

## ПАЛЛАДИЙ–УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Ю.А. Тарасенко<sup>1</sup>, И.П. Герасимюк<sup>2</sup>, А.А. Каленюк<sup>1</sup>, В.Ф. Лапко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

<sup>2</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина

*Проведено исследование процессов синтеза различных палладийсодержащих катализаторов на активных углях и ионообменных смолах. Показана принципиальная возможность методом восстановительной сорбции получать металлические или металлокомплексные каталитические системы на поверхности активированных и окисленных АУ. Изучены особенности кинетики жидкофазного гидрирования бутадиен-нитрильного каучука и фенилацетилена на синтезированных катализаторах: автокаталитические процессы, связанные с изменением химического состояния активной фазы палладия в ходе гидрирования, а также различие структурно-сорбционных характеристик выбранных носителей.*

### Введение

Нанесенные катализаторы (Кт) из благородных металлов (БМ) издавна привлекают внимание исследователей, особенно в аспекте создания перспективных модификаций носителей и новых методов нанесения активных компонентов на твердую основу [1–4]. Отдельное направление в разработке нанесенных каталитических систем представляет гетерогенизация гомогенных металлокомплексных и кластерных катализаторов [5–7]. Нанесенные системы, как правило, сочетают достоинства гомогенных (высокая активность и селективность) и преимущества гетерогенных (легкость отделения от продуктов реакции и возможность регенерации) катализаторов. Поэтому за последние годы особенно возрос интерес к поиску новых методов синтеза Кт и носителей (в том числе и углеродных), позволяющих создавать каталитические системы с уникальными свойствами [8–10].

Нами разработан новый метод нанесения благородных металлов из растворов на активных углях (АУ) – восстановительная сорбция (ВС) [10]. Сущность его заключается в использовании способности АУ восстанавливать ионы благородных металлов в ходе в процессе их сорбции из растворов вплоть до образования металлической фазы и фиксировать на развитой поверхности носителя [11]. Подбирая условия ведения процесса ВС, можно формировать нанесенные на АУ металлические, либо металлокомплексные каталитические системы. Особенностью метода ВС является также возможность использования в качестве сорбентов и носителей Кт синтетических АУ сферической грануляции, которые обладают повышенными по сравнению с техническими углями электрохимическими и электрофизическими характеристиками, изменяемыми в широких пределах пористостью и химией поверхности, а также высокими прочностными свойствами [12].

Цель настоящей работы – получение нанесенных на активные угли (АУ) различных палладийсодержащих катализаторов и выявление влияния их физико-химических свойств на активность в реакциях жидкофазного гидрирования.

Выбор в качестве модельных реакций процессов жидкофазного гидрирования олигомеров бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) и фенилацетилена (ФА) был обусловлен тем, что среди реакций жидкофазного гидрирования активными могут быть

либо металлические, либо металлокомплексные катализаторы из элементов VIII группы (преимущественно платиновых металлов). При этом достоверно известно, что при гидрировании БНК каталитически активной является металлокомплексная форма палладия, тогда как для гидрирования ФА – металлическая [3, 13].

Гидрирование БНК является важной стадией получения резинотехнических изделий, которые устойчивы в агрессивных средах и при воздействии экстремальных температур. Этот процесс обычно осуществляют водородом в средах органических растворителей с применением гомогенных или гетерогенных катализаторов [3]. Известно, что "узким местом" при получении и применении этих материалов является стадия селективного гидрирования двойных связей в олигомерах БНК. Процесс гидрирования ФА был использован потому, что, благодаря значительной "емкости" этого вещества по водороду, оказывается возможным создание автономных каталитических систем, работающих при обычных температурах [14], для связывания водорода в замкнутых помещениях и герметичных объемах с возможным неконтролируемым его накоплением.

### **Материалы и методы**

В работе в качестве носителей Кт использовали синтетические АУ сферической грануляции, получаемые путем карбонизации винилпиридиновых смол с последующим активированием карбонизатов (СКН), а также их окисленные модификации (СКН<sub>0</sub>), получаемые жидкофазным окислением исходных АУ. Для сравнения применяли ионообменную смолу АНКБ – 35, которая относится к классу хелатообразующих ионообменников. Использовали также Pd-порошки. Для приготовления активированных образцов (АУ) исходные угли прокаливали в токе аргона и охлаждали при комнатной температуре в инертной среде. Для приготовления окисленных образцов исходные АУ кипятили в разбавленной азотной кислоте.

Пористую структуру носителей исследовали методом адсорбции азота. Удельную поверхность образцов оценивали по методу БЭТ. Определение параметров мезо- и макропор носителей проводили методом ртутной порометрии на приборе "Pore Sizer-9700" фирмы "Micromeritics". Измерение потенциалов поверхности АУ проводили в ячейке с суспендированным электродом [15]. Использовали кислые и щелочные растворы фоновых электролитов (KCl, KNO<sub>3</sub>). Потенциалы пересчитывали относительно стандартного водородного электрода.

Для приготовления палладийсодержащих растворов использовали PdCl<sub>2</sub>, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> квалификации "х.ч", соляную кислоту и водный аммиак.

