

УДК 544.478.13+546.98:546.181.1

ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА АНТРАХИНОНОВЫМ МЕТОДОМ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЙ-ФОСФОРНЫХ ЧАСТИЦ

© 2024 г. Л. Б. Белых^a, *, Т. А. Корнаухова^a, Н. И. Скрипов^a,
Е. А. Миленькая^a, А. А. Мальцев^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 10.06.2024 г.

После доработки 10.11.2024 г.

Принята к публикации 18.11.2024 г.

Изучены свойства Pd–P-катализаторов, нанесенных на цеолит ZSM-5 в H- и Na-формах, в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона в мягких условиях. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа определен размер и фазовый состав Pd–P-частиц. Установлено промотирующее действие фосфора на дисперсность палладиевых катализаторов и выход H₂O₂. Рассмотрено влияние декаатионированной формы цеолитного носителя на свойства палладиевых катализаторов в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона. Показано, что нанесение Pd на цеолит HZSM-5 увеличивает вклад гидрогенолиза 2-этил-9,10-антрагидрохинона, снижая выход H₂O₂. Модифицирование фосфором палладиевых катализаторов значительно подавляет оба побочных процесса: насыщение ароматических колец и гидрогенолиз связи C–OH 2-этил-9,10-антрагидрохинона. С ростом отношения P : Pd от 0 до 1.0 выход H₂O₂ возрастает от 72–77 до 92–99%. Обсуждаются основные причины промотирующего действия фосфора.

Ключевые слова: пероксид водорода, 2-этил-9,10-антрахинон, гидрирование, палладий, фосфор, РФА, ПЭМ

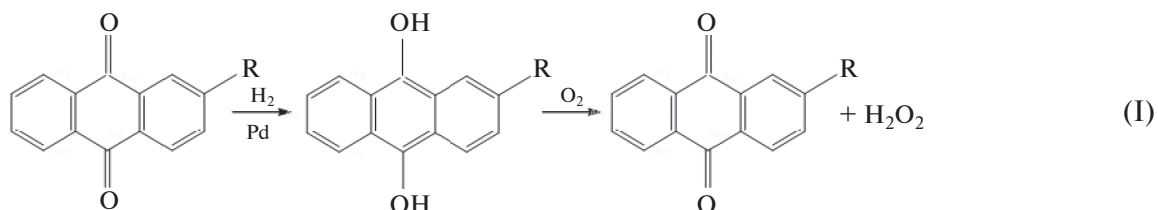
DOI: 10.31857/S0453881124060063, EDN: QJGPPQ

ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода как “зеленый” окислитель находит широкое применение в различных областях: целлюлозно-бумажной, текстильной, электронной промышленности, в производстве синтетических моющих средств, оксида пропилена, для обеззараживания сточных вод и др. [1]. Из-за развития отраслей, использующих H₂O₂,

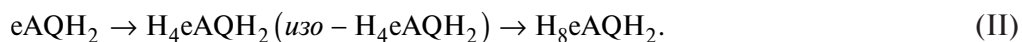
и перехода на бесхлорные технологии ежегодное потребление H₂O₂ возрастает в среднем на 3–4%: от 1 млн тонн в 1970 г. до 6 млн тонн в 2020 г. К настоящему времени разработаны химические, электрохимические, ферментативные или фотокаталитические способы получения пероксида водорода [2]. Среди трех основных промышленных методов синтеза H₂O₂ (электрохимический – 30 тыс. тонн H₂O₂ в год [2], автоокисление изо-пропанола – ≈77.9 тыс. тонн H₂O₂ в год (РФ) [3] и метод Ридла–Пфлейдера (или автоокисления антрахинона) [2]), около 98% производимого в мире H₂O₂ приходится на антрахиноновый способ [4, 5]. Ключевой стадией антрахинонового процесса является селективное гидрирование 2-этил-9,10-антрахинона (eAQ) в 2-этил-9,10-антрагидрохинон (eAQH₂). Последний легко окисляется кислородом воздуха до H₂O₂ с восстановлением исходного субстрата и возвратом рабочего раствора eAQ в колонну синтеза [5]:

