

УДК 547.259.2+546.98:541.128.1

СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЙ-ФОСФОРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ЦЕОЛИТ HZSM-5, В ПРЯМОМ СИНТЕЗЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2024 г. Л. Б. Белых^{a, *}, Н. И. Скрипов^a, Е. А. Миленьякая^a,

Т. А. Корнаухова^a, Т. П. Стеренчук^a, Ю. К. Степанова^a, Ф. К. Шмидт^a

^aФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

*e-mail: belykh@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 10.10.2023 г.

После доработки 16.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Изучены свойства катализаторов Pd/HZSM-5 и Pd-*n*P/HZSM-5 в прямом синтезе и побочных процессах разложения и гидрирования H₂O₂ в мягких условиях в этаноле и водно-этанольной среде в присутствии кислотного ингибитора. Методами ПЭМ ВР, РФА и МС ИСП показано, что в результате модифицирования фосфором образуются рентгеноаморфные высокодисперсные системы, которые представляют структурно неупорядоченные твердые растворы фосфора в палладию. Рассмотрены основные причины промотирующего действия фосфора на выход H₂O₂. Установлено, что наряду с фосфорным и кислотным модификаторами применение цеолитного носителя в H-форме благоприятствует ингибированию побочного процесса разложения H₂O₂.

Ключевые слова: прямой синтез H₂O₂, разложение, гидрирование, палладий, фосфор, РФА, ПЭМ

DOI: 10.31857/S0453881124020067, **EDN:** DWSCFR

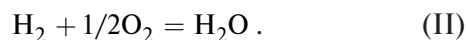
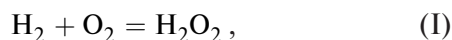
ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода (H₂O₂) относится к ста-
важнейшим неорганическим соединениям [1],
т.к. широко используется в таких крупнотоннаж-
ных производствах как целлюлозно-бумажная,
текстильная, электронная промышленности,
в получении синтетических моющих средств и
оксида пропилена. Это универсальный и эко-
логически чистый “зеленый” окислитель, ведь
побочным продуктом его превращения является
только вода. Из-за развития отраслей, исполь-
зующих H₂O₂, и перехода на бесхлорные техно-
логии ежегодное потребление H₂O₂ возрастает
в среднем на 3–4%: от 1 млн. тонн в 1970 г. до
6 млн. тонн в 2020 г. [2]. Согласно прогнозу Global
Market Insights Inc., к 2026 г. мировой рынок
производства H₂O₂ превысит 6.2 млрд. долларов
в год [3].

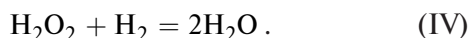
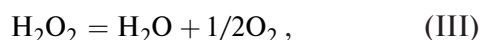
Среди трех основных промышленных ме-
тодов (электролитический – 30 тыс. тонн H₂O₂
в год [4], автоокисление *изо*-пропанола –
~77.9 тыс. тонн H₂O₂ в год (РФ) [5] и метод
Ридла–Пфлейдерера (или антрахиноновый)
[4]), около 98% получаемого в мире H₂O₂ при-
ходится на антрахиноновый процесс [6]. Метод
Ридла–Пфлейдерера удовлетворяет возраста-
ющий мировой спрос на H₂O₂ [7], однако он
рентабелен только для крупнотоннажных про-
изводств [8], и H₂O₂ по-прежнему является до-
вольно дорогостоящим соединением (~500 дол-
ларов США за тонну 50% H₂O₂) [2].

Прямой синтез пероксида водорода из H₂ и
O₂, открытый в 1914 г., до настоящего времени
остается вызовом для научного сообщества [2, 9].
Этот атомселективный процесс рассматривают
в качестве перспективной альтернативы методу
Ридла–Пфлейдерера. Но основной проблемой
прямого синтеза H₂O₂ в присутствии наиболее
активных Pd-катализаторов является их низ-
кая селективность по целевому продукту и вы-
сокая – по воде. С кинетической точки зрения,
образование H₂O₂ ($E_a = 67.0$ кДж/моль) пред-
почтительнее, чем H₂O ($E_a = 133.8$ кДж/моль)
(уравнения (1), (2)) [10].

Сокращения и обозначения: ПЭМ – просвечивающая
электронная микроскопия; ПЭМ ВР – просвечивающая
электронная микроскопия высокого разрешения; РФА –
рентгенофазовый анализ; МС ИСП – масс-спектрометрия
с индуктивно связанной плазмой; ДМФА – *N,N*-диметил-
формамид; TOF – частота оборотов реакции; *D* – дисперс-
ность; *d* – диаметр частиц; *S* – селективность; *X* – конверсия.



Но H_2O_2 термодинамически менее устойчивое соединение, чем вода. В условиях прямого синтеза он самопроизвольно разлагается ($\Delta_r G_{298}^\circ = -116.8$ кДж/моль) и гидрируется ($\Delta_r G_{298}^\circ = -354.0$ кДж/моль) с образованием H_2O (уравнения (III), (IV)) [2]:



Оба побочных процесса дальнейшего превращения H_2O_2 значительно ускоряются Pd.

Повышение селективности процесса путем применения в качестве катализаторов биметаллических сплавов (например, Pd–Au [1, 11], Pd–Pt, Pd–Ru, Pd–Rh и Pd–Ir [12]) и введения модификаторов среды (неорганические кислоты, галогениды) [2, 9] обычно сопровождается значительным падением каталитической активности. Из-за этих проблем сложно достичь в растворе высокой концентрации H_2O_2 . Поэтому разработка катализаторов, обладающих оптимальным соотношением активности и селективности в прямом синтезе H_2O_2 , остается актуальной научной задачей.

С начала XXI в. к новым альтернативным материалам для гидрогенизационного катализа относят металлические системы, модифицированные такими *p*-элементами, как P и S [13–15]. Эти *p*-элементы не только влияют на размер металлического ансамбля, определяют геометрическое расположение атомов металла, но и оказывают более сильное воздействие на электронное состояние активного компонента, чем металлические модификаторы в сплавах. Присутствие электронодефицитных атомов Pd в фосфидах или твердых растворах фосфора в палладии играет важную роль в повышении эффективности Pd-катализаторов. Они замедляют диссоциативную адсорбцию молекулы O_2 , направляющую реакцию в сторону синтеза H_2O [9].

Ранее нами впервые было показано [16, 17], что введение элементного фосфора в состав Pd катализаторов (Pd–*n*P/NaZSM-5) благоприятствует росту активности и селективности в прямом синтезе H_2O_2 в присутствии кислотного ингибитора (HCl). Учитывая дополнительный ингибирующий эффект HCl на разложение H_2O_2 под действием катализаторов Pd–*n*P/NaZSM-5,

мы полагаем, что эту функцию могут выполнять не только протоны вводимого кислотного ингибитора, но и цеолитного носителя ZSM-5 в декаатионированной форме. Исследование влияния H-формы носителя ZSM-5 и причин модифицирующего действия фосфора на свойства катализаторов Pd–*n*P/HZSM-5 в прямом синтезе H_2O_2 и побочных процессах его превращения явилось основной целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Реагенты (ацетилацетон, фосфор), растворители (бензол, *N,N*-диметилформамид (ДМФА), толуол, этанол) предварительно очищали по стандартным методикам [18]. Для обезвоживания и удаления примесей аминов *N,N*-диметилформамид выдерживали над безводным сульфатом меди до образования раствора зеленого цвета и дважды подвергали вакуумной разгонке (8 мм рт. ст.) при температуре не выше 42°C. Хранили в атмосфере аргона в запаянных ампулах. Этанол (95.5%, “Medkhimprom”) вначале перегоняли над сульфаниловой кислотой, затем кипятили и перегоняли над CaO в атмосфере аргона [19]. Все растворители хранили в аргоне в запаянных ампулах.

Белый фосфор непосредственно перед использованием механически очищали от поверхностных продуктов окисления и промывали безводным бензолом. Раствор белого фосфора в бензоле готовили и хранили в инертной атмосфере в сосуде типа “палец”, конструкция которого предусматривает вакуумирование и заполнение аргоном. ЯМР ^{31}P : $d = -522$ м. д. (с).

Pd(асас) $_2$ синтезировали по методике [20] и перекристаллизовывали из ацетона. В качестве носителя применяли цеолит HZSM-5, полученный декаатионированием цеолита NaZSM-5 (удельная поверхность – 340 м 2 /г, общий объем пор – 0.19 см 3 /г, объем микропор – 0.14 см 3 /г, средний диаметр пор – 2.2 нм). Перед получением катализаторов цеолит HZSM-5 предварительно прокаливали в муфеле при 500°C в течение 4 ч.

Для прямого синтеза использовали смесь синтетического воздуха (20.9% O_2 (99.999%) и 79.1% N_2 (99.999%)) и водорода (99.999%).