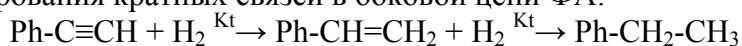
Адсорбционные свойства обоих типов АУ исследовали в солянокислых растворах и в аммиачных средах. Количество поглощенного углем палладия рассчитывали по разности концентраций его в растворах до и после адсорбции. Содержание палладия в растворах определяли атомно-абсорбционным и спектрофотометрическими методами. Адсорбцию палладия (мг/г) рассчитывали по убыли его концентрации в растворе после контакта с углем.

Содержание палладия в сухих образцах всех катализаторов в пересчете на металл составляло от 1 до 10 % масс. В каталитических экспериментах использовали свежеприготовленные образцы.

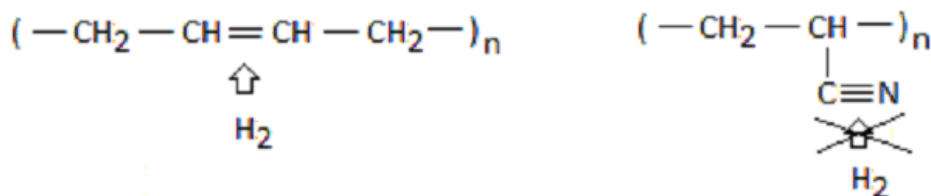
Формирование осадков металлического палладия на поверхности носителей (помимо визуальных наблюдений) фиксировали также методом рентгенофазового анализа (РФА). Химическое состояние палладия, нанесенного на углеродные и полимерные носители, изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе IEE-15 фирмы "Varian" с алюминиевым анодом. Спектры калибровали по 1S-линии углерода (284,3 эВ) активных углей. Погрешность в определении энергии связи (E<sub>св</sub>) составляет ~0.2 эВ. Предварительными опытами было

установлено, что в процессе съемки образцы не меняют своего энергетического состояния. Снимали спектры исходных и отработанных катализаторов.

Активность синтезированных Pd/C-катализаторов изучали на примерах гидрирования кратных связей в боковой цепи ФА:



и двойных связей в олигомерах БНК без "затрагивания" C≡N-группы



в неводных растворителях: БНК – в метилэтилкетоне (МЭК); ФА – в ацетоне и этиловом спирте. Гидрирование проводили водородом в герметичных реакторах с интенсивным перемешиванием. Кинетику процессов изучали газоволюмометрическим методом; степень гидрирования ( $\alpha$ , %) тройных и двойных связей оценивали на анализаторе кратных связей.

Подробное описание режимов процессов приготовления катализаторов и кинетики гидрирования приведены в статьях [16, 17].

**Адсорбционная система «Активный уголь [C] | раствор соли палладия» (●),**

где [C] – активированные или окисленные АУ, а раствор – катионные или анионные формы комплексов палладия в фоновых ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) средах.

#### **Активные угли**

АУ – полимерные органические полупроводники, элементы структуры которых образованы связанными между собой графитоподобными слоями. Они характеризуются узкой запрещенной зоной, малым удельным сопротивлением и высокой электронодонорной способностью [18, 19]. Существенно то, что это материалы с развитой системой пор, высокой удельной поверхностью и регулируемой структурой, что важно для получения сорбционных и каталитических материалов на их основе.

АУ являются полифункциональными материалами и характеризуются выраженной способностью к молекулярной сорбции, поверхностному комплексообразованию и ионному обмену [20], а также проявляют восстановительные свойства.

При обработке АУ различными окислителями образуются окисленные АУ, восстановительная способность которых существенно подавлена [20]. Благодаря наличию поверхностных кислородсодержащих групп кислой природы (карбоксильные, фенольные) они могут функционировать в растворах как химические катионообменники. Если обычные АУ подвергать высокотемпературной обработке, то образуются активированные АУ. Благодаря повышенным электронодонорным свойствам, они способны восстанавливать из растворов кислород и ионы электроположительных металлов [19]. АУ могут проявлять каталитические свойства в различных реакциях электронного или протолитического типов.