Сокращения и обозначения: ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; РФА – рентгенофазовый анализ; МС ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; eAQ – 2-этил-9,10-антрахинон; eAQH₂ – 2-этил-9,10-антрагидрохинон; H₄eAQH₂ – 2-этил-5,6,7,8-тетрагидро-9,10-антрагидрохинон; изо-H₄eAQH₂ – 2-этил-1,2,3,4-тетрагидро-9,10-антрагидрохинон; H₈eAQH₂ – 2-этил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-9,10-антрагидрохинон; eAN – 2-этил-9(10)-антроны; N,N-диметилформамид – ДМФА; Pd(acac)₂ – бис-(ацетилацетонат) палладия; TOF – частота оборотов; a – каталитическая активность в расчете на весь палладий; D_{ПЭМ} – дисперсность, определенная из данных просвечивающей электронной микроскопии; d_{ПЭМ} – среднеповерхностный диаметр частиц.



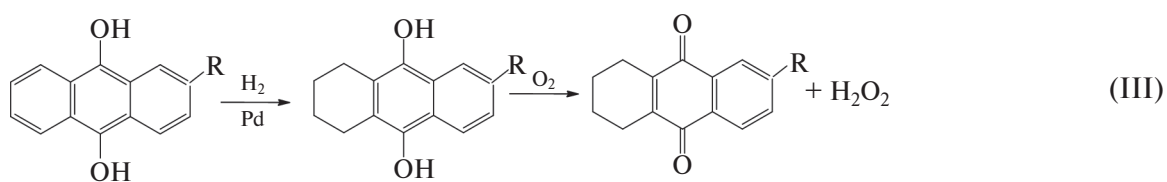
Однако гидрирование алкилантрахинонов относится к сложным последовательно-параллельным процессам, в которых наряду с восстановлением карбонильной группы еАQ протекают различные побочные реакции, приводящие преимущественно к так называемым “неактивным хинонам” [5, 6]. К первой группе побочных процессов относится насыще-

ние ароматических колец в 2-этил-9,10-антрагидрохиноне с образованием двух изомеров: 2-этил-5,6,7,8-тетрагидро-9,10-антрагидрохинона (H_4eAQH_2) и 2-этил-1,2,3,4-тетрагидро-9,10-антрагидрохинона (изо- H_4eAQH_2), последующее гидрирование которых приводит к 2-этил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-9,10-антрагидрохинону (H_8eAQH_2):



Ко второй группе побочных процессов относится гидрогенолиз связи С–ОН в eAQH_2 с образованием изомеров: 2-этил-9(10)-антронов (eAN). В результате дальнейшего гидрогенолиза 2-этил-9(10)-антронов в реакционной системе может накапливаться 2-этилантрацен, а при насыщении ароматических колец 2-этил-9(10)-антронов и 2-этилантрацена – 2-этил-5,6,7,8-тетра-

гидро-9-антрон, 2-этил-5,6,7,8-тетрагидро-10-антрон, 2-этил-9,10-ди-гидроантрацен и 2-этил-1,2,3,4-тетрагидроантрацен, 2-этил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацен соответственно [7]. Среди перечисленных продуктов превращения еАQ только два из них – eAQH_2 и H_4eAQH_2 , так называемые “активные хиноны” – способны окисляться, давая H_2O_2 (уравнения (I), (III)):



Несмотря на столь широкое многообразие возможных побочных соединений, снижающих выход H_2O_2 , из-за различий в скоростях этих реакций в реакционной системе в основном преобладают H_4eAQH_2 (изо- H_4eAQH_2) и 2-этил-9(10)-антроны. В присутствии немодифицированных Pd-катализаторов константы скоростей реакций $\text{eAQH}_2 \rightarrow \text{H}_4\text{eAQH}_2$ и $\text{eAQH}_2 \rightarrow \text{H}_8\text{eAQH}_2$ различаются в 290 раз, а константы скоростей образования антронов обычно в 5–6 раз меньше скоростей превращения eAQH_2 в H_4eAQH_2 (изо- H_4eAQH_2) [8]. В промышленности для снижения вклада по-

бочных процессов гидрирование еАQ проводят на 60% [5]. Из-за высоких капитальных и эксплуатационных расходов на процесс автоокисления антрахинона текущая рыночная стоимость H_2O_2 не может конкурировать с ценой хлора [9], а метод экономически целесообразен только для крупнотоннажных производств с производительностью установки не менее 40 тонн в год [10]. Поэтому разработка новых или повышение эффективности известных катализаторов гидрирования алкилантрахинонов остается актуальной научной задачей.