Примеры проведения экспериментов

Пример 1 (1% Pd/HZSM-5(ДМФА)). В предварительно вакуумированный и заполненный

водородом термостатированный стеклянный сосуд помещали навеску $\text{Pd}(\text{асас})_2$ (0.0289 г, 9.494×10^{-5} моль) и цеолит HZSM-5 (1 г), добавляли растворитель – ДМФА (50 мл) – и перемешивали в течение 60 мин при комнатной температуре. Затем восстанавливали $\text{Pd}(\text{асас})_2$ водородом при 80°C и давлении водорода 2 атм в течение 6 ч. Контроль осуществляли методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10600 \text{ л (моль см)}^{-1}$). За указанный промежуток времени $\text{Pd}(\text{асас})_2$ количественно не восстановился. После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при $60^\circ\text{C}/2$ Торр. Выход составил 0.8986 г. Элементный анализ, мас. %: Pd – 0.20. Условное обозначение: **Pd/HZSM-5(ДМФА)**.

Пример 2 (1% Pd/HZSM-5(толуол)). В предварительно вакуумированный и заполненный водородом термостатированный стеклянный сосуд помещали навеску $\text{Pd}(\text{асас})_2$ (0.0289 г, 9.494×10^{-5} моль) и цеолит HZSM-5 (1 г), добавляли растворитель – толуол (50 мл) – и перемешивали в течение 60 мин при комнатной температуре. Затем восстанавливали $\text{Pd}(\text{асас})_2$ водородом при 80°C и давлении водорода 2 атм в течение 15 мин до количественного превращения $\text{Pd}(\text{асас})_2$. Контроль осуществляли методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения 330 нм. После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при $60^\circ\text{C}/2$ Торр. Выход составил 0.9725 г. Элементный анализ, мас. %: Pd – 0.74. Условное обозначение: **Pd/HZSM-5(толуол)**.

Пример 3 (3% Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА)). Pd–P-катализаторы в среде ДМФА получали восстановлением $\text{Pd}(\text{асас})_2$ (0.0887 г, 2.9134×10^{-4} моль) водородом в среде ДМФА (50 мл) в присутствии белого фосфора (P : Pd = 0.3 или 1.0) и цеолита HZSM-5 (1 г). Процесс вели при 80°C и давлении водорода 2 атм в течение 15 мин до количественного превращения $\text{Pd}(\text{асас})_2$. После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры раствор над осадком оставался темно-коричневого цвета. Отгоняли 2/3 растворителя в вакууме (при $42^\circ\text{C}/2$ Торр) и добавляли 7 мл гексана. Раствор над осадком становился бесцветным. Образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при $60^\circ\text{C}/2$ Торр.

При P : Pd = 0.3 выход составил 0.8712 г. Элементный анализ, мас. %: Pd – 2.78, P – 0.19. Условное обозначение: **Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА)**. Получить катализатор аналогичным образом при P : Pd = 1.0 не удалось из-за агрегативной и седиментационной устойчивости образовавшегося коллоидного раствора.

Пример 4 (3% Pd–0.3P/HZSM-5(толуол)). Pd–P-катализаторы в среде толуола получали восстановлением $\text{Pd}(\text{асас})_2$ (0.0887 г, 2.9134×10^{-4} моль) водородом в среде толуола (50 мл) в присутствии белого фосфора (P : Pd = 0.3 или 1.0) и цеолита HZSM-5 (1 г). Процесс вели при 80°C и давлении водорода 2 атм в течение 20 мин до количественного превращения $\text{Pd}(\text{асас})_2$ и обесцвечивания раствора. После охлаждения реакционной системы в атмосфере аргона суспензию перенесли в трехгорлую колбу. Образец катализатора отделяли декантацией в аргоне, промывали бензолом и высушивали 3 ч при $60^\circ\text{C}/2$ Торр. При P : Pd = 0.3 выход составил 1.0031 г. Элементный анализ, мас. %: Pd – 2.77, P – 0.19. Условное обозначение: **Pd–0.3P/HZSM-5(толуол)**. При P : Pd = 1.0 время восстановления – 50 мин, выход – 0.9385 г. Элементный анализ, мас. %: Pd – 2.83, P – 0.59. Условное обозначение: **Pd–1.0P/HZSM-5(толуол)**.

Пример 5 (прямой синтез H_2O_2). Процесс проводили в термостатируемом трехгорлом стеклянном реакторе полупериодического действия (проточного по газу и закрытого по жидкой фазе) в мягких условиях ($T = 10^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм) при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки C-Mag HS7 (“IKA”, Германия) в среде этанола или в смешанном растворителе: этанол : водный раствор HCl (соотношение 40 мл : 10 мл, 28 мМ), периодически отбирая пробы жидкой и газовой фазы. Смешение газов осуществляли с помощью смесителя СГ-2 (ООО “НЕОСИБ”, Россия). Газовую смесь (H_2 , O_2 , N_2) непрерывно подавали в реактор через шоттовский фильтр (диаметр пор – 40 мкм), опущенный практически до дна сосуда, со скоростью 30 мл/мин. Соотношение газов в газовой смеси (H_2 : O_2 : $\text{N}_2 = 1$: 5.7 : 21.7) и скорость ее подачи задавали и регулировали электронными расходомерами смесителя газов СГ-2. Состав газовой смеси на входе и выходе из реактора контролировали в течение всего эксперимента, регулярно (раз в 15 мин) отбирая пробы газа и анализируя их методом газовой хроматографии на хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000” (“Хроматэк”, Россия), снабженном колонкой

СаА и катарометром, по методу внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали азот. Газ-носитель – аргон. Конверсию водорода (X) рассчитывали по формуле (1):

$$X_{\text{H}_2} = \frac{r_{\text{H}_2(t_0)} - r_{\text{H}_2(t_i)}}{r_{\text{H}_2(t_0)}} \times 100\%, \quad (1)$$

где индексы (t_0) и (t_i) соответствует скорости водорода (r , моль мин⁻¹) на входе в реактор и в выходящем потоке, соответственно.

Расчет интегральной селективности по H_2O_2 (S) в реакторах полупериодического действия обычно проводят по уравнению (2):

$$S_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{r_{\text{H}_2\text{O}_2(t_i)}}{r_{\text{H}_2(\text{превращения})}} \times 100\%. \quad (2)$$

Это справедливо при постоянстве во времени концентрации H_2 в газовых потоках на входе и выходе. Наблюдаемые незначительные изменения в ходе реакции концентрации H_2 в газовых потоках на входе и выходе из реактора учитывали следующим образом. Расчет интегральной интенсивности по H_2O_2 проводили, зная концентрацию H_2O_2 , определенную методом УФ-спектроскопии в момент времени (t), и общее количество прореагировавшего водорода за время t (уравнение (3)).

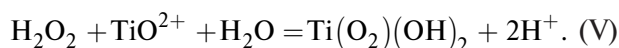
$$S_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2}} \times 100\%, \quad (3)$$

где $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ – количество H_2O_2 , образовавшегося к данному моменту времени, моль, $n(\text{H}_2)$ – количество прореагировавшего H_2 за все время от начала реакции, моль.

Общее количество потребленного водорода рассчитывали исходя из разности скоростей водорода на входе и выходе из реактора и времени. При расчете интегральной селективности по H_2O_2 предполагали, что в период между отборами газовых проб (15 мин) содержание газовой смеси на входе и выходе оставалось практически постоянным (но разным) из-за невысокой скорости процесса.

Отбор жидкой пробы (раствора) осуществляли с помощью длинной иглы (канюля), вставленной в реактор через резиновую прокладку в тefлоновой пробке. Параллельно брали также пробу газовой фазы. Концентрацию H_2O_2 определяли спектрофотометрически. К аликвоте ре-

акционного раствора (0.5–1 мл), предварительно отделенного от катализатора через шприцевый фильтр, добавляли 0.1 мл насыщенного водного раствора TiOSO_4 . Через 1 мин после окрашивания раствора в желтый цвет из-за образования пероксидного комплекса титана определяли концентрацию H_2O_2 методом УФ-спектрофотометрии в кварцевой кювете толщиной 1 см по полосе поглощения 407 нм [21].



Пример 6 (разложение, гидрирование H_2O_2). Побочные процессы прямого синтеза H_2O_2 (разложение или гидрирование H_2O_2) проводили при 10°C в стеклянном термостатируемом сосуде в атмосфере азота (разложение) или водорода (гидрирование), периодически отбирая пробы из раствора для определения концентрации H_2O_2 . Расчет частоты оборотов (TOF) реакции прямого синтеза и побочных процессов (разложение и гидрирование) H_2O_2 осуществляли по формулам (4)–(6):

$$\text{TOF} = \frac{a}{D_{\text{ПЭМ}}}, \quad (4)$$

где a – каталитическая активность в расчете на весь палладий (моль_{субстрата} моль_{Pd}общий⁻¹ мин⁻¹), $D_{\text{ПЭМ}}$ – дисперсность, определенная из данных просвечивающей электронной микроскопии.

$$D_{\text{ПЭМ}} = \frac{6M_{\text{Pd}}}{\rho_{\text{Pd}} d_{\text{ПЭМ}} A_{\text{Pd}} N_{\text{A}}}, \quad (5)$$

где M_{Pd} и A_{Pd} – атомная масса Pd (г/моль) и площадь поверхности атома Pd (м²_{Pd} поверх. атом_{Pd} поверх.⁻¹), соответственно, ρ_{Pd} – плотность палладия, N_{A} – число Авогадро, $d_{\text{ПЭМ}}$ – среднеповерхностный диаметр частиц.

$$d_{\text{ПЭМ}} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2}, \quad (6)$$

где n_i – число частиц с диаметром d_i .

