небольшого объема полупромышленного производства и как следствие высокой стоимости. Кроме того, высокая вязкость ИЖ и низкие коэффициенты диффузии растворенных в них реагентов, намного меньших, чем для молекулярных растворителей, могут накладывать серьезные ограничения на скорость массопереноса, что резко снижает эффективность каталитических систем.

Однако эти недостатки можно обойти путем иммобилизации ИЖ на пористых материалах с развитой внутренней поверхностью. Синтетические подходы, которые состоят во введении в слой нанесенной ИЖ прекурсора активного компонента гетерогенного катализатора (соли, металлокомплекса) с его последующим

восстановлением, позволяют создавать каталитические системы, представляющие собой закрепленные внутри пор носителя высокодисперсные частицы металла. Такая стратегия создания каталитических материалов существенно снижает расход как самой ИЖ, так и дорогостоящего активного компонента – чаще всего, благородного металла. Не менее важным преимуществом таких каталитических материалов с иммобилизованными ИЖ является возможность проведения химических процессов не в периодическом, а в непрерывном режиме, что в практическом отношении имеет принципиальное значение, поскольку исключается стадия отделения продуктов реакции от катализатора.

В связи с актуальными проблемами разработки экологичных каталитических систем, в настоящей работе получены и исследованы материалы, основу которых составляют пористые силикатные подложки различного структурного типа, содержащие иммобилизованные двумя различными способами ИЖ и наночастицы активного металла – палладия. Каталитические свойства полученных образцов изучены в модельной реакции гидрирования гексена-1.

Цели и задачи работы

Основная цель настоящей работы заключалась в получении наноструктурированных Pd-содержащих катализаторов на основе мезопористых молекулярно-ситовых носителей, модифицированных имидазольными ионными жидкостями; определение их физико-химических характеристик, а также оценка их активности и селективности в модельной реакции гидрирования. В рамках поставленной проблемы предполагалось решить следующие задачи:

- установить, какие структурно-химические характеристики носителей обеспечивают высокую эффективность их модифицирования ИЖ;
- найти оптимальные количества ИЖ и наиболее эффективный способ ее иммобилизации при модифицировании носителей;
- исходя из анализа физико-химических свойств носителей с иммобилизованными ИЖ, определить наиболее перспективные подложки для получения металл-содержащих катализаторов на их основе;
- установить, как влияет способ иммобилизации ИЖ и ее количество на физико-химические и каталитические свойства таких материалов;

- оценить перспективы их практического использования как катализаторов гидрирования.

Научная новизна

Впервые систематически исследовано влияние способа иммобилизации ИЖ на поверхности силикатных носителей – ковалентным связыванием или физической адсорбцией – на физико-химические и каталитические свойства полученных материалов.

Установлен ранее неизвестный факт влияния иммобилизации ИЖ путем ковалентной прививки на морфологию мезоструктурированных силикатов.

Впервые обнаружен эффект преимущественной локализации металлических наночастиц в “каплях” ИЖ, иммобилизованной путем физической адсорбции, у входов в мезопоры носителя.

Впервые показано различие в активности и селективности Pd-содержащих катализаторов гидрирования гексена-1, полученных при адсорбционном нанесении и при ковалентном связывании ИЖ с мезопористым силикатом SBA-15 как носителем.

Обнаружен ранее не описанный в литературе размерный эффект в активности и селективности нанесенных Pd-содержащих катализаторов на основе мезопористого силиката SBA-15, модифицированного ИЖ, в реакции гидрирования гексена-1.

Практическая значимость результатов

Установленные закономерности модифицирования структурированных мезопористых силикатов ионными жидкостями могут быть использованы при создании эффективных катализаторов широкого спектра химических реакций. Pd-содержащие материалы, полученные при ковалентном закреплении имидазольной ИЖ на поверхности силикатов SBA-15, могут использоваться как высокоактивные и селективные катализаторы гидрирования.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, где проводятся работы, касающиеся получения и изучения физико-химических и каталитических свойств гетерогенных катализаторов: Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Белгородском государственном национальном исследовательском университете, Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина.

Положения, выносимые на защиту

- выбор мезоструктурированных силикатных носителей для иммобилизации ИЖ на их поверхности;
- способ нанесения ионной жидкости как фактор, определяющий физико-химические свойства модифицированных ИЖ силикатных носителей;
- выбор модифицированного носителя и способа введения активного компонента катализаторов;
- влияние способа получения катализаторов на активность и селективность в реакции гидрирования гексена-1.

Апробация результатов

Материалы диссертации были представлены на 18-ой и 19-ой Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2011, 2012), 6-ой Всероссийской цеолитной конференции (Звенигород, 2011), 10-ой конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2011), 4-ой Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2012), 30-ом Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Поведники МО, 2012), 17th International Zeolite Conference (Moscow, Russia, 2013).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ: 2 статьи в рецензируемых научных журналах и 7 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Объем и структура диссертации

Текст диссертации включает разделы: Введение, Литературный обзор, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение, Основные результаты и выводы, Список сокращений, а также Список цитируемой литературы. Работа, изложенная на 108 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 20 таблиц; список литературы включает 130 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость его результатов, указана их апробация.

Литературный обзор состоит из четырех разделов. Первый раздел посвящен свойствам ИЖ, способам их получения и иммобилизации, а также каталитическим свойствам материалов на основе ИЖ, иммобилизованных на подложках различного типа. Во второй части обзора приведены сведения о мезопористых молекулярных ситах как носителях и способах их получения. В третьей части обсуждаются методы исследования и физико-химические свойства силикатных молекулярно-ситовых носителей и катализаторов с иммобилизованными ИЖ, полученными на их основе.

В части четвертой обзора проведен анализ результатов, приведенных в литературе и полученных при исследовании реакций гидрирования на катализаторах, модифицированных ИЖ.

Экспериментальная часть. Получение нанесенных Pd-содержащих катализаторов проводили в несколько этапов. На первом этапе путем кватернизации 1-метилимидазола и 3-хлорпропилтриметоксисилана, а также 1-бромбутана и 1-метилимидазола были получены 1-метил-3-(γ -триметоксисилилпропил)имидазолий хлорид и 1-бутил-3-метилимидазолий бромид, соответственно. Оба синтеза проводили в инертной атмосфере в растворителе.

Второй этап заключался в синтезе мезопористых молекулярно-ситовых носителей. Синтез силиката MCM-41 проводили при 50 °С, материал SBA-15 получали при 100 °С путем гидротермальной обработки реакционной смеси. В качестве темплатов использовали бромид цетилтриметиламмония (СТМАВr) и блок-сополимер Pluronic 123 (P123) соответственно, тетраэтилортосиликата (ТЭОС) использовали как источник SiO₂. После синтеза образцы промывали, высушивали и прокаливали при 550 °С в течение 6 ч для удаления темплата.

На третьем этапе функционализированную и нефункционализированную ИЖ иммобилизовали методами ковалентной прививки и физической адсорбции, соответственно, на поверхности носителей MCM-41 и SBA-15. Предварительно оба носителя откачивали при 100 °С.

Прививку ИЖ проводили в токе аргона при 110 °С, прибавляя к носителю рассчитанное количество 1-метил-3-(γ -триметоксисилилпропил)имидазолий хлорида в толуоле и выдерживая смесь в течение 48 ч. Полученный материал экстрагировали и высушивали под вакуумом.

Адсорбционное нанесение ИЖ проводили по т.н. “методу влагоёмкости”, используя раствор рассчитанного количества 1-бутил-3-метилимидазолий бромида в ацетоне. После нанесения образцы выдерживали при 25 °С в течение 24 ч, а затем при 60 °С в течение 12 ч.

В носители с ковалентно связанной ИЖ палладий вводили из ацетонитрильного раствора хлорида палладия при интенсивном перемешивании и кипячении в течение 24 ч. Избыток PdCl₂ затем экстрагировали, полученный образец сушили под вакуумом. В носители с адсорбированной ИЖ палладий вводили путем нескольких пропиток носителя раствором Pd(CH₃COO)₂ в ацетоне с выдержкой при 25 и 60 °С.

Образец сравнения был получен пропиткой немодифицированного носителя SBA-15 раствором Pd(CH₃COO)₂ в ацетоне.

Состав и структуру ИЖ определяли методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии. Текстуальные характеристики исходных и модифицированных носителей рассчитывали из изотерм адсорбции азота при 77 К. Структурные характеристики носителей находили методами малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРРИ). Морфологию частиц носителей исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Состав материалов с иммобилизованными ИЖ контролировали методом ДСК-ТГ. Размер и локализацию частиц палладия определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Содержание палладия в полученных материалах определяли атомно-абсорбционным методом.