К наиболее распространенным катализаторам гидрирования алкилантрахинонов относятся системы на основе палладия и никеля. Никелевые системы — катализаторы первого поколения синтеза H_2O_2 антрахиноновым методом — из-за низкой селективности в результате избыточного гидрирования eAQ, быстрой дезактивации и пирофорности никеля Ренея практически перестали использовать в промышленных масштабах. Хотя отдельные заводы все еще применяют никель Ренея [5]. В настоящее время наибольшее распространение в антрахиноновом методе синтеза H_2O_2 получили системы на основе палладия, в частности, Pd/Al₂O₃ [11, 12]. Однако и этом случае не удается полностью избежать образования побочных продуктов.

Все более популярной тенденцией повышения эффективности Pd-катализаторов гидрирования алкилантрахинонов становится замена монометаллических систем на биметаллические сплавы (Pd—M, M = Ru [13], Co, Ag и Cu [14]), регулирование дисперсности и формы кристаллитов Pd [15, 16], варьирование кислотности и гидрофобности носителя [12, 17, 18], изменяющие соотношение скоростей побочных процессов. В последние годы все чаще используют р-элементы (P, S) как для модифицирования палладийсодержащих частиц [19–21], так и носителя [22–24].

Ранее на примере коллоидных растворов Pd—P-частиц нами было установлено, что введение фосфора в кристаллическую решетку палладия повышает селективность гидрирования eAQ по активным хинонам и, как следствие этого, выход H_2O_2 с 69 до 93–97%, но на порядок уменьшает их каталитическую активность [6]. Модифицирующее действие фосфора на селективность гидрирования eAQ могло быть результатом обогащения поверхности Pd—P-частиц электронодефицитным палладием [25] и/или структурной неупорядоченностью частиц Pd—P-катализаторов, влияющей на конфигурацию адсорбированных молекул субстратов и, как следствие, на теплоту адсорбции. Нанесение Pd—P-частиц на угольный носитель позволило увеличить активность в 5 раз без падения селективности по целевому продукту в результате роста дисперсности катализатора [26]. Однако угольный носитель, являясь относительно инертной подложкой, слабо удерживал Pd—P-частицы на поверхности. Во времени наблюдалась дезактивация катализатора, обусловленная, преимущественно, вымыванием Pd—P-частиц в раствор [27].

Цель настоящей работы заключалась в установлении влияния природы носителя (ZSM-5 в Na- и H-форме) и структурной упорядоченности Pd—P-частиц на свойства катализаторов Pd—nP/NaZSM-5 и Pd—nP/HZSM-5, используемых в виде структурно неупорядоченных твердых растворов фосфора в палладии и кристаллических фосфидов палладия в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Реагенты (ацетилацетон, фосфор), растворители (бензол, *N,N*-диметилформамид (ДМФА), толуол, октанол-1) предварительно очищали по стандартным методикам [28]. Pd(acac)₂ синтезировали по методике [29], перекристаллизовывали из ацетона.

Белый фосфор непосредственно перед применением 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.

В качестве носителя применяли цеолит NaZSM-5 и его декаатионированную форму HZSM-5 (удельная поверхность — 340 м²/г, общий объем пор — 0.19 см³/г, объем микропор — 0.14 см³/г, средний диаметр пор — 2.2 нм), который перед получением катализатора предварительно прокаливали в муфеле при 500°C в течение 4 ч.