Методы исследования

УФ-спектры реакционных растворов на стадии формирования катализатора снимали на спектрофотометре СФ-2000 (Россия) в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 0.1 см. Контроль за превращением Pd(acac)₂ проводили по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10630$ л см⁻¹ моль⁻¹). УФ-спектры

растворов H_2O_2 регистрировали в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см ($\epsilon_{407} = 750 \text{ л см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$).

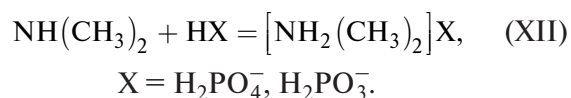
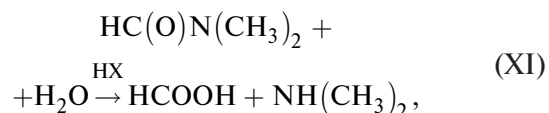
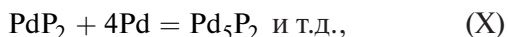
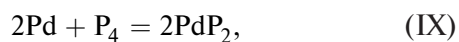
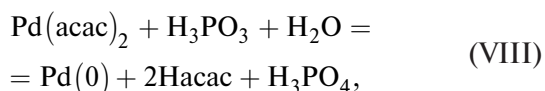
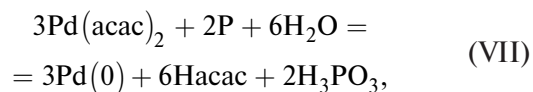
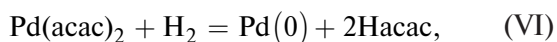
Анализ катализаторов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) выполняли на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (“Finnigan MAT”, Германия) после предварительного разложения образцов азотной кислотой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов катализаторов Pd–nP/HZSM-5 и носителя (HZSM-5) осуществляли на дифрактометре D8 ADVANCE (“Bruker”, Германия), Cu-излучение, 40 кВ, 40 мА, Ni-фильтр.

Размер частиц катализатора определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Теспаи G2 (“FEI”, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Каплю суспензии катализатора в гексане наносили на науглероженную медную сетку (200 меш) и сушили при комнатной температуре в боксе в инертной атмосфере. Изображения записывали с помощью CCD-камеры (“Soft Imaging System”, Германия). Для определения среднего размера обрабатывали участок, содержащий не менее 150–200 частиц. Исключение составлял образец Pd/HZSM-5(ДМФА) из-за малого нанесения и небольшого числа частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [22], что восстановление Pd(acac)₂ водородом в среде ДМФА в присутствии элементного фосфора приводит к формированию коллоидных растворов Pd–P-наночастиц. В качестве стабилизаторов Pd–P-наночастиц выступают аммонийные соли. Они образуются в процессе формирования катализаторов в результате гидролиза ДМФА, ускоряемого минеральными кислотами, и последующего взаимодействия диметиламина с фосфорными кислотами (уравнения (VI)–(XII)) [23]:



Природа растворителя, в котором проводится синтез, влияет не только на скорость процесса, но также на состав и седиментационную устойчивость Pd–P наночастиц. В отличие от ДМФА, в среде апротонных неполярных растворителей (бензол, толуол) в отсутствие стабилизаторов образующиеся Pd–P-наночастицы агрегируют и выпадают в осадок [24]. Учитывая эти данные, для исследования свойств Pd- и Pd–P-катализаторов, наносимых на цеолит HZSM-5, в прямом синтезе H_2O_2 была получена серия образцов при разном соотношении P : Pd в двух апротонных растворителях: ДМФА и толуоле. Результаты тестирования Pd- и Pd–P-катализаторов в прямом синтезе H_2O_2 в среде этанола в мягких условиях ($T = 10^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ атм}$) представлены на рис. 1.

Накопление H_2O_2 под действием немодифицированных фосфором образцов Pd/HZSM-5(ДМФА) и Pd/HZSM-5(толуол) наблюдалось даже в отсутствие кислотного ингибитора (HCl) (рис. 1, кривые 4, 5). Это одно из характерных отличий свойств Pd-катализаторов, нанесенных на декатионированную форму цеолита HZSM-5, от образца Pd/NaZSM-5(ДМФА) [16]. Концентрация H_2O_2 в прямом синтезе под действием катализаторов Pd/NaZSM-5(ДМФА) при загрузке $5 \times 10^{-6} \text{ моль Pd}$ не только в аналогичных условиях, но даже в присутствии кислотного ингибитора, была ниже предела обнаружения пероксидного комплекса титана методом УФ-спектроскопии [16].

Введение небольшого количества фосфора на стадии формирования катализатора вызывает значительный рост концентрации H_2O_2 . На примере трех образцов катализаторов, полученных в толуоле, видно, что с ростом отношения P : Pd от 0 до 0.3 и 1.0 концентрация H_2O_2 в растворе возрастает в 1.6 и 3 раза, соответственно (рис. 1, кривые 1, 3, 4). Активности катализаторов, полученных в ДМФА (Pd/HZSM-5(ДМФА) и Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА)) в прямом синтезе отличаются между собой в 4.5 раза (рис. 1, кривые 2, 5; рис. 2а). Наибольшая концентрация H_2O_2 достигается под действием образца Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) (рис. 1а, кривая 1).

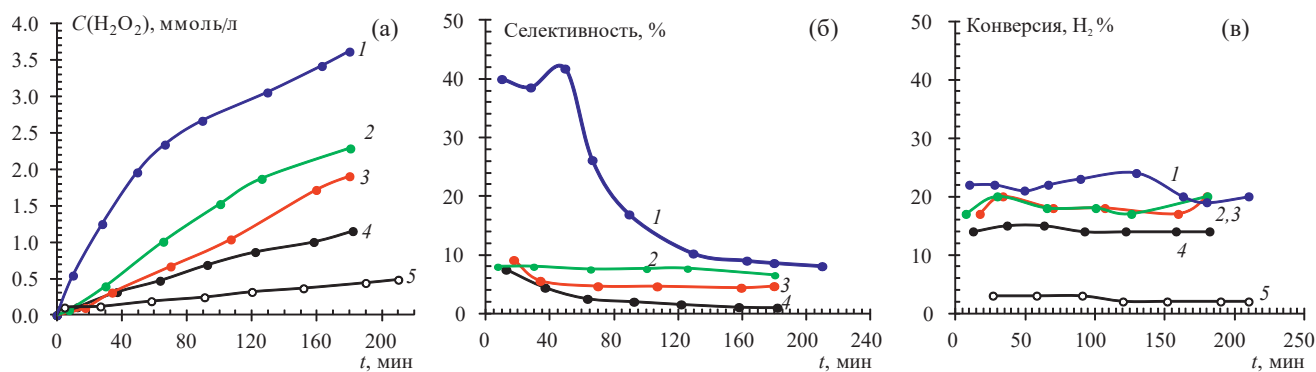


Рис. 1. Кинетические кривые накопления H_2O_2 (а), изменения селективности по H_2O_2 (б) и конверсии H_2 (в) в мягких условиях в присутствии катализаторов Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) (1), Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) (2), Pd–0.3P/HZSM-5(толуол) (3), Pd/HZSM-5(толуол) (4), Pd/HZSM-5(ДМФА) (5). Условия процесса: $\nu(Pd) = 5 \times 10^{-6}$ моль, $T = 10^\circ C$, $P = 1$ атм, растворитель – этанол (50 мл). Селективность в присутствии катализатора Pd/HZSM-5(ДМФА) не рассчитывали из-за низкой конверсии водорода.

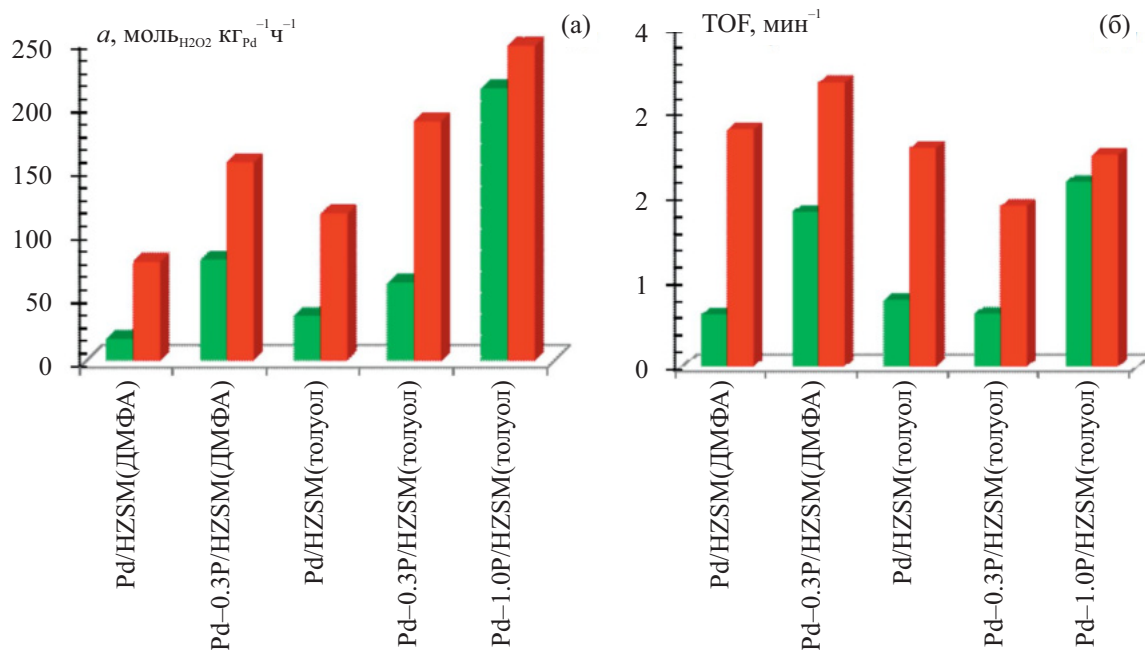


Рис. 2. Активности Pd- и Pd–P-катализаторов (а) и частоты оборотов накопления H_2O_2 (б) в прямом синтезе в мягких условиях в этаноле (зеленый) и в присутствии раствора HCl (красный).