Гидрирование гексена-1 в интервале температур 25-150 °С и давлении 0,1 МПа проводили на установке с реактором проточного типа. Во всех экспериментах навеску катализатора подбирали таким образом, чтобы она содержала строго фиксированное количество палладия – $5 \cdot 10^{-4}$ г. Перед проведением реакции образец восстанавливали в токе водорода непосредственно в реакторе. Исходный гексен-1 подавали в смеси с азотом, пропуская газ со скоростью 60 мл/мин через содержащий сырьё барботер при 0 °С. Скорость подачи гексена-1 составляла 1,0 г/час (0,2 ммоль/мин). Содержание

субстрата и водорода соответствовало стехиометрии гидрирования олефина. На выходе из реактора непрореагировавший гексен-1 и продукты его превращения замораживали в приемнике, погруженном в сосуд Дьюара с жидким азотом.

Степень превращения гексена-1 и выход продуктов реакции определяли по данным ГЖХ-анализа.

В главе **Результаты и обсуждение**, состоящей из пяти частей, приведены полученные в работе экспериментальные данные и проведен их детальный анализ с привлечением литературных сведений.

1 Характеристики синтезированных имидазольных ионных жидкостей

Кватернизация 1-метилимидазола 3-хлорпропилтриметоксисиланом позволяет ввести в 1-метилимидазол якорные группы, через которые возможна прививка ИЖ на поверхность силикатного носителя (рисунок 1а). Для модифицирования носителей более простым методом физической адсорбции синтезировали 1-бутил-3-метилимидазолий бромид, не содержащий якорных групп (рисунок 1б). Данные элементного анализа свидетельствуют о незначительном отклонении расчетного и экспериментального содержания атомов Н, С и N, что позволяет заключить о соответствии строения синтезированных ИЖ структурам, которые получены по реакциям, приведенным на рисунке 1.

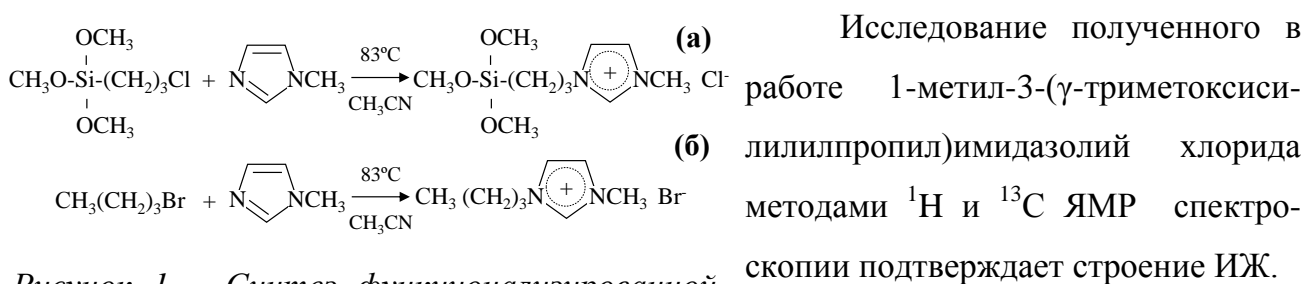


Рисунок 1 – Синтез функционализированной (а) и нефункционизированной (б) ИЖ

2 Характеристики мезопористых молекулярных сит МСМ-41 и SBA-15

Данные, полученные в работе для носителей МСМ-41 ($S_{\text{уд}} = 1300 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{мезо}} = 2,3 \text{ нм}$) и SBA-15 ($S_{\text{уд}} = 860 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{мезо}} = 10,0 \text{ нм}$) методами низкотемпературной адсорбции азота, СЭМ, ПЭМ, МУРРИ и ИК показывают, что все основные характеристики синтезированных материалов соответствуют литературным данным для структурированных мезопористых молекулярных сит. Концентрация

поверхностных гидроксильных групп, является важной характеристикой, т.к. в основе ковалентного связывания ИЖ лежит их реакция с метоксильными группами функционализированной ИЖ. Она была определена на основании данных ТГ анализа и составила 1,1 и 3,1 нм⁻² для образцов МСМ-41 и SBA-15, соответственно, что также согласуется с литературными данными.

3 Состав и текстура материалов с иммобилизованными ионными жидкостями

При иммобилизации ИЖ на носителях были получены четыре серии образцов – I-МСМ, II-МСМ, I-SBA и II-SBA, где I-образцы с привитой, а II – с физически адсорбированной ИЖ. При модифицировании носителей изменяли количество ИЖ, при этом массовое отношение ИЖ/носитель составляло 0,20:1, 0,35:1, 0,50:1 и 1:1. При условии нанесения всей исходной ИЖ на подложку её расчетное содержание в модифицированных материалах каждой серии должно составлять 17, 26, 33 и 50 мас. %.

3.1 Состав мезопористых силикатов с привитой или адсорбированной ИЖ

Содержание ИЖ в образцах оценивали по потере массы в интервале температур 200-450 °С. Было установлено, что для всех образцов серий I-МСМ и I-SBA реальное содержание ИЖ заметно ниже номинального. При использовании метода химической прививки для иммобилизации ИЖ удастся ввести не более 80 мас. % ИЖ от количества, взятого для модифицирования (Таблица 1).

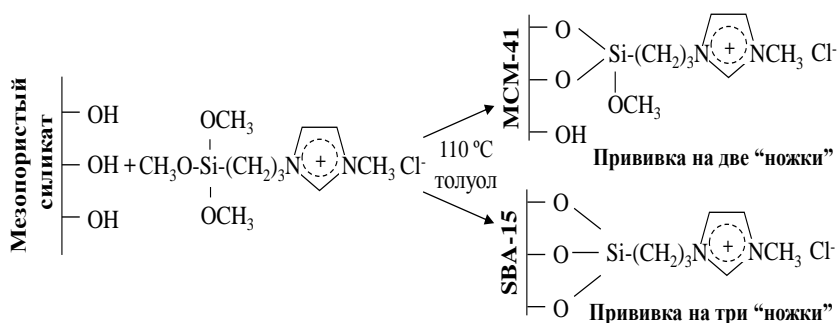
Таблица 1 – Содержание ИЖ в мезопористых силикатах, модифицированных прививкой

| Образец | ИЖ : носитель ¹⁾ | Содержание ИЖ, мас. % | |
|----------|-----------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| | | Номинальное | Экспериментальное ²⁾ |
| I-12-МСМ | 0,20: 1 | 17 | 12 |
| I-16-МСМ | 0,35: 1 | 26 | 16 |
| I-25-МСМ | 0,50: 1 | 33 | 25 |
| I-36-МСМ | 1: 1 | 50 | 36 |
| I-11-SBA | 0,20: 1 | 17 | 11 |
| I-18-SBA | 0,35: 1 | 26 | 18 |
| I-26-SBA | 0,50: 1 | 33 | 26 |
| I-41-SBA | 1: 1 | 50 | 41 |

¹⁾ массовое соотношение при модифицировании; ²⁾ определено по данным ТГ-анализа.

Атомное соотношение С:N в образцах, которое позволило оценить среднее число линкерных групп – “ножек”, через которые произошла прививка ИЖ. было оценено на основании данных элементного анализа. Установлено, что максимально

возможная степень взаимодействия – на три “ножки” – была достигнута только при прививке ИЖ на носитель SBA-15 (рисунок 2). Плотность привитых катионов ИЖ,



оценка которой была сделана на основе содержания ИЖ в образцах (таблица 1), приведена в таблице 2. Произведение этой величины на число “ножек”, через которые прошла прививка, соответствует числу

ОН-групп, необходимых для прививки данного количества ИЖ.

Таблица 2 – Характеристики поверхности мезопористых силикатов, модифицированных прививкой ИЖ

| Образец | Плотность ОН-групп, нм^{-2} | Плотность привитых катионов ИЖ, нм^{-2} | Ср. число связывающих “ножек” | Плотность ОН-групп, необходимых для прививки ИЖ, нм^{-2} |
|----------|--------------------------------------|--|-------------------------------|---|
| MCM-41 | 1,1 | - | - | - |
| I-12-MCM | - | 0,36 | 2 | 0,72 |
| I-16-MCM | | 0,48 | 2 | 0,96 |
| I-25-MCM | | 0,75 | 2 | 1,50 |
| I-36-MCM | | 1,08 | 2 | 2,16 |
| SBA-15 | 3,1 | - | - | - |
| I-11-SBA | - | 0,50 | 3 | 1,50 |
| I-18-SBA | | 0,81 | 3 | 2,43 |
| I-26-SBA | | 1,17 | 3 | 3,51 |
| I-41-SBA | | 1,84 | 3 | 5,52 |

Данные таблицы 2 показывают, что “иммобилизационный ресурс” носителей для ковалентного связывания модификатора через поверхностные ОН-группы, а именно $1,1 \text{ нм}^{-2}$ и $3,1 \text{ нм}^{-2}$ для MCM-41 для SBA-15, соответственно, оказывается исчерпанным при нанесении 25-26 мас. % ИЖ в обеих сериях I-MCM и I-SBA (образцы I-25-MCM и I-26-SBA). Очевидно, что большая часть ИЖ действительно химически прививается к поверхности молекулярно-ситовых носителей, а по исчерпанию свободных ОН-групп избыточное количество ее удерживается в образцах за счет известного свойства молекул ИЖ к образованию ассоциатов, в том числе, и с привитыми к поверхности частицами.