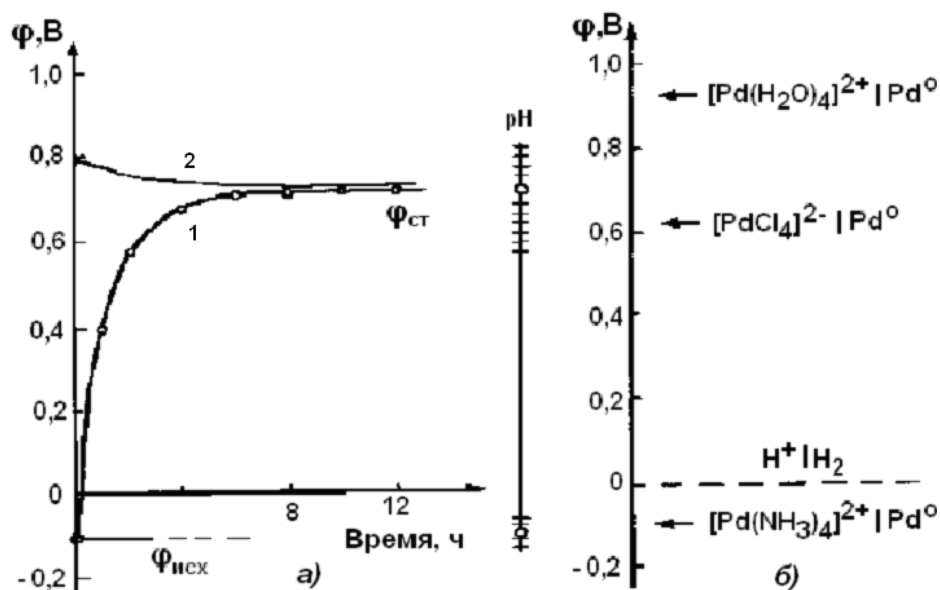
В водных растворах АУ термодинамически нестабильны и могут подвергаться "коррозии" с формированием поверхностных окисленных состояний [C(O)] в виде различных кислородсодержащих функциональных групп [21]. Таким образом, АУ проявляют восстановительные свойства и на их поверхности могут осуществляться электроно- и ионообменные реакции [19, 22].

На рис. 1а представлены данные по кинетике формирования потенциала поверхности гранул активированного (СКН) и окисленного (СКН<sub>0</sub>) АУ в обескислороженном и азрированном фоновом растворе электролита.

При контакте обескислороженного АУ и фоновго раствора на поверхности гранул АУ устанавливается исходный потенциал, так называемый потенциал нулевого заряда (точка  $\varphi_{исх} \sim -100$  мВ). Без доступа кислорода (воздуха) это значение сохраняется долгое время (прямая, параллельная оси абсцисс). Этот процесс регламентируется равновесием реакции процесса коррозии угля в воде:

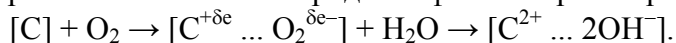


Кривые 1 и 2 на рис. 1а отвечают кинетике формирования потенциала поверхности гранул активированного и окисленного углей, соответственно, в азрированном фоновом растворе.



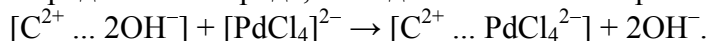
**Рис. 1.** Формирование потенциалов поверхности АУ (СКН, СКН<sub>0</sub>) (а); схема электродных потенциалов в системах "АУ – комплексы палладия" (б).

От момента "открытия" доступа кислорода (воздуха) потенциал поверхности АУ постоянно возрастает от  $\varphi_{исх}$  до значения, которое принято называть стационарным потенциалом ( $\varphi_{ст}$ ) поверхности АУ, что характеризует взаимодействие активированного АУ с кислородом в фоновом растворе по схеме:



Этот процесс предполагает передачу электронов от матрицы АУ на адсорбированную молекулу кислорода. Для активированного АУ СКН при выбранных условиях эксперимента  $\varphi_{ст}$  составляет  $\sim +680$  мВ.

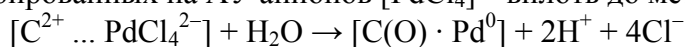
Далее в водной среде на поверхности АУ происходит формирование двойного электрического слоя (ДЭС); при этом поверхность АУ заряжается положительно, а в наружной обкладке ДЭС образуются ионы  $OH^-$ , т.е. при формировании на поверхности АУ кислородного электрода, он ведет себя как электрохимический анионообменник:



При формировании потенциала поверхности окисленного АУ в фоновом растворе картина существенно иная. Здесь вначале происходит снижение потенциала поверхности АУ от исходного ( $\varphi_{исх}^{Oy} \sim +790$  мВ) до стационарного значения ( $\varphi_{ст} \sim +680$  мВ). Из рис. 1а видно, что стационарные потенциалы активированного и окисленного углей в одном и том же фоновом растворе имеют близкие значения. На

рис. 1а (вертикальная прямая и штриховка) представлены также интервалы изменения потенциалов поверхности гранул АУ в зависимости от рН среды.

При определенных условиях возможно также последующее восстановление адсорбированных на АУ анионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  вплоть до металлического состояния:



с образованием палладированной окисленной формы АУ –  $[\text{C}(\text{O}) \cdot \text{Pd}^0]$ ; при этом происходит подкисление раствора и повышение в нем концентрации ионов  $\text{Cl}^-$ .

### **Соединения палладия**

Палладий образует многочисленные соединения с различными степенями окисления [23]. В состоянии Pd(II) он образует умеренно лабильные комплексы с лигандами, содержащими "мягкие" донорные атомы. Известно много комплексов палладия, координированных через атом азота, но мало – через атом кислорода. Существование соединений Pd(0) установлено надежно и охарактеризован ряд их комплексов Pd(0). Палладий легко образует также  $\pi$ -аллильные комплексы. В то же время существование соединений Pd(I) нельзя считать окончательно доказанным, хотя и описано несколько индивидуальных соединений. Вместе с тем состояние Pd(I) проявляются в виде промежуточных комплексов при различных каталитических превращениях [24]. Палладий в растворах может существовать в виде простых и сложных катионов ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) или в виде анионных форм ( $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ).