Кинетическая кривая накопления H_2O_2 гиперболически возрастает, не выходя на плато в течение 3 ч. Это указывает на то, что в указанный промежуток времени скорость образования H_2O_2 превышает скорость его гидрирования и разложения. По активности в накоплении H_2O_2 в прямом синтезе в мягких условиях в этаноле в отсутствие кислотного ингибитора рассмотренные катализаторы можно расположить в следующий ряд: Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) > Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) > Pd–0.3P/HZSM-

5(толуол) > Pd/HZSM-5(толуол) > Pd/HZSM-5(ДМФА) (рис. 2а).

Как следует из анализа данных ГЖХ и УФ-спектроскопии, повышение выхода H_2O_2 под действием Pd–P-катализаторов, с одной стороны, вызвано ростом конверсии H_2 в сравнении с немодифицированными фосфором образцами (рис. 1в). Возрастание конверсии H_2 может быть результатом увеличения числа и/или реакционной способности активных центров

Pd, а также доли хемосорбированного водорода при конкурентной адсорбции H_2 и O_2 из-за уменьшения вклада хемосорбции O_2 . Практически неизменная конверсия H_2 в течение 3 ч прямого синтеза указывает на отсутствие дезактивации Pd-катализаторов за данный промежуток времени. С другой стороны, на примере Pd-P-катализаторов, полученных в толуоле, показано, что с ростом отношения P : Pd также повышается селективность (рис. 1б, кривые 1, 3, 4). Наибольшее возрастание селективности по H_2O_2 в начальный период прямого синтеза наблюдается для Pd-1.0P/HZSM-5(толуол), при этом с увеличением концентрации образующегося H_2O_2 селективность падает. Несмотря на значительный промотирующий эффект фосфора на выход H_2O_2 , даже под действием образца Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) его концентрация в растворе этанола невелика из-за течения побочных процессов: окисления водорода до H_2O , гидрирования и разложения H_2O_2 .

Для установления вклада побочных процессов в уменьшение концентрации H_2O_2 образцы катализаторов были протестированы в разложении и гидрировании H_2O_2 . Согласно полученным данным, все рассмотренные Pd- и Pd-P-катализаторы ускоряют дальнейшее превращение H_2O_2 (табл. 1). При этом введение фосфора в состав катализатора значительно ингибирует оба этих процесса. Следует отметить, что в атмосфере водорода протекает и гидрирование, и разложение H_2O . Сравнение двух побочных процессов превращения H_2O_2 (разложение и гидрирование H_2O_2) показывает, что

скорость разложения H_2O_2 невелика, а основной вклад в снижение выхода H_2O_2 вносит его гидрирование. В присутствии Pd-P-катализаторов значения активности в гидрировании и разложении H_2O_2 различаются в 20–85 раз (табл. 1). Среди модифицированных фосфором систем наибольшей активностью в побочных процессах обладает Pd-0.3P/HZSM-5(толуол). Но даже он по этому показателю уступает немодифицированному образцу Pd/HZSM-5(толуол) как в гидрировании, так и в разложении H_2O_2 (табл. 1).

Необходимо обратить внимание также на следующий факт. Нанесение Pd на цеолит ZSM-5 в H-форме благоприятствует снижению скорости разложения H_2O_2 в сравнении с Pd-катализатором, нанесенным на цеолит NaZSM-5 [16] без добавления кислотного ингибитора. Активности образцов 1%Pd/NaZSM-5 ($d_{Pd} = 34$ нм) и 0.5%Pd/NaZSM-5 ($d_{Pd} = 26$ нм) в разложении H_2O_2 в аналогичных условиях достигали 5300 и 13000 моль H_2O_2 кг Pd^{-1} ч $^{-1}$ соответственно [16]. Аналогичный эффект носителя HZSM-5 отмечен и для Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА). Активности катализаторов Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) (47 моль H_2O_2 кг Pd^{-1} ч $^{-1}$) и Pd-0.3P/NaZSM-5(ДМФА) (760 моль H_2O_2 кг Pd^{-1} ч $^{-1}$) в разложении H_2O_2 различались в 16 раз. Это позволяет предположить, что протоны, компенсирующие заряд цеолитного каркаса, в отсутствие неорганических кислот также стабилизируют H_2O_2 , ингибируя его разложение. Вероятно поэтому, при использовании в прямом синтезе немодифицированных катализаторов Pd/NaZSM-5 [16], в отличие от Pd/HZSM-5, концентрация H_2O_2

Таблица 1. Превращение H_2O_2 в инертной атмосфере и в водороде в присутствии Pd- и Pd-P-катализаторов*

№	Катализатор	Среда	Удельная скорость превращения H_2O_2 , моль кг $^{-1}$ ч $^{-1}$ a		TOF, мин $^{-1}$	
			N_2	H_2	N_2	H_2
1	1%Pd/HZSM-5(толуол)	этанол	1140	14812	25	332
2		этанол + HCl ^б	79	3596	2	80
3	Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА)	этанол	47	4039	1	95
4		этанол + HCl ^б	44	2287	1	53
5	Pd-0.3P/HZSM-5(толуол)	этанол	507	11983	5	120
6		этанол + HCl ^б	141	4464	1	45
7	Pd-1.0P/HZSM-5(толуол)	этанол	430	8835	4	90
8		этанол + HCl ^б	88	5406	1	53

*Условия реакции: $T = 10^\circ C$, $v(Pd) = 2 \times 10^{-5}$ моль, $C(H_2O_2) = 0.2$ М, $V(\text{растворителя}) = 50$ мл.

^aУдельная скорость рассчитана через 30 мин от начала реакции.

^б $V(\text{этанол}) : V(\text{HCl}, 28 \text{ мМ}) = 40 \text{ мл} : 10 \text{ мл}$.

в реакционной системе в течение 2 ч была ниже предела обнаружения методом УФ-спектроскопии в отсутствие кислотного ингибитора.

Исходя из общих положений катализа, наблюдаемые отличия в свойствах Pd- и Pd-P-катализаторов в прямом синтезе H_2O_2 в этаноле могут быть связаны с размером и/или реакционной способностью Pd-P-частиц. Известно [25], что в активации молекулы водорода эффективнее металлические ансамбли с более высокой электронной плотностью на Pd. Введение же фосфора в состав Pd-частиц уменьшает электронную плотность на Pd в результате ее переноса от Pd к P [26, 27]. Появление частичного положительного заряда на палладии в Pd-P-частицах должно ослаблять активацию молекулярного водорода и разрыв связи H-H, необходимый для каталитического образования H_2O_2 и H_2O , и снижать хемосорбцию O_2 . Т.к. перенос электронной плотности от Pd к P обычно невелик, то промотирующее действие фосфора на конверсию H_2 , вероятно, связано преимущественно с изменением дисперсности Pd-катализаторов при введении элементного фосфора. Действи-

тельно, по данным ПЭМ в немодифицированных фосфором образцах Pd/HZSM-5(толуол) и Pd/HZSM-5(ДМФА) средние размеры базовых частиц равны 12.3 ± 2.5 и 21.0 ± 3.9 нм (рис. 3). Среднеарифметические диаметры частиц в катализаторах Pd-0.3P/HZSM-5, выделенных из ДМФА или толуола, составляют 13.5 ± 3.5 и 4.8 ± 1.6 нм, соответственно, (рис. 3). С ростом соотношения P : Pd от 0.3 до 1.0 средний размер частиц образца Pd-1.0P/H-ZSM-5(толуол) изменяется незначительно (5.5 ± 1.2 нм).

В катализаторе Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) высококонтрастные палладийсодержащие частицы расположены на внешней поверхности цеолита и агрегированы в цепочки. В Pd-P-образцах (P : Pd = 0.3; 1), выделенных из толуола, они распределены на внешней поверхности цеолита более равномерно (рис. 3). Обращает внимание тот факт, что средние размеры частиц в катализаторах Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) и Pd/HZSM-5(толуол) близки. Поэтому при рассмотрении причин модифицирующего действия фосфора в дальнейшем в качестве образца сравнения использовали Pd/HZSM-5(толуол).