Для материалов с адсорбированной ИЖ наблюдали строгое соответствие количества ИЖ, взятой для модифицирования, и потери массы в исследованном

температурном интервале термического анализа, в связи с чем в обозначениях образцов серии **II** использованы величины номинального содержания ИЖ.

3.2 Пористая структура и текстура мезопористых силикатов, модифицированных ИЖ

Текстурные и структурные характеристики модифицированных силикатов приведены в таблице 3. Видно, что независимо от способа модифицирования носителя и от количества ИЖ на подложке, полученные материалы сохраняли регулярную мезопористую структуру. Величины удельной поверхности и объема пор коррелируют с количеством ковалентно связанной или адсорбированной ИЖ в образце: увеличение содержания ИЖ в образцах приводило к уменьшению удельной поверхности и объема пор.

Таблица 3 – Характеристики модифицированных мезопористых силикатов

| Образец | S, м ² /Г | S _{микро} , м ² /Г | V, см ³ /Г | V _{микро} , см ³ /Г | D _{мезо} , нм | 2θ, град | d, нм | e, нм |
|-----------|----------------------|--|-----------------------|---|------------------------|----------|-------|-------|
| I-12-MCM | 1020 | - | 0,55 | - | 2,2 | 2,7 | 3,3 | - |
| I-16-MCM | 940 | - | 0,48 | - | 2,2 | 2,7 | 3,3 | - |
| I-25-MCM | 550 | - | 0,36 | - | 2,1 | 2,7 | 3,3 | - |
| I-36-MCM | 6 | - | 0,005 | - | 2,2 | 2,7 | 3,3 | - |
| II-17-MCM | 1100 | - | 0,37 | - | 2,3 | н/о | н/о | н/о |
| II-26-MCM | 980 | - | 0,30 | - | 2,3 | н/о | н/о | н/о |
| II-33-MCM | 230 | - | 0,11 | - | 2,2 | н/о | н/о | н/о |
| II-50-MCM | 20 | - | 0,01 | - | 2,2 | н/о | н/о | н/о |
| I-11-SBA | 610 | 70 | 0,80 | 0,01 | 8,0 | 0,83 | 10,6 | 2,6 |
| I-18-SBA | 480 | 30 | 0,60 | 0,006 | 7,5 | 0,84 | 10,5 | 3,0 |
| I-26-SBA | 450 | 20 | 0,55 | 0,002 | 7,2 | 0,86 | 10,3 | 3,1 |
| I-41-SBA | 0 | 0 | 0,24 | 0 | 6,5 | 0,87 | 10,2 | 4,7 |
| II-17-SBA | 410 | 0 | 0,65 | 0 | 8,2 | н/о | н/о | н/о |
| II-26-SBA | 320 | 0 | 0,43 | 0 | 8,0 | н/о | н/о | н/о |
| II-33-SBA | 300 | 0 | 0,30 | 0 | 7,5 | н/о | н/о | н/о |
| II-50-SBA | 20 | 0 | 0,10 | 0 | 7,0 | н/о | н/о | н/о |

S – общая поверхность, S_{микро} – поверхность микропор, V – объем пор, V_{микро} – объем микропор, D_{мезо} – диаметр мезопор, d – межплоскостное расстояние, e – толщина стенки мезопор

Из этих данных также следует, что различия в характеристиках пористой структуры модифицированных силикатов определялись природой носителей. Для MCM-41, не зависимо от способа введения ИЖ, при модифицировании происходит блокировка пористой системы, при которой на стенках мезопор не образуется слоя ИЖ. Такую блокировку можно объяснить склонностью молекул ИЖ к ассоциации.

Если размер молекулы 1-метил-3-(γ -триметоксисилилпропил)имидазолий хлорида позволяет ей проникнуть в мезопору МСМ-41, то для ассоциатов такое проникновение стерически уже невозможно. В отличие от образцов на основе МСМ-41, для образцов на основе SBA-15 увеличение содержания ИЖ в образцах неизменно приводит к уменьшению не только поверхности и объема пор, но также и диаметра пор (таблица 3). Наблюдаемые корреляции так или иначе связаны с размером пор SBA-15 (10 нм): они достаточно велики для того, чтобы молекулы ИЖ и их ассоциаты легко проникали в поры этого силиката.

Метод МУРПИ показывает, что при модифицировании гексагональная упаковка пор МСМ-41 и SBA-15 сохраняется, что подтверждается набором рефлексов на рентгенограммах с индексами hkl 100, 110 и 200, присущими системам с гексагональной упаковкой мезопор. Однако были отмечены и некоторые особенности: при ковалентной иммобилизации структура силиката SBA-15 претерпевает изменения, а именно, модифицирование приводит к образованию более плотной мезоструктуры. По данным таблицы 3, при модифицировании образцов серии I-SBA увеличение содержания ИЖ приводит к уменьшению объема микропор, что может быть связано с возможностью реструктурирования материала стенок. Такие изменения обычно связаны с повышенной температурой, при которой проводится модифицирование – в нашем случае выше 100 °С, и с присутствием полярной ИЖ, что приводит к образованию непористого аморфного материала.

3.3 Морфология частиц мезопористых силикатов, модифицированных ИЖ

Методом СЭМ установлено, что при модифицировании адсорбированными ИЖ образцов серий II-МСМ и II-SBA каких-либо морфологических изменений частиц исходных силикатных материалов не происходит. Напротив, при химической прививке ИЖ на носители имеют место существенные изменения формы частиц. Так, для систем на основе МСМ-41 наблюдалось слипание исходных сферических частиц и образование более крупных агрегатов. Этот результат может быть обусловлен тем, что при ковалентной иммобилизации ИЖ часть модификатора прививается не только к внутренней поверхности мезопористого носителя, но и к его внешней поверхности. Локализованные же на ней катионы ИЖ, располагающиеся свободными “якорными” метоксильными группами, вполне могут играть роль межчастичных линкеров, что и приводит к наблюдаемому эффекту.

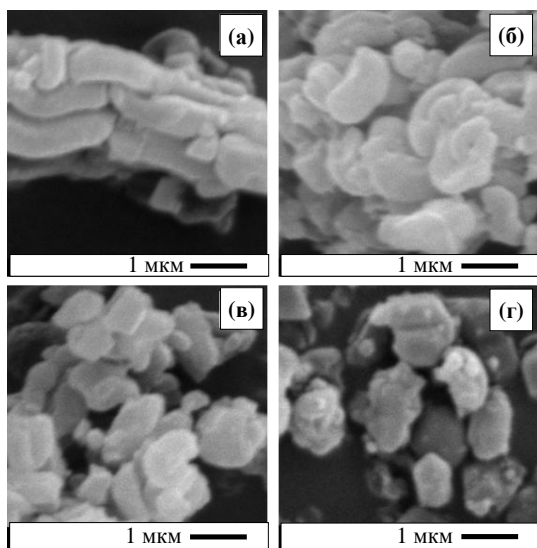


Рисунок 3 – Микрофотографии СЭМ образцов SBA-15, модифицированных прививкой ИЖ: (а) – I-11-SBA; (б) – I-18-SBA, (в) – I-26-SBA, (г) – I-41-SBA

При ковалентной иммобилизации ИЖ на сите SBA-15 определяющим фактором морфологических изменений является количество ИЖ, взятое для модифицирования. Как следует из анализа микрофотографий СЭМ образцов серии I-SBA, представленных на рисунке 3, прививка ИЖ приводит не только к фрагментации протяженных волокнообразных частиц носителя, но и к образованию существенно иной формы частиц – цилиндрической (образцы I-11-SBA, I-18-SBA и I-26-SBA) или неправильной (образец I-41-SBA). С увеличением количества ИЖ, взятого для модифицирования, размер частиц уменьшался.

Основные закономерности, выявленные на основании результатов физико-химических исследований модифицированных ИЖ силикатов MCM-41 и SBA-15, таковы:

- при модифицировании мезопористых силикатов ионными жидкостями ключевым фактором является размер пор носителя;
- независимо от способа иммобилизации ИЖ в результате модифицирования мезопористого силиката MCM-41 с диаметром пор около 2 нм ИЖ локализуется преимущественно на внешней поверхности сферических частиц носителя, что приводит к блокировке пористой структуры MCM-41 и агрегации его частиц;
- при использовании обоих способов иммобилизации ИЖ только пористая структура SBA-15 доступна для модификатора благодаря наличию пор, размер которых существенно превосходит размер катиона ИЖ;
- ковалентная иммобилизация ИЖ приводит к изменениям текстуры и морфологии SBA-15, причем степень этих изменений определяется количеством ИЖ, иммобилизованной на носителе.

Поэтому в дальнейшем для приготовления собственно катализаторов путем введения палладия в ИЖ-модифицированные силикаты были выбраны только материалы на основе мезопористого молекулярного сита SBA-15.