Палладий относится к благородным металлам, поскольку значение его стандартного электродного потенциала лежит намного положительнее потенциала водородного электрода и поэтому ионы простые катионы палладия могут легко восстанавливаться. Однако в реальных условиях потенциалы комплексов палладия в растворах значительно различаются. На рис. 1б приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (по водородной шкале для некоторых комплексов палладия).

Прежде всего, потенциалы ионов палладия зависят от их концентрации в растворе (уравнение В. Нернста). Кроме того, изменение ионного состава раствора (из простых гидратированных ионов в формы катионных или анионных комплексов) приводит к смещению их потенциалов в отрицательную область. Так, при переходе из катионной формы  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  в хлоридный анионный комплекс  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  потенциал снижается почти на 300 мВ, а переход в форму аммиачного катиона  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  перемещает его потенциал даже в отрицательную область от "водородного нуля". Необходимо также учитывать влияние фоновых концентраций лигандов и кислотности среды, в частности, хлорид-ионов на потенциалы ионов палладия. Так в 1 М HCl палладий находится в виде  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ; уменьшение концентрации  $\text{Cl}^-$ -ионов приводит к частичному гидролизу с образованием аква-, оксо- и гидроксоформ комплексов палладия, которые лабильны и имеют более положительный потенциал восстановления.

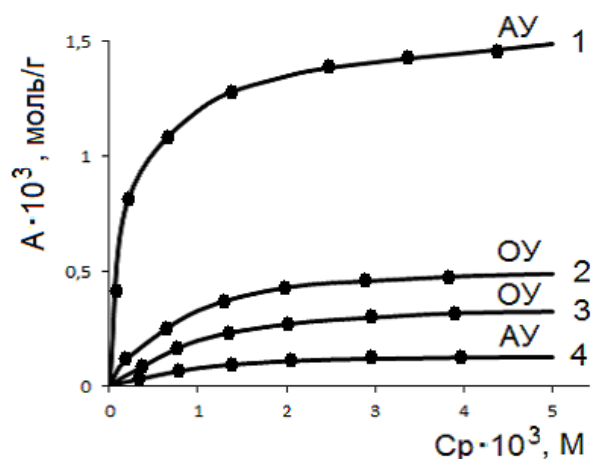
### **Взаимодействия в системе (●)**

Адсорбционные свойства синтетических АУ (СКН и СКН<sub>0</sub>) исследовали в солянокислых растворах, где палладий находится в виде простых гидратированных катионов  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , анионных комплексов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  и в аммиачных средах, содержащих катионные комплексы  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  [25].

На рис. 2 представлены зависимости количества палладия, поглощенного углями СКН и СКС<sub>0</sub>, от его равновесной концентрации в растворе на фоне 0,1 М HCl (кривые 1 и 2) и 10 М NH<sub>4</sub>OH (кривые 3 и 4). Видно, что из солянокислого раствора на активированном АУ осаждается больше палладия, чем на окисленном. В аммиачном

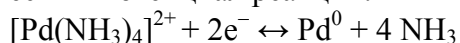
растворе окисленный АУ оказывается более емким (кривая 3), чем активированный (кривая 4).

В отличие от солянокислого, в аммиачном растворе металлический палладий не выделяется. Очевидно, что в аммиачном растворе поглощение палладия на окисленном угле обусловлено катионообменной функцией, а в солянокислом – восстановительными свойствами этого угля (см. рис. 1).



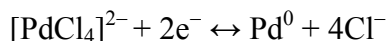
**Рис. 2.** Изотермы сорбции ионов палладия на активированном и окисленном АУ:  
1 и 2 –  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  
3 и 4 –  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

К специфической сорбции катионы аммиаката палладия, по-видимому не способны, поэтому они очень мало поглощаются на активированном АУ, поверхность которого заряжена положительно, а незначительное количество палладия, поглощенного таким углем, следует отнести за счет частичной окисленности поверхности АУ. Восстановление ионов  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  до  $\text{Pd}^0$  ни на активированном, ни на окисленном АУ при этом не происходит, поскольку в условиях эксперимента равновесный потенциал реакции:



лежит в пределах  $(-0,104) - (-0,074)$  В, а потенциал поверхности АУ в аммиачном растворе, как показали измерения (рис. 1б), находится положительнее этих значений (рис. 1, кривые 1 и 2).

В солянокислых растворах ситуация иная. В 0,1 М НСl равновесный потенциал реакции



лежит в пределах 0,625–0,655 В (рис. 1б). Измерения потенциалов АУ в 0,1 М НСl после внесения его в раствор показали, что потенциал АУ постепенно повышается (рис. 1 а, кривая 1), но значительное время остается ниже указанных значений, что и приводит к быстрому (в течение ~1 ч) осаждению основного количества палладия в виде металла  $\text{Pd}^0$ . Потенциал окисленного АУ (рис. 1, кривая 2) после внесения его в 0,1 М НСl понижается до 0,65 В, что свидетельствует о малой вероятности восстановления ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  до металла; это возможно только в области высоких концентраций палладия в растворе. Правда, учитывая химическую и энергетическую неоднородность поверхности окисленного АУ и то, что измеряемое значение потенциала является усредненной величиной, можно считать, что отдельные участки его поверхности функционируют аналогично активированному углю (см. [8]). Тогда возможно выделение  $\text{Pd}^0$ . Однако, как показали результаты РФА, на окисленном АУ  $\text{Pd}^0$  не обнаруживается.