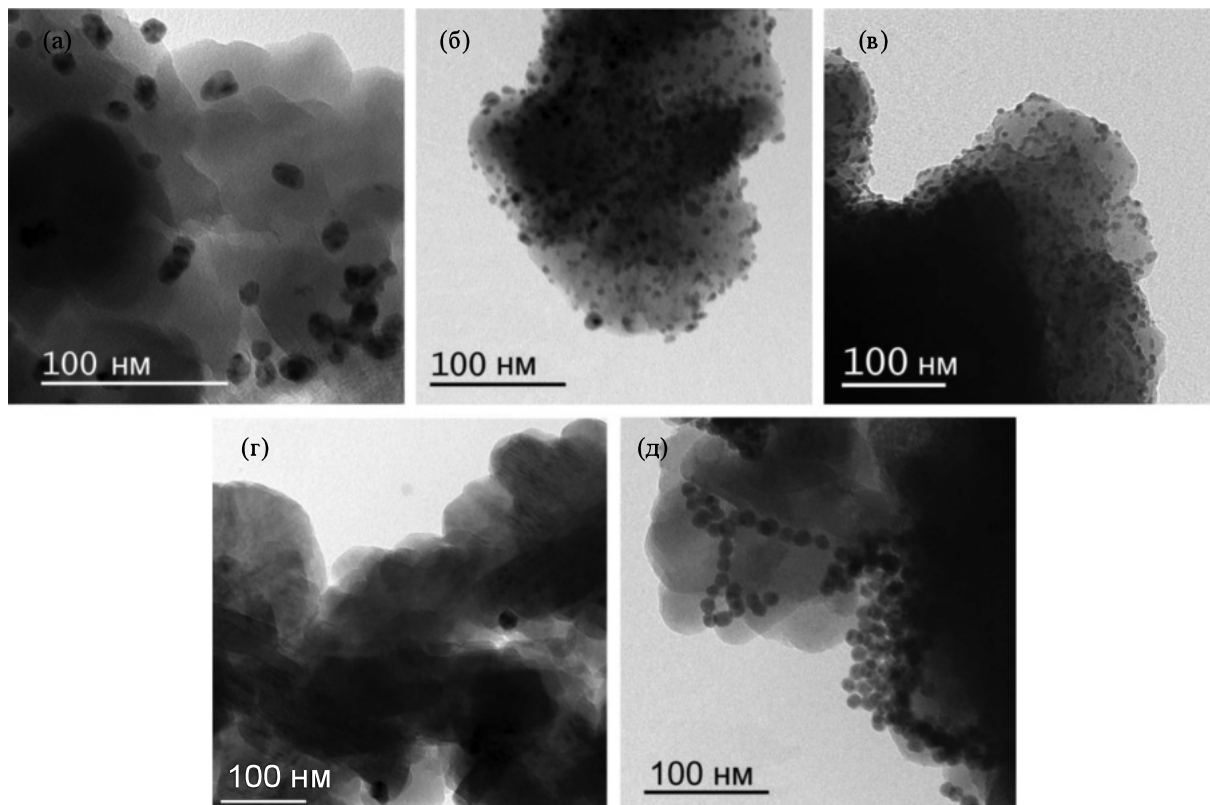


Рис. 3. ПЭМ-снимки катализаторов Pd/HZSM-5(толуол) (а), Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) (б), Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) (в), Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) (г) и Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) (д).

Как следует из анализа ПЭМ-снимков, влияние на дисперсность катализаторов оказывает не только введение фосфора, но и природа растворителя (табл. 2). Более высокодисперсные системы образуются в толуоле. Этот вывод справедлив как для немодифицированных (табл. 2, строки 1, 2), так и модифицированных фосфором палладиевых образцов при одинаковом отношении $P : Pd = 0.3$ (табл. 2, строки 3, 4). Таким образом, одной из причин промотирующего действия фосфора на конверсию H_2 в прямом синтезе является увеличение доли поверхностных атомов Pd для катализаторов, полученных в одном растворителе.

Однако дисперсность – не единственный фактор, повышающий выход H_2O_2 . Во-первых, на это указывают близкие значения дисперсности образцов Pd/HZSM-5(толуол) и Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА), но разные концентрации H_2O_2 . Во-вторых, как отмечалось выше, наряду с конверсией H_2 изменяется селективность прямого синтеза под действием Pd-P-катализаторов. В-третьих, с ростом отношения $P : Pd$ от 0.3 до 1 средний размер частиц образца Pd-nP/HZSM-5(толуол) практически не изменился, а выход H_2O_2 увеличился в ~2 раза. Кроме того, по дисперсности катализатор Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) в два раза превышает Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА), тогда как по конверсии H_2 они соизмеримы.

Близкая конверсия H_2 в присутствии Pd-P-образцов, отличающихся дисперсностью, может быть результатом течения реакции прямого синтеза в диффузионной области в сложной трехфазной системе или меньшей реакционной способности катализатора Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) по отношению к молекулярному водороду. Уменьшение загрузки Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) в 2 раза не повлияло на активность в прямом

синтезе, т.е. реакция протекает в кинетической области. Поэтому близость конверсии H_2 для Pd-P-катализаторов с различной дисперсностью указывает на различную реакционную способность их активных центров и/или природу и концентрацию поверхностных частиц-стабилизаторов.

Для устранения влияния дисперсности катализаторов на их свойства в прямом синтезе были рассчитаны частоты оборотов реакции (TOF). Оказалось, что TOF накопления H_2O_2 под действием рассматриваемых образцов имеет разные значения. По уменьшению TOF катализаторы можно расположить в ряд: Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) > Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) > Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) \approx Pd/HZSM-5(толуол) \approx Pd/HZSM-5(ДМФА) (рис. 2).

На первый взгляд, различие частоты оборотов в накоплении H_2O_2 говорит о размерной чувствительности реакции прямого синтеза или одной или нескольких побочных реакций. Согласно литературным данным [28–31], все три побочных процесса относятся к размерно-чувствительным. Разложение H_2O_2 наиболее интенсивно протекает на координационно ненасыщенных реберных атомах палладия, доля которых возрастает с повышением дисперсности [28–30] и шероховатости поверхности [16]. С уменьшением размера частиц Pd растет также вклад реакции окисления водорода до H_2O . Об этом свидетельствует увеличение энергии активации реакции по мере возрастания размеров кристаллитов Pd [31]. Одиночные атомы Pd не способны активировать H_2 , т.е. они неактивны в прямом синтезе H_2O_2 [32]. Согласно [33], гидрирование H_2O_2 , предположительно, происходит на гранях Pd(111). Т.е. для разложения H_2O_2 должен наблюдаться положительный, а для гидрирования H_2O_2 – отрицательный размерный

Таблица 2. Характеристика Pd- и Pd-P-катализаторов

№	Катализатор	Содержание Pd и P, мас. %		d_a , нм ^а (ПЭМ)	d_s , нм ^б (ПЭМ)	D, % ^в
		Pd	P			
1	1%Pd/HZSM-5(ДМФА)	0.20	0	21.0 ± 3.9	21.4	4.9
2	1%Pd/HZSM-5(толуол)	0.74	0	12.3 ± 2.5	13.4	7.9
3	3%Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА)	2.78	0.19	13.5 ± 3.5	13.8	7.7
4	3%Pd-0.3P/HZSM-5(толуол)	2.77	0.19	4.8 ± 1.6	6.0	17.5
5	3%Pd-1.0P/HZSM-5(толуол)	2.83	0.59	5.5 ± 1.2	6.0	17.5

^а d_a – среднеарифметический диаметр. ^б d_s – среднеповерхностный диаметр. ^вD – дисперсность.

эффект. Среди побочных процессов прямого синтеза под действием палладиевых катализаторов наименьшая энергия активации в реакторе полупериодического действия характерна для реакции гидрирования H_2O_2 [10]. Из-за отрицательного размерного эффекта для уменьшения ее вклада в прямом синтезе целесообразно использовать более высокодисперсные образцы. Данный подход корректно применять к “безлигандным” кластерам Pd или содержащим один тип стабилизирующих лигандов.

Для рассмотренных Pd–P-катализаторов обнаружены иные закономерности. Во-первых, отсутствует антибатная зависимость между ТОФ разложения H_2O_2 и размером частиц (табл. 1 и 2). Наибольшая частота оборотов разложения H_2O_2 характерна для немодифицированного фосфором образца 1%Pd/HZSM-5(толуол) ($d = 12.3 \pm 2.5$ нм). Во-вторых, не наблюдается отрицательный размерный эффект в реакции “гидрирования” H_2O_2 (табл. 1). Полученные данные свидетельствуют о том, что ингибирующее действие фосфора на частоту оборотов реакций разложения и гидрирования H_2O_2 зависит не только от размера, но и от природы Pd–P-частиц и состояния поверхностного слоя.