4 Состав и текстура Pd-содержащих силикатных материалов с иммобилизованными ионными жидкостями

Количество хлорида палладия для введения в образцы серии I-SBA рассчитывали для каждого образца, исходя из содержания ИЖ в нем и принимая во внимание, что мольное отношение Pd/ИЖ в материале должно быть равным 1/2. В таблице 4 представлены результаты химического анализа палладийсодержащих образцов серии I-SBA. Данные таблицы 4 показывают, что в образцы этой серии удается ввести лишь часть Pd, исходя из стехиометрии Pd:ИЖ = 1:2. При этом с ростом содержания ИЖ в образцах увеличивалось отношение как номинального, так и экспериментального содержания Pd в них.

Таблица 4 – Содержание палладия в образцах серии I-SBA

| Образец | Мас. %Pd, | | [PdCl ₄] ²⁻ , нм ⁻² |
|------------------|-----------|-------|--|
| | расч. | эксп. | |
| I-Pd(0,5)-11-SBA | 2,2 | 0,5 | 0,05 |
| I-Pd(1,1)-18-SBA | 3,8 | 1,1 | 0,13 |
| I-Pd(2,2)-26-SBA | 5,0 | 2,2 | 0,28 |
| I-Pd(5,5)-41-SBA | 6,5 | 5,5 | 0,77 |

Этот эффект обусловлен особенностью выбранной методики введения металла в состав катализаторов с химически привитой ИЖ. Принятая методика предполагает взаимодействие PdCl₂ с двумя соседними хлорид-анионами привитых молекул ИЖ и образования аниона [PdCl₄]²⁻.

Для этого необходимо достаточно близкое расположение привитых к поверхности носителя катионов. Тогда количество палладия в составе [PdCl₄]²⁻ будет определяться, в том числе, наличием на поверхности оптимально сближенных пар катионов ИЖ, причём вероятность близкого соседства привитых катионов увеличивается с ростом содержания ИЖ в материале. Поэтому при приготовлении Pd-содержащих образцов серии I-SBA количество вводимой соли палладия и рассчитывали, исходя из мольного соотношения Pd:ИЖ=0,5. С другой стороны использованный в работе метод “пропитки по влагоемкости” обеспечивает количественное нанесение соли, и потому неудивительно, что расчетная и экспериментальная концентрации палладия в образцах этой серии (II-SBA) оказались довольно близкими.

Как указано выше, конечной целью всех препаративных процедур было приготовление каталитических материалов, содержащих высокодисперсный металлический Pd как активный компонент катализатора. Размер и распределение

палладиевых частиц в объеме носителя определяли из микрофотографий ПЭМ восстановленных образцов.

Для образца сравнения Pd-SBA было обнаружено образование частиц Pd как в мезопорах носителя в виде частиц размером более 5 нм, так на внешней поверхности носителя в виде крупных агрегатов частиц металла размером от 20 до 60 нм.

Для образцов же с привитой ИЖ характерно равномерное распределение частиц восстановленного металла преимущественно внутри мезопор модифицированного носителя (рисунок 4).

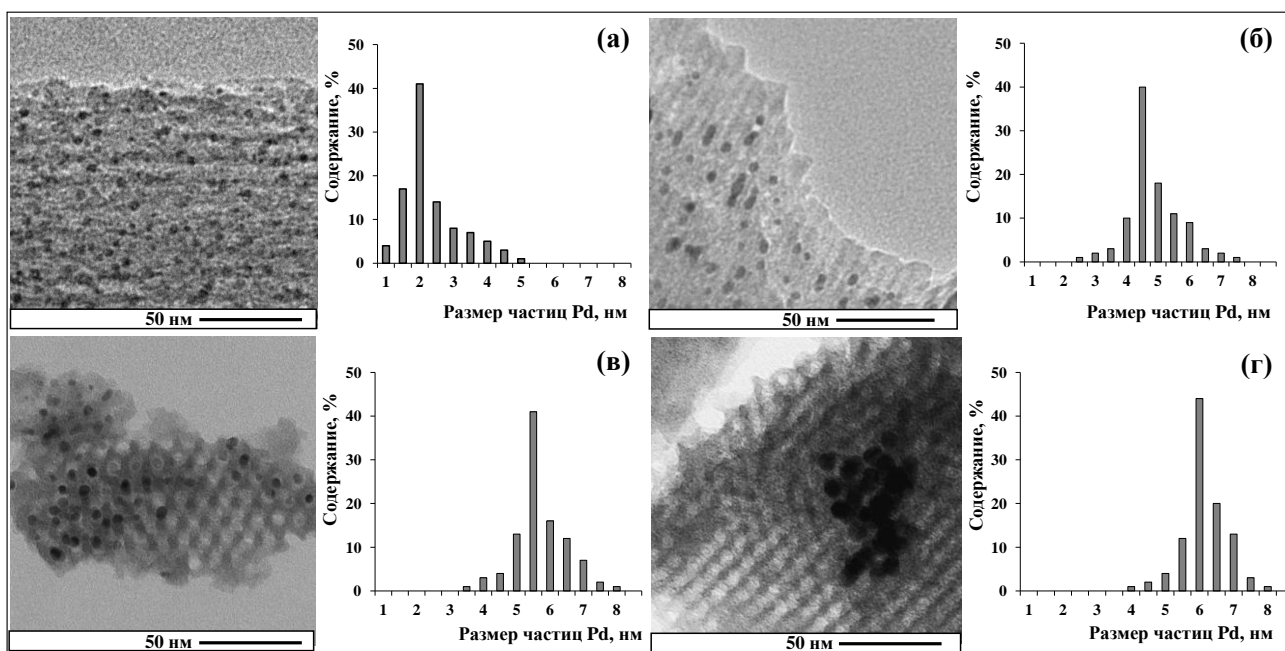


Рисунок 4 – Микрофотографии ПЭМ восстановленных образцов с привитой ИЖ и гистограммы распределения частиц Pd по размеру: (а) I-Pd(0,5)-11-SBA; (б) I-Pd(1,1)-18-SBA; (в) I-Pd(2,2)-26-SBA; (г) I-Pd(5,5)-41-SBA

Из сравнения приведенных на этих рисунках гистограмм следует, что с увеличением содержания как Pd, так и модифицирующей ИЖ, максимумы на гистограммах смещаются в сторону частиц большего размера. Это может быть связано с существенным ростом плотности ионов $[PdCl_4]^{2-}$ на единицу поверхности – от 0,05 до 0,77 nm^{-2} (см. таблицу 4) в мезопорах носителя, где при восстановлении создаются условия, благоприятствующие агрегации наночастиц металла в более крупные образования.

Иной характер носит распределение частиц металлического Pd в образцах с адсорбированной ИЖ. На микрофотографиях ПЭМ восстановленных образцов этой серии, четко видно, что здесь частицы Pd локализируются в “каплях” ионной жидкости,

расположенных либо у устьев мезопор, либо покрывающих внешнюю поверхность носителя (рисунок 5).

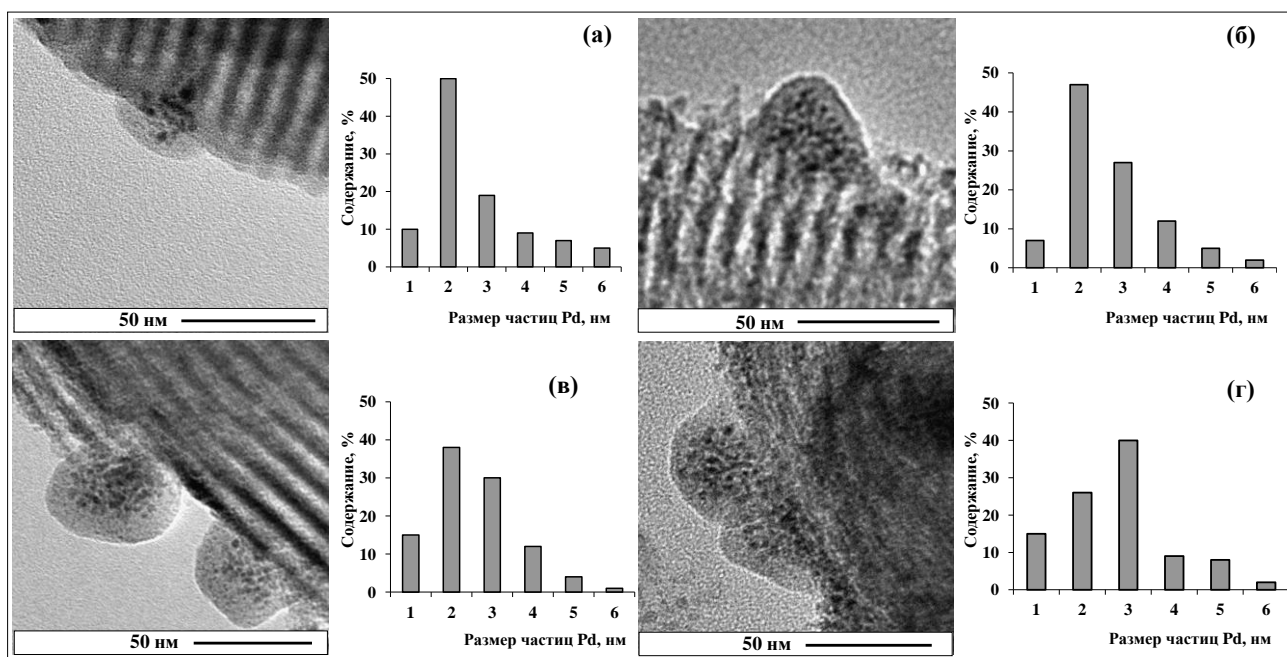


Рисунок 5 – Микрофотографии ПЭМ восстановленных образцов с нанесенной ИЖ и гистограммы распределения частиц Pd по размеру: (а) II-Pd(2,2)-17-SBA; (б) II-Pd(3,8)-26-SBA; (в) II-Pd(5,0)-33-SBA; (г) II-Pd(6,5)-50-SBA

Как показывают микрофотографии ПЭМ образцов серии II-Pd-SBA, концентрация адсорбированной ИЖ, а также содержание Pd в образцах практически не влияет на размер образующихся частиц металла. В “каплях” ИЖ восстановленный палладий присутствует в виде частиц размером от 1 до 6 нм.