Проведенные исследования позволяют заключить, что поглощение палладия из хлоридных растворов на АУ происходит в результате специфической сорбции

хлоридных комплексов и последующего их восстановления до металлического состояния (рис. 3). Особенности поглощения палладия из хлоридных и аммиачных растворов активными углями определяются относительным положением значений электродных потенциалов АУ систем  $[PdL_4]^n | Pd^0$ , где L –  $Cl^-$ -ионы или молекулы  $NH_3$ .

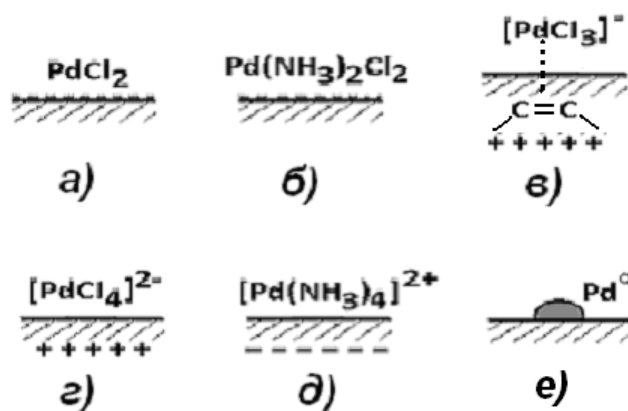


Рис. 3. Состояния адсорбированного палладия на поверхности АУ.

Таким образом, в системе (●) могут быть реализованы различные состояния адсорбированного палладия на поверхности АУ (рис. 3): *а, б* – молекулярная сорбция, *в* – поверхностное комплексообразование, *г, д* – ионный обмен, *е* – восстановительная сорбция.

#### Палладийсодержащие катализаторы

Распределение пор по размерам некоторых образцов используемых носителей катализаторов представлено на рис. 4. Рассчитанные структурно-сорбционные характеристики пористой структуры использованных носителей приведены в табл. 1.

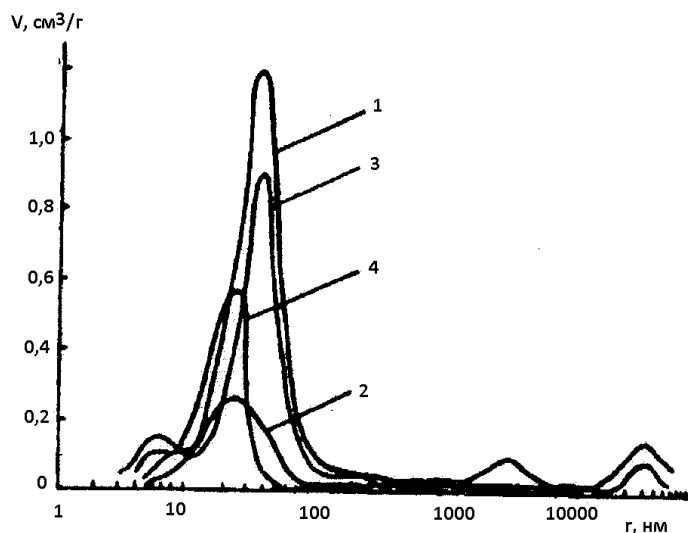


Рис. 4. Распределение пор по размерам в образцах 1 (1), 2 (2), 8 (3), 6 (4) катализаторов гидрирования БНК.

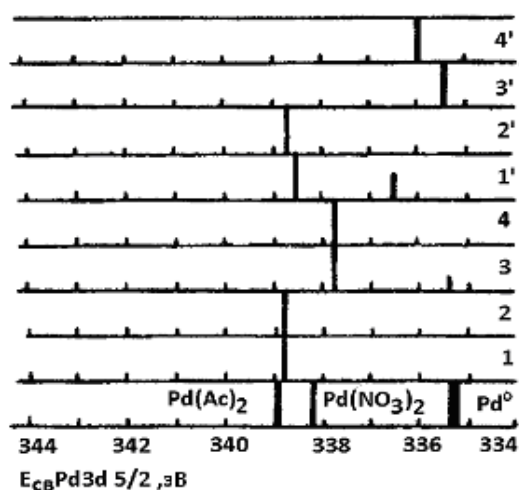
Приведенные в табл. 1 параметры пористой структуры носителей катализаторов гидрирования БНК свидетельствуют, что исследованные образцы заметно отличаются между собой. Носители на основе смолы АНБК-35 характеризуются преимущественно наличием мезопор с эффективными средними радиусами  $r = 25 - 40$   $nm$ . Близость значений объемов сорбционных пор по бензолу ( $V_s$ ) и суммарного объема пор ( $V_{пор}$ ), найденного методом ртутной порометрии, свидетельствуют об отсутствии микропор. Пористая структура носителей на основе синтетических АУ представлена наличием микро-, мезо- и макропор (рис. 4). Установлено, что нанесение соединений палладия в

количестве до 10 % (масс.) не приводит к существенному изменению параметров пористой структуры исходных носителей.