По данным МС ИСП, в образцах Pd–P-катализаторов, полученных при отношении P : Pd = 0.3, общее соотношение P : Pd в образцах практически одинаково и равно 0.23–0.235 (табл. 2). Т.е. наблюдаемые изменения в активности Pd–P-частиц с начальным отношением P : Pd = 0.3 в прямом синтезе, на первый взгляд, нельзя объяснить различным содержанием в них фосфорного модификатора. В образце Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) соотношение P : Pd возрастает до 0.59. Однако фосфор может входить в состав катализаторов в различном состоянии: в виде элементарного фосфора, внедряясь в кристаллическую решетку Pd, и/или окисленных форм фосфора на поверхности Pd–P-частиц [17, 34] или цеолитного носителя. По данным энергодисперсионного анализа, соотношение P : Pd в Pd–P-частицах в Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА), Pd–0.3P/HZSM-5(толуол) и Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) составляет 0.10, 0.26 и 0.70 соответственно. Т.е. в образцах Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) и Pd–0.3P/HZSM-5(толуол) общее соотношение P : Pd имеет близкие значения, а в самих Pd–P-частицах различается.

Несмотря на относительно большой размер базовых частиц, Pd–P-катализаторы, полученные при P : Pd, равном как 0.3, так и 1.0, рент-

геноаморфны. На дифракционных кривых образцов вообще отсутствуют рефлексы в области углов отражения 35° – 40° , в которой проявляются наиболее интенсивные пики Pd и фосфидов Pd. Следовательно, независимо от природы растворителя, в результате восстановления Pd(асас)₂ водородом в присутствии элементарного фосфора образуются структурно неупорядоченные твердые растворы фосфора в палладии, в которых размер бездефектной области меньше 2.5–3.0 нм [35].

Данные РФА согласуются с результатами исследования катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). На снимках ПЭМВР область упорядочения в Pd–P-частицах не превышала 2.0 нм для Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) и 0.7 нм для Pd–0.3P/HZSM-5(толуол) (рис. 4). На снимках ПЭМВР образца Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) вообще сложно выделить области упорядочивания.

Таким образом, общей характеристикой Pd–P-катализаторов, нанесенных на цеолит HZSM-5, является их структурная неупорядоченность в результате образования твердых растворов фосфора в палладии.

Ранее на примере катализатора Pd/TiO₂ авторами [36] было установлено, что в условиях прямого синтеза Pd находится в восстановленном состоянии, а при отношении $\text{H}_2 : \text{O}_2 > 1$ он присутствует в виде смеси α- и β-гидридных фаз (PdH_x). Избыток водорода в фазе β–PdH_x способствует образованию H₂O вместо H₂O₂ [36]. С одной стороны, “неселективный” водород в β–PdH_x снижает селективность прямого синтеза. С другой стороны, для гидрида палладия характерна меньшая теплота адсорбции/десорбции H₂O₂ [33]. Это должно благоприятствовать росту селективности из-за уменьшения вклада разложения H₂O₂. Т.к. растворимость водорода в твердых растворах фосфора в Pd меньше, чем в Pd, и она падает с увеличением концентрации фосфора [37], то можно полагать, что снижение концентрации “неселективного” водорода является одной из причин промотирующего действия фосфора. Однако общее содержание фосфора в образцах Pd–0.3P/HZSM-5(толуол) и Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) близкое (табл. 2), а по селективности они различаются (рис. 16). Следовательно, действуют и другие факторы. Ранее методами РФЭС и ГЖХ было показано, что растворитель, в котором проведен синтез катализаторов, влияет на природу

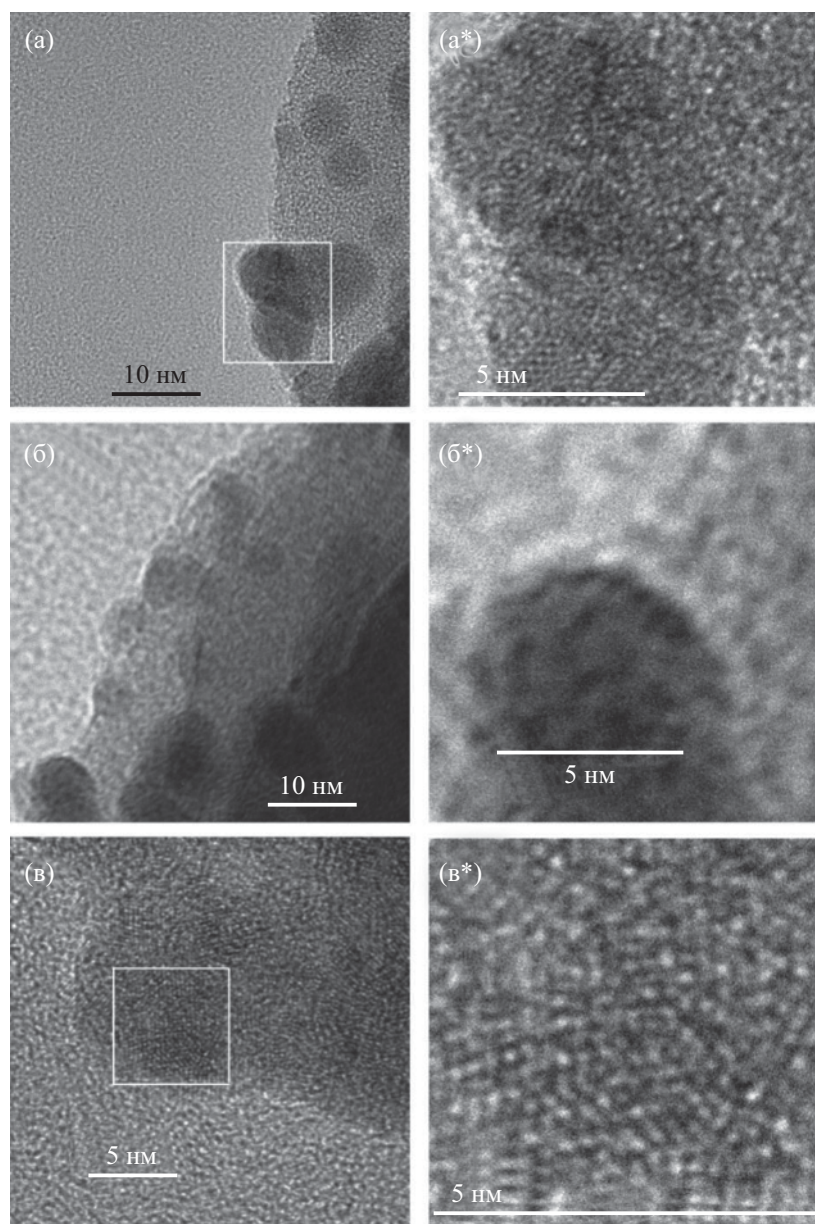


Рис. 4. ПЭМ-снимки высокого разрешения катализаторов Pd–0.3P/HZSM5(толуол) (а), Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) (б), Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) (в).

стабилизирующих лигандов Pd–P-наночастиц, формирующихся в коллоидных растворах [26], а отношение P : Pd – на их концентрацию и соотношение Pd⁰ : Pd^{δ+} [27]. В среде ДМФА в результате протекания реакций (XI), (XII) образуются дигидро- и гидрофосфаты (фосфиты) диметиламмония [27], которые адсорбируются на поверхности Pd–P-частиц. По данным РФЭС, в поверхностном слое Pd–P-частиц, сформированных в ДМФА (P : Pd = 0.3), отношение P : Pd равно 0.5 [38]. Среди трех поверхностных химических форм фосфора преобладают окисленные формы: дигидро- и гидрофосфаты (фосфиты)

диметиламмония; на долю элементарного фосфора приходилось не более 2.4%. Из двух химических форм Pd (Pd⁰ ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 334.5$ эВ)) и Pd^{δ+} ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.3$ эВ)) на поверхности частиц преобладала первая – Pd⁰ (55%).

Pd–P-частицы, выделенные из толуола, методом РФЭС не исследовали, но, учитывая данные ЯМР- и УФ-спектроскопии редокс-процесса между Pd(acac)₂ и P₄ в толуоле или бензоле (уравнения (VII), (VIII)) [22], логично предположить присутствие в поверхностном слое окисленных форм фосфора в виде фосфорной и фосфористой кислот. Согласно [39], по стабилизирую-

шей способности нанокластеров металлов ионы и молекулы образуют ряд: $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{9-} \approx [(P_2W_{15}Nb_3O_{61})_2O]^{16-} > HPO_4^{2-} > H_2PO_4^- > H_3PO_4$.

Значительное подавление разложения H_2O_2 под действием палладиевых катализаторов, модифицированных фосфором, позволяет полагать, что ионы HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$ или молекулы фосфорных кислот адсорбируются преимущественно на реберных атомах Pd-образцов Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА), Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) и Pd-1.0P/HZSM-5(толуол), соответственно. Более высокая адсорбционная способность ионов HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$, чем молекул фосфорных кислот, вероятно, ответственна за наименьшую частоту оборотов реакции разложения H_2O_2 в присутствии катализатора Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) в сравнении с образцом Pd-0.3P/HZSM-5(толуол). С ростом отношения P : Pd увеличивается поверхностная концентрация окисленных форм фосфора на поверхности частиц катализатора [17]. Это благоприятствует дальнейшему ингибированию и уменьшению вклада реакций разложения и гидрирования H_2O_2 (табл. 1).