5 Каталитические свойства Pd-содержащих систем с иммобилизованными ИЖ

5.1 Выбор условий восстановления Pd-содержащих катализаторов

Традиционная методика приготовления нанесенных катализаторов гидрирования заключается, как правило, в предварительном превращении прекурсора, введенного в носитель, сначала в оксид, а затем – в восстановление его до металла. Однако такой путь получения активных катализаторов, в принципе, неприменим к материалам, модифицированным ИЖ, т.к. в условиях окислительно-восстановительных обработок почти неизбежна, если не полная, то, по меньшей мере, частичная деструкция слоя ИЖ. Поэтому оптимальные условия восстановления наших систем подбирали, основываясь на данных об активности катализаторов, модифицированных ИЖ, с близким содержанием Pd, которые были восстановлены в различных условиях. Результаты этих экспериментов представлены в таблице 5. Как следует из таблицы,

увеличение длительности восстановления образцов серии I-SBA, полученных методом ковалентной прививки ИЖ, приводит к росту конверсии гексена-1 не более чем на 2-3% при общем уровне конверсии не ниже 90%. Активность же образцов серии II-SBA с ростом длительности восстановительной обработки до 2 ч оставалась практически неизменной. Аналогичный результат был получен и при изменении температуры восстановления образцов от 70 до 100 °С: как активность, так и селективность процесса гидрирования гексена-1 оставались при этом неизменными.

Таблица 5 – Влияние условий восстановления на каталитические свойства Pd-содержащих образцов

| Образцы | Условия восстановления | | Показатели процесса гидрирования | | |
|-------------------|------------------------|-----------|----------------------------------|------------------|----------------------|
| | °С | Время, ч. | Конверсия гексена-1, % | Выход гексана, % | Выход изогексенов, % |
| I-Pd(2,2)-26-SBA | 70 | 1 | 93 | 79 | 14 |
| | 70 | 2 | 95 | 83 | 12 |
| | 100 | 1 | 95 | 82 | 13 |
| I-Pd(5,5)-41-SBA | 70 | 1 | 92 | 68 | 24 |
| | 70 | 2 | 95 | 73 | 22 |
| | 100 | 1 | 95 | 74 | 21 |
| II-Pd(2,2)-17-SBA | 70 | 1 | 96 | 38 | 58 |
| | 70 | 2 | 98 | 41 | 57 |
| | 100 | 1 | 98 | 40 | 58 |
| II-Pd(5,0)-33-SBA | 70 | 1 | 20 | 5 | 15 |
| | 70 | 2 | 21 | 5 | 16 |
| | 100 | 1 | 21 | 5 | 16 |

Таким образом, восстановление образцов при 70 °С в течение 2 ч обеспечивает полное восстановление введенного в них палладия до металлического состояния. Кроме того, анализ микрофотографий ПЭМ образцов, которые были восстановлены при 70 и 100 °С, показал, что размер образующихся частиц палладия практически одинаков. Во всех дальнейших экспериментах восстановление образцов проводили в указанных выше условиях: 2 часа при 70 °С.

5.2 Выбор условий проведения реакции гидрирования

Температурная зависимость общей конверсии гексена-1 для образцов серий I-SBA и II-SBA приведена на рисунке 6. Следует ещё раз отметить, что во всех случаях масса активного металла в зоне реакции было строго одинаковой и, если не оговорено иное, составляла $5 \cdot 10^{-4}$ г, или 4,7 мкмоль Pd.

На образцах I-Pd(0,5)-11-SBA и I-Pd(1,1)-18-SBA с привитой ИЖ и минимальными содержаниями металлического Pd (рисунок 6а, кривые 1 и 2) практически 100%-ая конверсия исходного гексена-1 достигалась уже при комнатной температуре. На образцах I-Pd(2,2)-26-SBA и I-Pd(5,5)-41-SBA с более высоким содержанием палладия (рисунок 6а, кривые 3 и 4) полное превращение субстрата происходило при 50-60 °С. Таким образом, различия в активности образцов серии I-SBA проявляются только в области низких температур реакции – от 25 до 40 °С.

Катализаторы серии II-SBA, содержащие физически адсорбированную ИЖ, характеризовались более высокими температурами полной конверсии гексена-1 – от 90 до 140 °С. При этом с увеличением содержания ИЖ в образцах повышалась и температура равных конверсий субстрата (рисунок 6б).

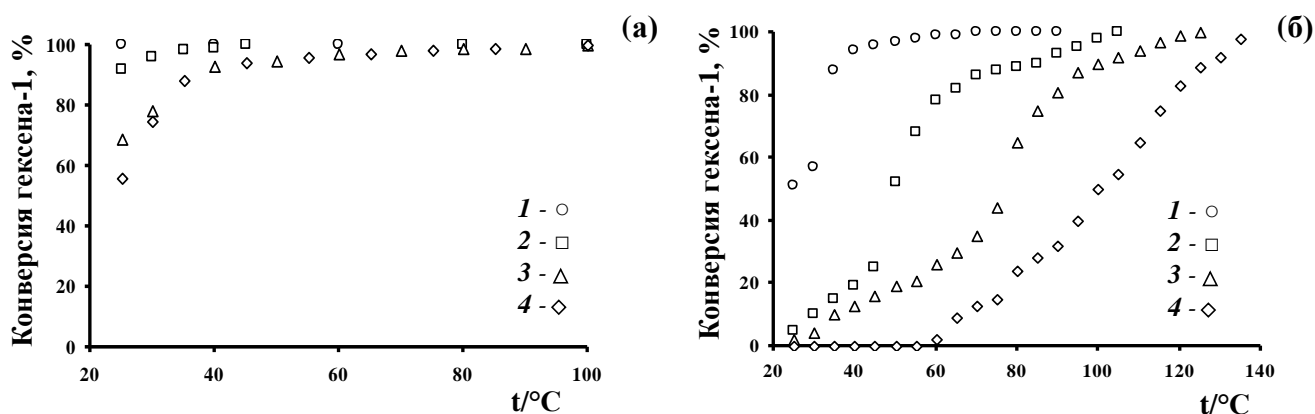


Рисунок 6 – Температурная зависимость конверсии гексена-1 на катализаторах с привитой (а) и физически адсорбированной (б) ИЖ: (а) 1 - I-Pd(0,5)-11-SBA, 2 - I-Pd(1,1)-18-SBA; 3 - I-Pd(2,2)-26-SBA; 4 - I-Pd(5,5)-41-SBA и на (б) - 1 - II-Pd(2,2)-17-SBA; 2 - II-Pd(3,8)-26-SBA; 3 - II-Pd(5,0)-33-SBA; 4 - II-Pd(6,5)-50-SBA. (гексен/H₂=1/1, массовая скорость подачи 2000 ч⁻¹)

Здесь также необходимо отметить наблюдавшиеся различия в составе продуктов превращения гексена-1 на катализаторах с иммобилизованной различным способом ИЖ. Так, из температурных зависимостей выхода продукта гидрирования – гексана (рисунок 7) четко видно, что только в присутствии образца I-Pd(0,5)-11-SBA с минимальным содержанием палладия (рисунок 7а, кривая 1) гексен-1 превращается только в гексан. На всех остальных образцах как с привитой, так и с адсорбированной ИЖ, кроме гексана, всегда имело место образование продуктов миграции положения двойной связи – гексена-2 и гексена-3 (далее по тексту – изогексенов), причем в случае катализаторов серии II-SBA их выход заметно превышал выход гексана (рисунок 7б).