**Таблица 1.** Характеристики пористой структуры носителей катализаторов.

Номер образца	Носитель	$S_{уд}$ (БЭТ), $m^2/g$	$V_s$	$V_{пор}$	$V_{ми}$	$V_{ме}$	$V_{ма}$	$S_{ме}$	$S_{ма}$	$\gamma$ , нм
1	АНКБ-35	54,9	0,72	0,7	-	0,6	0,1	99,8	1	35
2	АНКБ-35	35,8	0,36	0,4	-	0,38	0,02	55,3	0,2	32
3	АНКБ-35	18,8	0,25	0,19	-	0,17	0,02	36,6	0,2	23
4	АНКБ-35	2,4	0,07	0,04	-	0,01	0,03	3,6	0,2	-
5	СКН	980	0,7	1,17	0,46	0,58	0,13	100	-	35
6	СКН <sub>0</sub> -1	520	0,4	0,89	0,4	0,4	0,09	75,8	0,8	35
7	СКН <sub>0</sub> -2	1900	1,5	1,8	1,03	0,45	0,32	230	-	40
8	СКС <sub>0</sub>	635	0,41	0,53	0,19	0,29	0,05	63	0,1	20

Полученные данные по химическому состоянию палладия в нанесенных катализаторах для гидрирования БНК представлены в виде штрих-диаграмм (рис. 5), а для гидрирования ФА – в табл. 2.



**Рис. 5.** Штрих-диаграммы РФЭ-спектров палладия в исходных 1(1), 4(2), 6(3), 5(4) и отработанных 1(1'), 4(2'), 6(3'), 5(4') образцах катализаторов гидрирования БНК.

РФЭ-спектры палладия в нанесенных катализаторах на основе смолы АНКБ-35 и АУ представляют хорошо разрешенные спин-дублеты. Во всех исходных образцах катализаторов, приготовленных на основе смолы АНКБ-35, фиксируется состояние Pd (II) с энергией связи 338,8 эВ. По отношению к линии палладия в исходном соединении  $PdCl_2$  (338,2 эВ) для адсорбированного состояния наблюдается смещение в область высоких энергий связи, которое характерно для ацетата палладия (338,9 эВ). Состояние палладия с энергией 336,5 эВ можно отнести к комплексам Pd (I) или закрепленным кластерам Pd (0). Состояние палладия в низкоактивных образцах катализаторов остается неизменным и отвечает энергии связи 338,8 эВ.

Состоянию палладия, нанесенного на образцы АУ, отвечает линия  $E_{св} Pd 3d 5/2$  337,7 эВ; кроме того, имеется слабая полоса с энергией связи 335,4 эВ для образца катализатора на окисленном угле (СКН<sub>0</sub>). По отношению к линиям палладия в индивидуальных соединениях  $Pd(NO_3)_2$  (338,2 эВ) и  $K_2Pd(NO_3)_4$  (339,2 эВ) для адсорбированных состояний происходит смещение их в область низких энергий, что свидетельствует о взаимодействии иона палладия с углеродной матрицей и



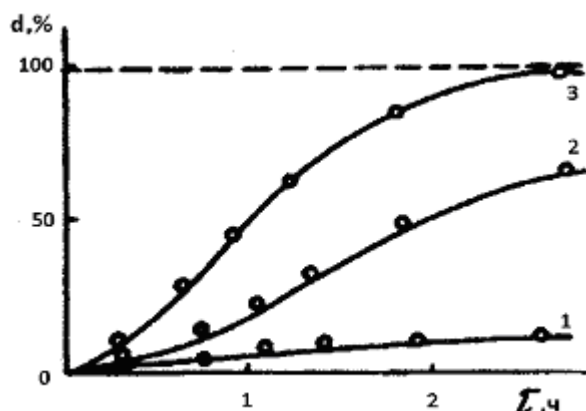
образовании поверхностного комплекса, характеризующегося переносом заряда на палладий.

**Таблица 2.** Влияние условий приготовления Pd/C-катализаторов на химическое состояние палладия и скорость гидрирования ФА.

Носитель	Условия сорбции палладия	Энергия связи Pd 3d(5/2) в образце Кт,эВ	Скорость гидрирования, ФА, мл/мин
СКН <sub>0</sub>	0.1 н НСl	338,4	0
СКН	2 н НСl	337,5-337,9	0.2
СКН-3М	0.1 н НСl	335,7 и 337,0	4.5

### Кинетика гидрирования БНК и ФА

Предварительными опытами было установлено, что исходные носители не проявляют каталитической активности в реакциях гидрирования БНК и ФА. Гидрирование БНК проводили в среде метилэтилкетона МЭК, а ФА – в этаноле и ацетоне. Полученные результаты по кинетике гидрирования БНК представлены на рис. 6., а ФА – табл.2.