Таким образом, промотирующее действие фосфора на свойства Pd-катализаторов в прямом синтезе H_2O_2 вызвано повышением их дисперсности и сокращением вклада побочных процессов как в результате снижения количества “неселективного” водорода в твердых растворах фосфора в палладии, так и адсорбции анионов и молекул фосфорных кислот на Pd-P-частицах (табл. 1, 2). Однако, несмотря на значительный промотирующий эффект фосфора, содержание образующегося H_2O_2 в ходе прямого синтеза в этанольной среде невелико. Оно не превышает

4 ммоль/л через 3 ч от начала реакции. Для промышленного применения прямого синтеза необходимо достичь концентрации H_2O_2 не менее 1 мас. % [9, 40].

В большинстве случаев тестирование моноили биметаллических катализаторов, содержащих различные промотеры, в прямом синтезе H_2O_2 осуществляют с добавлением модификаторов среды – неорганических кислот и галогенидов щелочных металлов – или в среде сжиженного CO_2 [9, 40]. Поэтому дополнительно были выполнены эксперименты в присутствии кислотного ингибитора.

Проведение прямого синтеза в среде этанол (40 мл)–водный раствор HCl (28 мМ, 10 мл) вызывает значительные изменения. Выход H_2O_2 в кислой среде под действием Pd-P-катализаторов возрастает в ~2.5 раза в сравнении с реакцией в этаноле (рис. 1, кривые 1–3, рис. 5, кривые 1–3). Активность немодифицированных образцов Pd/HZSM-5(ДМФА) и Pd/HZSM-5(толуол) в накоплении H_2O_2 увеличивается более значительно.

Среди всех протестированных катализаторов наибольшую активность в накоплении H_2O_2 вновь проявляет образец Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) (рис. 2). По активности накопления H_2O_2 в мягких условиях Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) превосходит такие катализаторы как Pd/XC-72 ($d_{Pd} = 4.7$ нм, $a = 129$ моль $кг^{-1}ч^{-1}$; $S = 74\%$; модификатор – 28 мМ HCl) [41], Pd_2Sn/TiO_2 ($d_{Pd} = 13.4$ нм, $a = 60.8$ моль $кг^{-1}ч^{-1}$; $S = 80.7\%$, $P = 1$ бар) [42], 1%Pd/AC ($d = 5.4$ нм, $a = 62$ моль $кг^{-1}ч^{-1}$, $S = 66\%$, модификатор – 1 мл 10% H_2SO_4 , 1 мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd-5%Ce/AC ($d = 3.2$ нм, $a = 89$ моль $кг^{-1}ч^{-1}$, $S = 69\%$, модификатор – 1 мл 10% H_2SO_4 , 1 мл 0.1 моль/л KBr) [43],

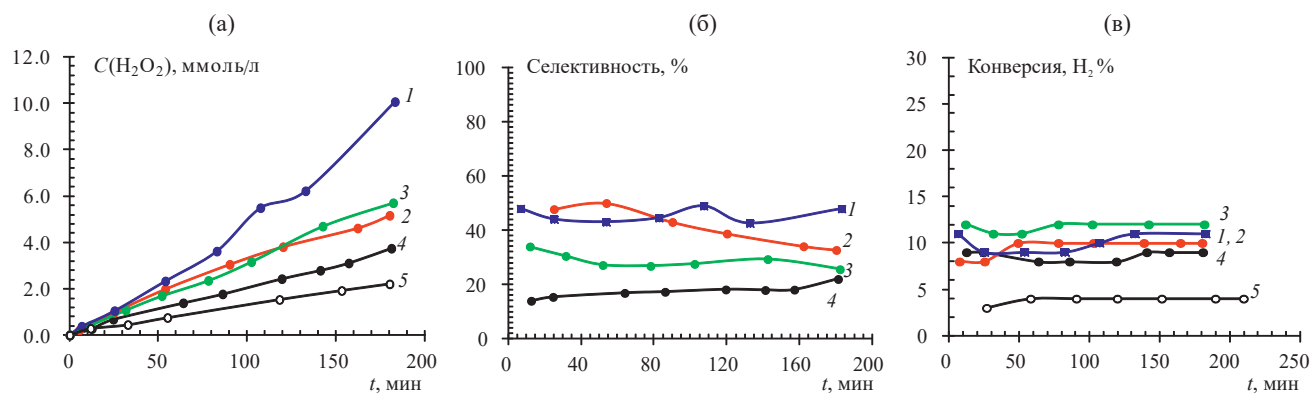


Рис. 5. Кинетические кривые накопления H_2O_2 (а), изменения селективности по H_2O_2 (б) и конверсии H_2 (в) в мягких условиях в присутствии катализаторов Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) (1), Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) (2), Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) (3), Pd/HZSM-5(толуол) (4), Pd/HZSM-5(ДМФА) (5). Условия процесс: $v(Pd) = 5 \times 10^{-6}$ моль, $T = 10^\circ C$, $P = 1$ атм, растворитель – этанол (40 мл) : раствор HCl (10 мл). Селективность в присутствии катализатора Pd/HZSM-5(ДМФА) не рассчитывали из-за низкой конверсии водорода.

0.5%Pd–0.5%Au/TiO₂ ($a=85$ моль кг⁻¹ ч⁻¹, $S=54\%$, $P=40$ бар, модификатор – CO₂) [44]), хотя и уступает им по селективности (рис. 2, 5).

Следует отметить, что в кислой среде, так же как и в этаноле, на свойства Pd-катализаторов в прямом синтезе влияет природа катиона носителя ZSM-5. Эта зависимость наиболее значима для немодифицированных образцов. Для близких по дисперсности Pd-катализаторов: Pd/HZSM-5 ($D=4.9\%$) и Pd/NaZSM-5(ДМФА) ($D=2.4\%$ для 1 мас. % Pd и 3.4% для 0.5 мас. % Pd) значения активности в накоплении H₂O₂ в одинаковых условиях составляют 77 и 0.1 моль кг⁻¹ ч⁻¹ соответственно. По активности Pd–P-образцы в прямом синтезе в кислой среде различаются в меньшей степени. Сравнение же частоты оборотов накопления H₂O₂ в кислой среде для различных катализаторов показывает, что кислотный ингибитор частично нивелирует действие фосфорного модификатора (рис. 2).

Согласно полученным данным, кислота оказывает промотирующее действие на селективность, но значительно снижает конверсию H₂. Двукратное падение конверсии H₂ с одновременным ростом селективности образования H₂O₂ указывает на конкурентную адсорбцию галогенид-иона и водорода на одних и тех же активных центрах Pd- и Pd–P-катализаторов. Увеличение селективности реакции прямого синтеза H₂O₂ в присутствии HCl свидетельствует об уменьшении вклада побочных процессов (рис. 1, 5). Из двух протестированных побочных реакций (гидрирование и разложение) основной вклад в снижение концентрации H₂O₂ в кислой среде, так же как и в нейтральной, вносит гидрирование H₂O₂ (табл. 1). Модельными экспериментами было показано, что разложение H₂O₂ под действием Pd и Pd–P-катализаторов в присутствии кислотного модификатора среды подавляется практически полностью (табл. 1). Активность Pd–P-катализаторов в гидрировании H₂O₂ в кислой среде уменьшается в среднем в 1.6–2.8 раза (табл. 1). Обращает внимание тот факт, что значения частоты оборотов реакции гидрирования под действием катализаторов Pd–*n*P/HZSM-5(толуол) при $n=0.3$ и 1.0 равны, дисперсности – одинаковые, а концентрации H₂O₂ отличаются. Это позволяет констатировать, что с ростом содержания фосфора в составе Pd–P-частиц снижается вклад третьей реакции – окисления H₂ до H₂O. Поэтому выход H₂O₂ под действием Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) в присутствии HCl среди протестированных катализаторов

наибольший. К аналогичному выводу приводит сравнение TOF побочных процессов с использованием катализаторов Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) и Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) (табл. 1, строки 4, 10).

Для ингибирования побочной реакции окисления H₂ до H₂O необходимо подавить хемосорбцию O₂. Обратное донирование электронов на π*-орбиталь молекулы кислорода, приводящее к диссоциативной адсорбции молекулы O₂, более характерно для Pd⁰, чем для электронодефицитной формы палладия [9]. С ростом отношения P : Pd увеличивается содержание элементного фосфора в Pd–P-частицах. Как отмечалось выше, по данным энергодисперсионного анализа соотношение P : Pd в Pd–P-частицах в катализаторах Pd–0.3P/HZSM-5(толуол) и Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) возрастает от 0.26 до 0.70 соответственно. Как следствие, соотношение Pd⁰ : Pd^{δ+} должно изменяться в сторону Pd^{δ+}. На наш взгляд, это является еще одной причиной промотирующего действия фосфора в прямом синтезе H₂O₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства катализаторов Pd–*n*P/HZSM-5 в прямом синтезе H₂O₂ и двух побочных реакциях: разложении и гидрировании H₂O₂. Показано, что на выход H₂O₂ в мягких условиях ($T=10^\circ\text{C}$, $P=1$ атм) влияет содержание элементного фосфора в катализаторе, наличие кислотного модификатора среды, природа растворителя, в котором проведен синтез катализатора, и носителя. Промотирующее действие фосфора на выход H₂O₂ в среде этанола обусловлено повышением дисперсности катализаторов, приводящей к росту конверсии H₂, и снижением вклада побочных реакций. Из двух протестированных побочных реакций (гидрирование и разложение H₂O₂) основной вклад в уменьшение выхода H₂O₂ вносит его гидрирование. Показано, что применение цеолитного носителя ZSM-5 в H-форме также замедляет побочный процесс разложения H₂O₂. Введение кислотного модификатора среды (HCl) практически полностью подавляет разложение H₂O₂ и дополнительно снижает скорость гидрирования H₂O₂ в 1.6–2.8 раза. С ростом содержания элементного фосфора в Pd–P-частицах, предположительно из-за увеличения доли электронодефицитной формы палладия, уменьшается вклад окисления H₂ до H₂O. По активности предложенные катализаторы не