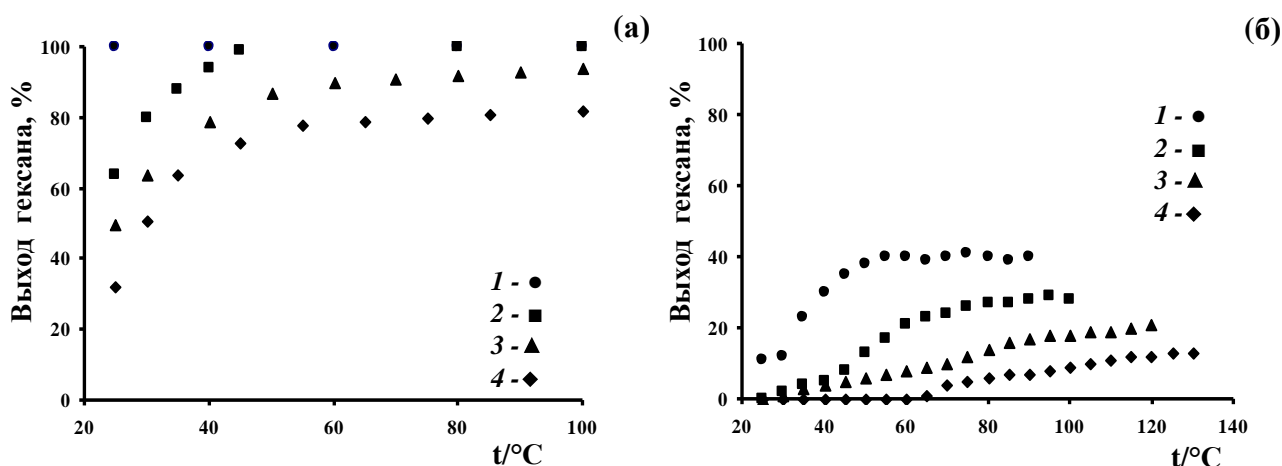


Рисунок 7 – Температурная зависимость выхода гексана на катализаторах с привитой (а) и физически адсорбированной (б) ИЖ: (а) 1 - I-Pd(0,5)-11-SBA; 2 - I-Pd(1,1)-18-SBA; 3 - I-Pd(2,2)-26-SBA; 4 - I-Pd(5,5)-41-SBA и (б) - 1 - II-Pd(2,2)-17-SBA; 2 - II-Pd(3,8)-26-SBA; 3 - II-Pd(5,0)-33-SBA; 4 - II-Pd(6,5)-50-SBA (гексен/ H_2 =1/1 мольн., массовая скорость подачи 2000 ч⁻¹)

Чтобы установить, как изменяется общая конверсия и состав продуктов превращения гексена-1 при варьировании массовой скорости подачи субстрата, были проведены эксперименты на образцах обеих серий I-SBA и II-SBA. Массовую скорость подачи гексена-1, нормированную к массе активного металла ($г/г_{Pd}$), изменяли путем либо уменьшения (для серии I-SBA), либо увеличения (для серии II-SBA) навески катализатора, загружаемой в реактор. На рисунке 8 представлены полученные данные по конверсии и выходу продуктов реакции на катализаторах I-SBA при двух скоростях подачи углеводорода – 2000 и 8000 ч⁻¹.

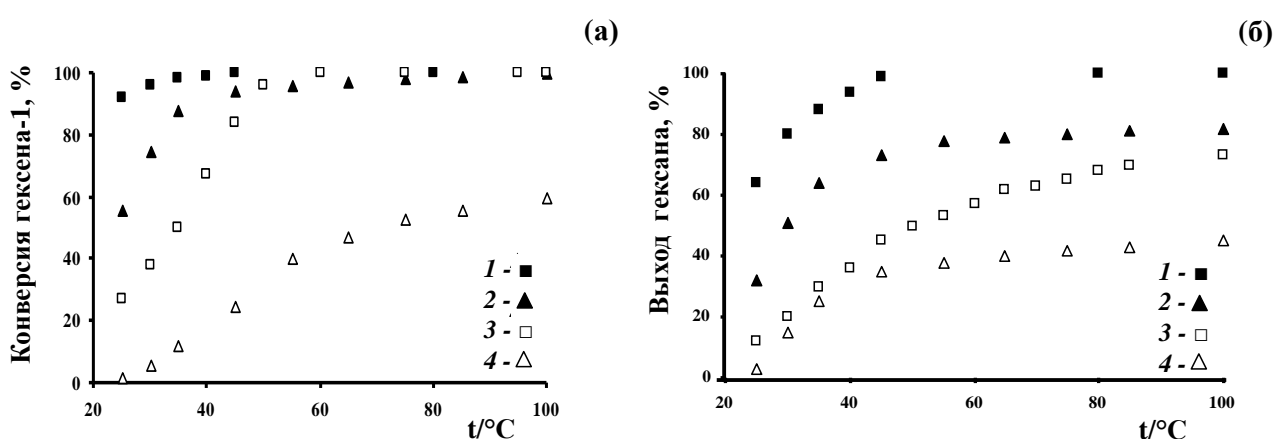


Рисунок 8 – Температурная зависимость конверсии гексена-1 (а) и выхода гексана (б) на катализаторах I-Pd(1,1)-18-SBA: (1 - 2000 ч⁻¹; 3 - 8000 ч⁻¹) и I-Pd(5,5)-41-SBA (2 - 2000 ч⁻¹; 4 - 8000 ч⁻¹)

Вполне ожидаемо, что увеличение скорости подачи сырья приводит к резкому падению его конверсии, в особенности при низких температурах реакции. При этом на

катализаторе I-Pd(1,1)-18-SBA доля гексана в продуктах реакции при 8000 ч⁻¹ оказалась существенно меньше, чем при 2000 ч⁻¹ (рисунок 8 б); аналогичный результат был получен и на образце I-Pd(5,5)-41-SBA (рисунок 8 б, кривые 2 и 4).

Рисунок 9 иллюстрирует температурную зависимость конверсии субстрата и выхода гексана на катализаторах серии II-SBA с адсорбированной ИЖ при изменении скорости подачи гексена-1 от 2000 до 200 ч⁻¹. Такое резкое снижение скорости подачи гексена-1 приводит к смещению кривых зависимости конверсии в область более низких температур (рисунок 9а), при этом отмечается увеличение доли продукта гидрирования (рисунок 9б). Этот результат вполне очевиден, принимая во внимание десятикратное изменение общей “работающей” поверхности активного металла за счет увеличения его массы при сохранении линейной скорости подачи субстрата.

Таким образом, варьирование скорости подачи гексена-1 при его гидрировании путем изменения количества загружаемого в реактор катализатора оказывает заметное влияние и на общую конверсию, и на состав получаемых продуктов. Поэтому в дальнейшем при сопоставлении свойств исследуемых катализаторов нами были использованы данные, полученные при фиксированной скорости подачи – 2000 ч⁻¹.

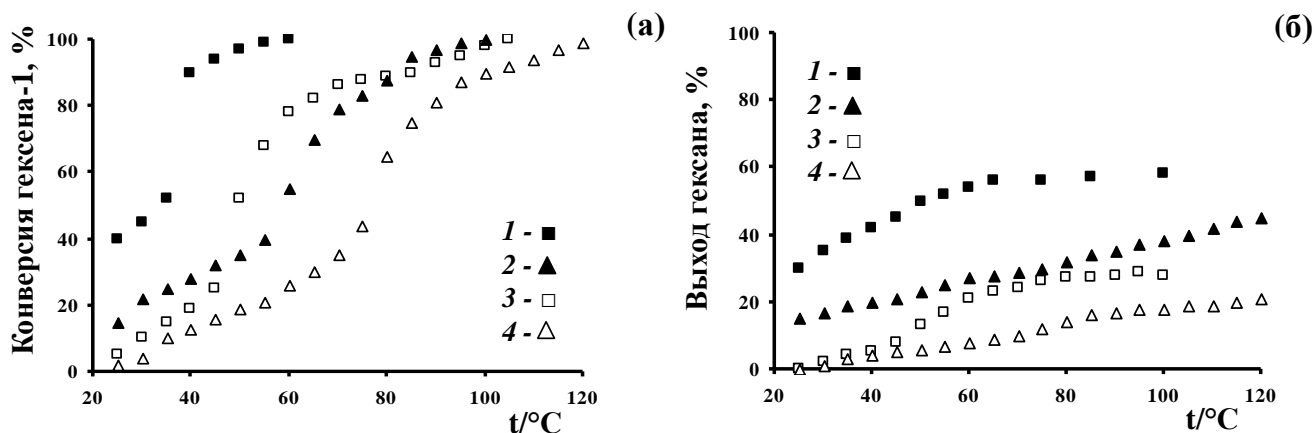


Рисунок 9 – Температурная зависимость конверсии гексена-1 (а) и выхода гексана (б) на катализаторах II-Pd(3,8)-26-SBA (1 - 200 ч⁻¹; 3 - 2000 ч⁻¹) и II-Pd(5,0)-33-SBA (2 - 200 ч⁻¹; 4 - 2000 ч⁻¹)

5.3 Операционная стабильность катализаторов

Для ответа на вопрос, сохраняется ли собственная каталитическая активность палладия при его взаимодействии с реакционной средой, были проведены специальные эксперименты, которые могли бы выявить наличие или отсутствие т.н. “температурного гистерезиса”. С этой целью для образцов серии II-SBA после

достижения на них 100%-ной конверсии субстрата в режиме подъема температуры её начинали снижать до первоначальной, фиксируя изменение конверсии при обратном температурном ходе. Результаты таких экспериментов, представлены на рисунке 10. Видно, что для всех исследованных систем экспериментальные точки, полученные как в режиме подъема температуры, так и её понижения практически совпадают. Отсутствие “температурного гистерезиса” позволяет утверждать о неизменности состояния активного компонента – наноразмерных частиц металлического Pd.