**Рис. 6.** Кинетика гидрирования БНК на металлокомплексных палладиевых катализаторах с микро- (1), мезо- и макропористой (2, 3) структурой, d – степень гидрирования БНК, %, τ – время процесса, часы.

Металлокомплексные катализаторы на основе смолы АНКБ-35 и АУ обеспечивают селективное гидрирование двойных связей БНК без затрагивания  $-C\equiv N-$  групп олигомера и карбонильных групп растворителя (МЭК), но не проявляют активности в реакциях гидрирования ФА (табл. 2); т.е., каталитически активной фазой является металлическая форма палладия.

Отмечено, что в процессе гидрирования БНК активность катализаторов снижается за счет частичного восстановления закрепленного на носителях ионной формы палладия. Отработанные (отмытые в МЭК от гидрированного каучука) катализаторы на основе смолы АНКБ-35 приобретают темную окраску и начинают проявлять заметную активность в реакции жидкофазного гидрирования ФА.

РФЭ-спектры палладия в отработанных образцах катализаторов гидрирования на основе смолы АНКБ-35 различаются между собой. Спектры образцов 1 и 2, обладающие каталитической активностью, характеризуются уширением линии палладия Pd 3d 5/2 по сравнению со спектрами исходных образцов, кроме того, появляется низкоэнергетическая компонента с энергией связи 336,5 эВ. Спектры палладия в отработанных образцах катализаторов на основе АУ свидетельствуют об уширении линий и их смещении в низкоэнергетическую область. Так, в образце Pd-катализатора на угле СКН<sub>0</sub>, сдвиг энергии связи основного состояния палладия

составляет 2,4 эВ ( $E_{св}=335,3$  эВ) по отношению к исходному. Следовательно, в отработанных катализаторах состояние палладия близко к металлической форме.

Представленные данные свидетельствуют, что в процессе гидрирования БНК происходит восстановление иммобилизованного на носителях иона палладия с потерей каталитической активности. С другой стороны, известно [6, 7], что многие катализаторы гидрирования БНК предварительно активируют водородом или другим восстановителем для повышения их активности. Сопоставление данных о кинетике гидрирования БНК и химическом состоянии палладия на обоих типах носителей показывает, что высокая каталитическая активность образцов обусловлена появлением состояний, отвечающих образованию металлокомплексов Pd (I) или закрепленных кластеров Pd (0). Именно этим объясняется наблюдаемый ход кинетических кривых гидрирования (рис.6): наличием начального индукционного периода, связанного с частичным восстановлением нанесенного комплекса, и снижением активности на конечных стадиях процесса гидрирования, обусловленным полным восстановлением палладия до металлического состояния.

Отдельно следует отметить влияние пористой структуры на кинетику процессов гидрирования. Анализ табл.1 показывает, что образцы сильно отличаются между собой. Носители на основе смолы АНБК-35 характеризуются наличием мезопор со средним радиусом 25-40 нм. Близость значений объемов сорбционных пор по бензолу и суммарного объема пор свидетельствуют об отсутствии микропор. Снижение объемов мезопор и их поверхности при переходе от 1 к 4 образцу происходит симбатно падению их активности в реакции гидрирования БНК. При этом отмеченная для полимерных носителей тенденция к возрастанию каталитической активности с увеличением объемов пор сохраняется и для углей. Такое влияние стерических факторов на кинетику гидрирования БНК объяснимо, если учесть, что размеры макромолекул БНК соизмеримы с размерами мезопор катализаторов. Таким образом, варьирование пористой структуры носителя позволяет не только влиять на скорость процесса, но и достигать высоких степеней гидрирования БНК (более 95 %).

### **Заключение**

Восстановительная сорбция является простым и удобным методом приготовления нанесенных на АУ катализаторов из благородных металлов, в частности палладия. Отличительной чертой этого метода являются его электрохимическая природа и возможность формирования металлической или металлокомплексной фазы катализаторов непосредственно в процессе сорбции ионов палладия из раствора при обычной температуре.

Химическое состояние палладия в нанесенных катализаторах оказывает решающее влияние на их активность в разных реакциях жидкофазного гидрирования. Практическая ценность получаемых катализаторов во многом определяется еще и пористой структурой носителя: переход от непористых и микропористых носителей к мезо- и макропористым материалам позволяет регулировать кинетические характеристики процессов гидрирования.

### **Литература**

1. Грязнов В.М., Орехова Н.В. Катализ благородными металлами: Динамические особенности. – Москва: Наука, 1989. – 224 с.
2. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. – Москва: Наук. думка, 1969. – 452 с.
3. Стайлз Е.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика.– Москва: Химия, 1991. – 240 с.
4. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 276 с.

5. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. – Москва: Мир, 1989. – 360 с.
6. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. – Киев: Наук. думка, 2002. – 542 с.
7. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. – Москва: Азбука, 2006. – 154 с.
8. Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А. Приготовление катализаторов Pd/C: исследование процессов формирования активных центров на молекулярном уровне // Кинетика и катализ.- 2000. – Т. 41, № 2. – С. 281 – 297.
9. Симонов П.А., Мороз Э.М., Лихолобов В.А. Палладиевые катализаторы на углеродных носителях // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1990.- № 7. – С. 1478 – 1483.
10. Tarasenko Yu.A. Bagreev A.A., Reznik G.V., Strelko V.V. Reductive sorption methods for noble metals extraction from solutions // Papers Int. Conf. “Hydrometallurgy – 94”, Cambridge, England, Chapman and Hall. – 1994. – P. 517 – 527.
11. Тарасенко Ю.А., Каленюк А.А., Клименко В.Е., Куць В.С. Электрохимические процессы в системах "Активный уголь – раствор соединения благородного металла" // Поверхность. – 2009. – Вып 1(16). – С. 87 – 107.
12. Стрелко В.В., Галинская В.И., Давыдов В.И., Медведев С.Л., Тарасенко Ю.А. // А.с. 820160 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 01 В 31/16. Способ получения азотсодержащего углеродного адсорбента. № 2564395/23-26; Заявлено 05.01.78; Дата регистр. 05.12.80.
13. Макквиллин Ф.Дж. Гомогенное гидрирование в органической химии. – Москва: Химия, 1980. – 160с.
14. Тарасенко Ю.А. Трихлеб В.А., Стрелко В.В. Способ получения палладиевых катализаторов гидрирования // А.с. СССР. - № 269023 – Получено 1.02.1988.
15. Копыл С.А., Куць В.С., Тарасенко Ю.А. Кинетическая потенциометрия кислородсодержащих активных углей // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 3-4. – С. 49 – 53.
16. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Стрелко В.В., Гликке О.А. Исследование нанесенных металлокомплексных палладиевых катализаторов гидрирования бутадиев-нитрильных каучуков // Укр. хим. журн. – 1994. – Т. 60, № 8. – С. 559 – 564.
17. Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.П., Лапко В.Ф., Лысенко А.А. Синтез и исследование нанесенных на синтетические активные угли палладиевых катализаторов гидрирования // Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 9-10. – С. 72 – 76.
18. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. – Москва: Наука, 1984. – 253 с.
19. Стражеско Д.Н. Электрофизические свойства активных углей и механизм процессов, проходящих на их поверхности // Адсорбция и адсорбенты. – 1976. – Вып.4. – С. 3-14.
20. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – Киев: Наук. Думка. – 1981. – 200 с.
21. Копыл С.А., Куць В.С., Тарасенко Ю.А., Стрелко В.В. Физико-химические характеристики кислородсодержащего активного угля СКН // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 6. – С.36-40.
22. Духно І.М., Лисенко А.О., Гоба В.Є., Тарасенко Ю.О. Окисно-відновні процеси за участю активного вугілля в комірці з розділеними просторами // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – Вип. 9. – С. 64-70.

23. Ливингтон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. – Москва: Мир, 1978. – 366 с.
24. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Комплексы Pd (I) в координационной химии и катализе // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, № 2. – С. 206-243.
25. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Дударенко В.В. Марданенко В.К., Солодовников Особенности поглощения палладия из растворов активными углями // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, №3. – С. 233 – 238.

### ПАЛАДІЙ–ВУГЛЕЦЕВІ КАТАЛІЗАТОРИ ДЛЯ ПРОЦЕСІВ РІДКОФАЗНОГО ГІДРУВАННЯ

**Ю.О. Тарасенко<sup>1</sup>, І.П. Герасимюк<sup>2</sup>, Г.О. Каленюк<sup>1</sup>, В.Ф. Лапко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: tarasenko@isc.gov.ua

<sup>2</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

*Проведено дослідження процесів синтезу різних паладійвмісних каталізаторів на активному вугіллі та іонообмінних смолах. Показана принципова можливість методом відновної сорбції формувати на поверхні активованих та окиснених АУ металічні або металокомплексні каталітичні системи. Вивчені особливості кінетики рідкофазного гідрування бутадієн-нітрильного каучука та фенілацетилену на каталізаторах, що були синтезовані: автокаталітичні процеси, які пов'язані зі зміненням хімічного стану активної фази палладію при гідруванні, а також відмінності структурно-сорбційних характеристик носіїв, що були досліджені.*

### PALLADIUM-CARBON CATALYST FOR PROCESSES OF LIQUID-PHASE HYDROGENATION

**Yu.A. Tarasenko<sup>1</sup>, I.P. Gerasimiuk<sup>2</sup>, A.A. Kaleniuk<sup>1</sup>, V.F. Lapko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, e-mail: tarasenko@isc.gov.ua

<sup>2</sup> Institute for Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of  
Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine

*Processes of various Pd-containing catalysts forming on the carbon materials and ion-exchange resins have been investigated. Principal possibility of metal or metal-complex catalytic systems preparing by reductive sorption method on the surface of activated and oxidated carbons have showed. Peculiarities of BNR and PhA liquid phase hydrogenation kinetics on the synthesized catalyst: autocatalytic processes due to palladium active phase chemical state change and performance of the carriers with different structural-sorption characteristics have investigated.*