только не уступают, но и превосходят ряд известных Pd-катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00836, <https://rscf.ru/project/22-23-00836/>.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено с использованием оборудования центров коллективного пользования: ЦКП АО ИГУ, “Байкальский центр нанотехнологий” ИРНТУ (электронный микроскоп Теснаі G2), ЦКП Изотопно-геохимических исследований (масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT 2). Цеолит HZSM-5 предоставлен к.х.н. Скорниковой С.А.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brehm J., Lewis R.J., Morgan D.J., Davies T.E., Hutchings G.J.* // Catal. Lett. 2022. V. 152. P. 254.
2. *Menegazzo F., Signoretto M., Ghedini E., Strukul G.* // Catalysts. 2019. V. 9. № 3. P. 251.
3. *Blanco-Brieva G., Desmedt F., Miquel P., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G.* // Catalysts. 2022. V. 12. P. 796.
4. *Ranganathan S., Sieber V.* // Catalysts. 2018. V. 8. № 9. P. 379.
5. *Мухортова Л.И., Ефимов Ю.Т., Глушков И.В., Константинова. Т.Г.* Химия и технология пероксида водорода: учебное пособие. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2020. 104 с.
6. *Liang J., Wang F., Li W., Zhang J., Guo C.-L.* // Mol. Catal. 2022. V. 524. 112264.
7. *Lewis R.J., Koy M., Macino M., Das M., Carter J.H., Morgan D.J., Davies T.E., Ernst J.B., Freakley S.J., Glorius F., Hutchings G.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 15431.
8. *Campos-Martin J.M., Blanco-Brieva G., Fierro G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. № 42. P. 6962.
9. *Lewis J., Hutchings G.J.* // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 298.
10. *Gemo B.N., Salmi T., Biasi P.* // React. Chem. Eng. 2016. V. 1. P. 300.
11. *Barnes A., Lewis R.J., Morgan D.J., Davies T.E., Hutchings G.J.* // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. P. 1986.
12. *Han G.-H., Lee S.-H., Hwang S.-Y., Lee K.-Y.* // Adv. Energy Mater. 2021. 2003121.
13. *Liu Y., McCue A.J., Li D.* // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 9102.
14. *Ван Я., Нурджин А.Л., Шаманаев И.В., Бухтиярова Г.А.* // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 6. С. 743.
15. *Журенок А.В., Марковская Д.В., Потапенко К.О., Черепанова С.В., Сараев А.А., Герасимов Е.Ю., Козлова Е.А.* // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 294.
16. *Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Milenkaya E.A., Kornaukhova T.A., Schmidt F.K.* // Appl. Catal. A: Gen. 2023. V. 664. 119330.
17. *Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Лихацкий М.Н., Миленкаева Е.А., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К.* // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 6. С. 749. (Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Likhatski M.N., Milenkaya E.A., Kornaukhova T.A., Schmidt F.K. // Kinet. Catal. 2023. V. 64. No. 6. P. 804.)
18. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 572 с. (Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. New-York: Wiley & Sons, 1972.)
19. *Armarego W.L.F., Christina L.L.C.* Purification of laboratory chemicals. 6th Edition. Elsevier, 2009. 760 p.
20. *Matthews J.C., Nashua N.H., Wood L.L.* USA Patent 3,474,464, 1969.
21. *Sandri F., Danieli M., Zecca M., Centomo P.* // Chem-CatChem. 2021. V. 13. P. 2653.
22. *Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Белоногова Л.Н., Уманец В.А., Шмидт Ф.К.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 1. С. 47. (Belykh L.B., Skripov N.I., Belonogova, L.N., Umanets, V.A., Schmidt F.K. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. No. 1. P. 42.)
23. *Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Белоногова Л.Н., Уманец В.А., Рыжкович Е.Н., Шмидт Ф.К.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 739. (Skripov N.I., Belykh L.B., Belonogova, L.N., Umanets, V.A., Ryzhkovich E.N., Schmidt F.K. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. No. 5. P. 714.)
24. *Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Белоногова Л.Н., Рохин А.В., Шмидт Ф.К.* // ЖОХ. 2009. Т. 79. № 1. С. 94. (Belykh L.B., Skripov N.I., Belonogova, L.N., Rokhin A.V., Schmidt F.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. No. 1. P. 92.)
25. *Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л.* // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248. (Nikolaev S.A., Zanaveskin L.N., Smirnov V.V., Averyanov V.A., Zanaveskin K.L. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. P. 231.)
26. *Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л., Романченко А.С., Гвоздовская К.Л., Санжиева С.Б., Шмидт Ф.К.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 788. (Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Skripov N.I., Akimov V.V., Tauson V.L., Romanchenko A.S., Gvozдовskaya K.L., Sanzhieva S.B., Shmidt F.K. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. No. 6. P. 808.)
27. *Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Шмидт Ф.К.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 9. С. 1454. (Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Schmidt F.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. No. 9. P. 2022.)

28. Shi Y., Elnabawy A.O., Gilroy K.D., Hood Z.D., Chen R., Wang C., Mavrikakis M., Xia Y. // *ChemCatChem*. 2022. V. 14. № 16. e202200475.
29. Cao K., Yang H., Bai S., Xu Y., Yang C., Wu Y., Xie M., Cheng T., Shao Q., Huang X. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 1106.
30. Jeong H.E., Kim S., Seo M.-G., Lee D.-W., Lee K.-Y. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. V. 420. P. 88.
31. Wilson N.M., Flaherty D.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 574.
32. Tian P., Ouyang L., Xu X., Ao C., Xu X., Si R., Shen X., Lin M., Xu J., Han Y.-F. // *J. Catal.* 2017. V. 349. P. 30.
33. Chen L., Medlin J.W., Gronbeck H. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 2735.
34. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Aki-mov V.V., Tauson V.L., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 44. P. 4586.
35. Clausen B.S., Topsoe H., Frahm R. // *Adv. Catal.* 1998. V. 42. P. 315.
36. Deschner B.J., Doronkin D.E., Sheppard T.L., Zimina A., Grunwaldt A., Dittmeyer R. // *J. Phys. Chem. C*. 2021. V. 125. P. 3451.
37. Flanagan B.T.B., Biehl G.E., Clewley J.D., Kundqvist S., Anderson Y. // *J.C.S. Faraday I*. 1980. V. 76. P. 196.
38. Бельх Л.Б., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л., Степанова Т.П., Шмидт Ф.К. // *ЖОХ*. 2013. Т. 83. № 12. С. 1974. (Belykh L.B., Skripov N.I., Aki-mov V.V., Tauson V.L., Stepanova T.P., Schmidt F.K. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. No. 12. P. 2260.)
39. Ott L.S., Finke R.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. P. 1075.
40. Han G.-H., Lee S.-H., Hwang S.-Y., Lee K.-Y. // *Adv. Energy Mater.* 2021. 2003121.
41. Hu B., Deng W., Li R., Zhang Q., Wang Y., Delplanque-Janssens F., Paul F., Desmedt F., Miquel P. // *J. Catal.* 2014. V. 319. P. 15.
42. Zhang J., Shao Q., Zhang Y., Bai S., Feng Y., Huang X. // *Small*. 2018. V. 14. 1703990.
43. Liang W., Fu J., Chen H., Zhang X., Deng G. // *Mater. Lett.* 2021. V. 283. 128857.
44. Richards T., Lewis R.J., Morgan D.J., Hutchings G.J. // *Catal. Lett.* 2023. V. 153. P. 32.

Properties of Palladium-Phosphorus Catalysts Supported on HZSM-5 Zeolite in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide

L. B. Belykh¹, *, N. I. Skripov¹, E. A. Milenkaya¹,

T. A. Kornaukhova¹, T. P. Sterenchuk¹, Yu. K. Stepanova¹, F. K. Schmidt¹

¹Irkutsk State University, K. Marx, 1, Irkutsk, 664003 Russia

*e-mail: belykh@chem.isu.ru

The properties of Pd/HZSM-5 and Pd-nP/HZSM-5 catalysts in direct synthesis and side processes of decomposition and hydrogenation of H₂O₂ under mild conditions in ethanol and aqueous-ethanol medium in the presence of an acid inhibitor were studied. Using HR-TEM, XRD and ICP MS methods, it was shown that as a result of modification with phosphorus, X-ray amorphous highly dispersed systems are formed, which represent structurally disordered solid solutions of phosphorus in palladium. The main reasons for the promoting effect of phosphorus on the yield of H₂O₂ are considered. It has been established that, along with phosphorus and acid modifiers, the use of a zeolite support in the H-form favors the inhibition of the side process of H₂O₂ decomposition.

Keywords: direct synthesis of H₂O₂, decomposition, hydrogenation, palladium, phosphorus, XRD, TEM