Поскольку аналогичные данные были получены и при исследовании образцов серии I-SBA с ковалентно привитой ИЖ, то отсюда следует, что способ иммобилизации модифицирующей ИЖ на мезопористом носителе SBA-15 не оказывает какого-либо влияния ни на операционную стабильность наноразмерного палладия как активного компонента, ни на его собственную активность в гидрировании, по крайней мере, в изученном интервале условий проведения каталитического эксперимента.

Между тем, из рассмотрения кривых на рисунке 10 видно, что все они имеют характерную точку перегиба при температуре реакции тем более высокой, чем выше содержание ИЖ и Pd в образце серии II-SBA с адсорбированной ИЖ. Совпадение точек перегиба в режиме нагрева и охлаждения образца катализатора также было довольно необычным.

Более того, эта особенность температурного хода кривых не наблюдалась на образцах серии I-SBA, содержащих привитую ИЖ. Объяснить такой необычный эффект можно, если иметь в виду последовательность операций при синтезе катализаторов с ИЖ. Здесь носитель несколько раз пропитывали раствором ИЖ, а после удаления растворителя в слой ионной жидкости вводили соединение Pd, которое затем восстанавливали до металла. Как показали данные ТЭМ, такая синтетическая процедура имела своим результатом накопление наночастиц активного Pd в “каплях” ИЖ (рисунок 5), причем их размер (2-6 нм) не зависел от количества ИЖ в образцах. Вероятно, при увеличении температуры и, как следствие, уменьшении вязкости ИЖ и поверхностного натяжения на границе ИЖ–носитель происходит растекание “капель” ИЖ с содержащимися в них наночастицами металла по поверхности силиката.

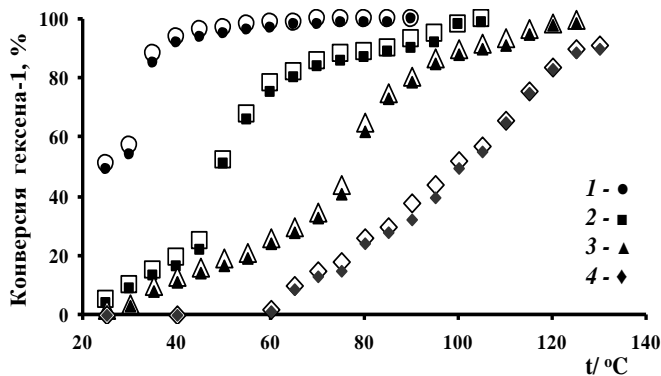


Рисунок 10 – Температурная зависимость конверсии гексена-1 на катализаторах с адсорбированной ИЖ при повышении (незакрашенные значки) и понижении (закрашенные значки) температуры для образцов: 1 - II-Pd(2,2)-17-SBA; 2 - II-Pd(3,8)-26-SBA; 3 - II-Pd(5,0)-33-SBA; 4- II-Pd(6,5)-50-SBA

Эффектом “растекания” могут быть обусловлены и различия в активности образцов серии II-SBA с разным содержанием ИЖ: чем ее больше нанесено на носитель, тем толще слой и тем труднее происходит диффузия субстрата к каталитически активным частицам палладия. Для катализаторов серии I-SBA с ковалентно привитой ИЖ описанный выше эффект не имеет места. Здесь, как показывает метод ТЭМ, наночастицы Pd в катализаторе равномерно распределены в мезопорах носителя, что также характерно и для отработанных катализаторов. В практическом отношении этот результат весьма важен, поскольку одним из недостатков нанесенных катализаторов является быстрое снижение их активности вследствие агломерации металлических частиц, которая возможна даже при низких температурах реакций.

Оценка временной стабильности работы катализаторов на примере образцов серии I-SBA показала, что общая конверсия гексена-1 и состав продуктов остаются практически неизменными на протяжении 6 ч эксперимента.

5.4 Активность катализаторов с привитой и с адсорбированной ИЖ

По Борескову, атомная каталитическая активность (АКА) определяется как число молекул субстрата, которые превращается на одном активном центре катализатора в единицу времени. Для нанесенных металлических катализаторов задача непосредственного определения концентрации активных центров на поверхности

В образовавшемся на ней ультратонком слое диффузионный путь для молекул реагентов намного меньше, чем в “каплях”, о чем свидетельствует появление на кривых “конверсия-температура” точек перегиба как при прямом, так и при обратном температурном ходе. Совпадение точек перегиба на кривых в циклах нагрев-охлаждение связано с возвращением каталитической системы в исходное состояние, т.е. “капель” ИЖ с части-

может осложняться полидисперсностью частиц активного металла. В связи с этим и в предположении, что доля каталитически активных атомов Pd на поверхности его частиц разного размера примерно одинакова, был использован следующий подход к количественной оценке величин АКА. Зная средний размер металлических частиц (d_{cp}), их дисперсность (D) и учитывая, что в различных навесках исследуемых катализаторов общее число атомов палладия (N_a) составляло 4,7 мкмоль, можно приближенно оценить их содержание на поверхности (N_s) (таблица 6).

Таблица 6 – Средний диаметр, дисперсность частиц и количество поверхностных атомов палладия в катализаторах с привитой и нанесенной ИЖ

| Образец | d_{cp} , нм ⁽¹⁾ | D , % ⁽²⁾ | N_s , мкмоль | Образец | d_{cp} , нм ⁽¹⁾ | D , % ⁽²⁾ | N_s , мкмоль |
|------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------|
| I-Pd(0,5)-11-SBA | 2,3 | 54 | 2,5 | II-Pd(2,2)-17-SBA | 2,7 | 50 | 2,35 |
| I-Pd(1,1)-18-SBA | 4,8 | 28 | 1,3 | II-Pd(3,8)-26-SBA | 2,7 | 50 | 2,35 |
| I-Pd(2,2)-26-SBA | 5,7 | 24 | 1,1 | II-Pd(5,0)-33-SBA | 2,6 | 52 | 2,4 |
| I-Pd(5,5)-41-SBA | 6,5 | 22 | 1,0 | II-Pd(6,5)-50-SBA | 2,8 | 48 | 2,25 |

⁽¹⁾ рассчитано по гистограммам, ⁽²⁾ оценено с учетом литературных данных.

Эффективную величину АКА рассчитывали, нормируя скорость превращения гексена-1 при 35 °С на исследуемом образце катализатора к величине N_s . Результаты такого расчета приведены в виде гистограмм на рисунке 11, что позволяет наглядно видеть различия между катализаторами обеих серий.

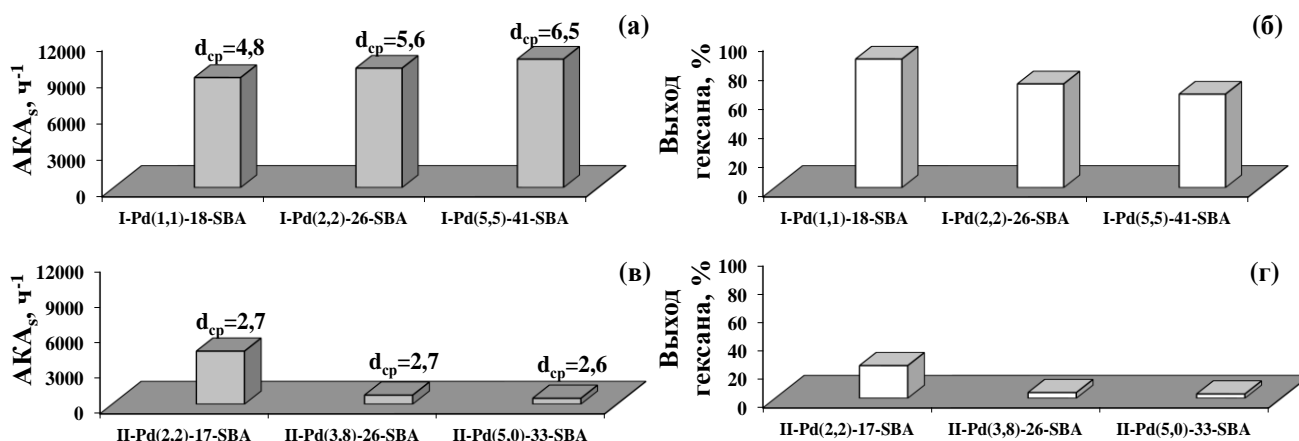


Рисунок 11 – Эффективные величины АКА (а, в) и выходы гексена (б, г) для катализаторов с привитыми (а, б) и нанесенными (в, г) ИЖ

Для катализаторов серии I-SBA при увеличении содержания ИЖ и Pd размер частиц металла возрастает, при этом довольно заметно увеличивается значение АКА (рисунок 11а) и снижается выход гексана (рисунок 11б). Такой результат указывает на изменение селективности превращения гексена-1: с ростом среднего размера частиц

активного металла возрастает вклад параллельного процесса изомеризации исходного субстрата с образованием смеси изогексенов, что подтверждают результаты ГЖХ-анализа продуктов превращения.

Для катализаторов серии II-SBA с адсорбированной ИЖ, напротив, наблюдается резкое падение АКА с увеличением содержания ИЖ и Pd в образцах с близким средним размером его частиц (рисунок 11в, г). Поскольку в этих образцах практически весь активный металл локализован в достаточно крупных “каплях” адсорбированной ИЖ определяющим фактором здесь могут быть диффузионные ограничения при гидрировании и при изомеризации исходного гексена-1.

5.5 Гидрирование гексена-1 на модифицированных и немодифицированных образцах

Для корректного сравнения были выбраны катализаторы с близким содержанием Pd: образец Pd(5,0)-SBA, не содержащий ИЖ, и образцы I-Pd(5,5)-41-SBA, II-Pd(5,0)-33-SBA, модифицированные ИЖ.

На рисунке 12 представлены гистограммы, из которых видно, что образец сравнения проявляет высокую активность в реакции гидрирования. Так, уже при 35 °С общая конверсия гексена-1 на нем составляет 85%, что близко к конверсии, полученной на образце с привитой ИЖ (рисунок 12а). В тоже время эти катализаторы различаются по составу продуктов. При повышении температуры до 100 °С выход гексана на катализаторе сравнения не превышает 66 %.

Пониженная активность этого образца в гидрировании по сравнению с образцом I-Pd(5,5)-41-SBA, вероятно,

является следствием широкого распределения частиц Pd по размерам и присутствием низкодисперсных агрегированных частиц. В то же время, по сравнению с образцом II-Pd(5,0)-33-SBA катализатор Pd(5,0)-SBA показывает более высокую конверсию,

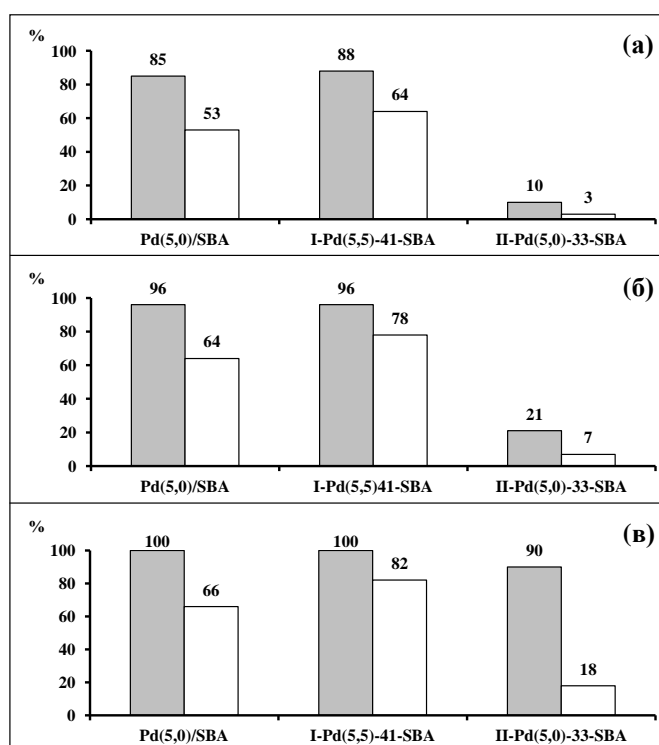


Рисунок 12 – Конверсия гексена-1 и выход гексана на Pd-содержащих катализаторах при (а) – 35 °С, (б) – 55 °С, (в) – 100 °С, где ■ – общая конверсия гексена-1, а □ – выход гексана, %

поскольку в первом из них высокая концентрация ИЖ (33 мас.%) при повышенной температуре реакции способствует появлению диффузионных осложнений.

Основные результаты и выводы

1. Проведено систематическое исследование физико-химических свойств мезопористых молекулярных сит МСМ-41 и SBA-15, модифицированных имидазольными ионными жидкостями путем как их ковалентного связывания с поверхностью, так и физической адсорбции.
2. Установлено, что размер пор силикатного носителя является ключевым фактором при модифицировании поверхности ионными жидкостями, при этом количество модификатора определяет степень изменения текстурных характеристик носителя.
3. Показано, что модифицирование мезопористого силиката SBA-15 имидазольной ионной жидкостью методом ковалентного связывания приводит к изменению морфологии исходного носителя; причем глубина этих изменений зависит от количества введенной ионной жидкости.
4. Впервые обнаружено, что не только размер наночастиц металла, образованных в слое ионной жидкости на носителе SBA-15, существенным образом зависит от способа её иммобилизации, но также и их распределение в объеме катализатора.
5. Установлено, что при гидрировании гексена-1 на нанесенных Pd-содержащих катализаторах их активность и селективность зависит от способа модифицирования носителя SBA-15 имидазольной ионной жидкостью – ковалентным связыванием или физической адсорбцией.
6. Для Pd-содержащих катализаторов гидрирования гексена-1, полученных на основе ковалентно связанной ионной жидкости, обнаруживается изменение как атомной активности палладия, так и селективности при изменении размера наночастиц нанесенного металла.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

- 1) Онищенко М.И., Романовский Б.В., Тябликов И.А., Князева Е.Е., Чернышев В.В., Яценко А.В. Модифицирование мезопористых силикатов МСМ-41 и SBA-15 имидазольной ионной жидкостью // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 1. – С. 93-98.
- 2) Романовский Б.В., Онищенко М.И., Тябликов И.А., Князева Е.Е., Яценко А.В. Каталитические свойства Pd-содержащих систем на основе модифицированного

имидазольной ионной жидкостью молекулярного сита SBA-15 // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54. – № 3. – С. 368-372.

3) Онищенко М.И., Тябликов И.А. Свойства мезопористых силикатов MCM-41 и SBA-15, модифицированных ионными жидкостями // Материалы XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», секция «Химия». – Россия, г. Москва. – 11-15 апреля 2011 г. – С.189.

4) Онищенко М.И., Яценко А.В., Князева Е.Е., Романовский Б.В. Свойства мезопористых силикатов MCM-41 и SBA-15, функционализированных ионными жидкостями // Сборник тезисов докладов 6-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». – Россия, г. Звенигород. – 14-16 июня 2011 г. – С. 91-92.

5) Онищенко М.И., Тябликов И.А. Носители катализаторов на основе мезопористых молекулярных сит MCM-41 и SBA-15, модифицированных ионными жидкостями // Тезисы докладов X конференции молодых ученых по нефтехимии. – Россия, г. Звенигород. – 13-16 сентября 2011 г. – С. 131-132.

6) Онищенко М.И., Тябликов И.А. Свойства Pd-содержащих катализаторов на основе мезопористого молекулярного сита SBA-15, модифицированного имидазольной ионной жидкостью // Материалы XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012», секция «Химия». – Россия, г. Москва. – 9-13 апреля 2012 г. – С. 198.

7) Онищенко М.И., Тябликов И.А., Яценко А.В., Романовский Б.В. Каталитические свойства Pd-содержащих систем на основе мезопористого молекулярного сита SBA-15, модифицированного имидазольной ионной жидкостью // Тезисы докладов IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». – Россия, г. Звенигород. – 18-21 сентября 2012 г. – С.151-152.

8) Онищенко М.И., Тябликов И.А. Pd-содержащие катализаторы на основе мезопористого молекулярного сита SBA-15, модифицированного ионной жидкостью // Тезисы XXX Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – Россия, Московская обл., панс. «Бережки». – 19-22 ноября 2012 г. – С. 67.

9) Onishchenko M.I., Tyablikov I.A., Yatsenko A.V., Knyazeva E.E., Romanovsky B.V. Properties of MCM-41 and SBA-15 mesoporous silicas modified by ionic liquid // Proceedings of the 17th International Zeolite Conference. – Russia, Moscow. 7-12 July 2013. – P. 180.

Автор выражает свою искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Романовскому Б.В. за постоянный интерес к работе, внимание и помощь в обсуждении результатов, д.х.н. Яценко А.В. за помощь в модифицировании носителей, д.х.н. проф. Ильину В.Г. за съемку спектров МУРРИ и к.х.н. Маерле А.А. за получение микрофотографий ПЭМ, а также всему коллективу лаборатории кинетики и катализа Химического факультета МГУ за поддержку при работе над диссертацией.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (грант № 11-03-00673а) и Программы поддержки ведущих научных школ РФ (грант №НШ-6512.2010.3).