Примеры проведения экспериментов

Пример 1 (0.5%Pd/NaZSM-5). В предварительно вакуумированный и заполненный водородом термостатированный стеклянный сосуд помещали навеску Pd(acac)₂ (0.0144 г, 4.73×10^{-5} моль) и цеолит NaZSM-5 (1 г), добавляли растворитель — ДМФА (50 мл) — и перемешивали в течение 60 мин при комнатной температуре. Затем восстанавливали Pd(acac)₂ водородом при 80°C и давлении водорода 2 атм в течение 6 ч. Контроль осуществляли методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10600$ л моль⁻¹ см⁻¹). После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при 60°C/2 Торр. Выход составил

0.9358 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 0.37. Условное обозначение: **0.5%Pd/NaZSM-5**. Аналогичным образом получали катализаторы с содержанием Pd, равным 1 и 3 мас. %. Условное обозначение **1%Pd/NaZSM-5** и **3%Pd/NaZSM-5** соответственно. Выход образца 1%Pd/NaZSM-5 — 0.9745 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 0.9. Выход образца 3%Pd/NaZSM-5 — 0.9974 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 2.5.

Пример 2 (3%Pd–0.3P/NaZSM-5). Для приготовления катализатора с начальным отношением P : Pd = 0.3, содержащего 3 мас. % Pd, в предварительно вакуумированный и заполненный водородом термостатированный стеклянный сосуд помещали навеску Pd(асас)₂ (0.0898 г, 2.95×10^{-4} моль) и цеолит NaZSM-5 (1 г), добавляли растворитель — ДМФА (50 мл) — и перемешивали в течение 60 мин при комнатной температуре. В реакционную смесь по каплям добавляли предварительно полученный раствор белого фосфора в бензоле (2 мл, 0.9×10^{-4} моль), наблюдали изменение цвета раствора от желтого до темно-коричневого цвета. Перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре. Затем поднимали температуру до 80°C, создавали давление водорода 2 атм и перемешивали реакционную смесь до полного восстановления Pd(асас)₂ водородом в течение 15 мин. Контроль осуществляли методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10600$ л моль⁻¹ см⁻¹). После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при 60°C/2 Торр. Выход составил 1.0350 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 2.61, P — 0.28. Условное обозначение: **3%Pd–0.3P/NaZSM-5**. Аналогичным образом получали катализаторы с начальным отношением P : Pd = 0.7 и 1.0. Условное обозначение **3%Pd–0.7P/NaZSM-5** и **3%Pd–1.0P/NaZSM-5** соответственно. Выход образца 3%Pd–0.7P/NaZSM-5 составил 1.0740 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 2.43, P — 0.56. Выход образца 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 равен 0.8848 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 1.73, P — 0.65.

Пример 3 (1%Pd/HZSM-5). В предварительно вакуумированный и заполненный водородом термостатированный стеклянный сосуд помещали навеску Pd(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 Pd(асас)₂ водородом при 80°C

и давлении водорода 2 атм в течение 15 мин до количественного превращения Pd(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°C/2 Торр. Выход составил 0.9725 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 0.74. Условное обозначение: **1%Pd/HZSM-5**.

Пример 4 (3%Pd–0.3P/HZSM-5). Pd–P-катализаторы на декатионированной форме цеолита ZSM-5 получали в среде толуола, т.к. высокая седиментационная устойчивость Pd–P-частиц в ДМФА затрудняла их нанесение на цеолит HZSM-5. Поэтому в качестве основного растворителя для синтеза катализаторов был выбран толуол. Pd–P-катализаторы в среде толуола получали восстановлением Pd(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 Pd(асас)₂ и обесцвечивания раствора. После охлаждения реакционной системы в атмосфере аргона суспензию переносили в трехгорлую колбу. Образец катализатора отделяли декантацией в аргоне, промывали бензолом и высушивали 3 ч при 60°C/2 Торр. При P : Pd = 0.3 выход составил 1.0031 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 2.77, P — 0.19. Условное обозначение: **3%Pd–0.3P/HZSM-5**. При P : Pd = 1.0 время восстановления — 50 мин, выход — 0.9385 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 2.83, P — 0.59. Условное обозначение: **3%Pd–1.0P/HZSM-5**.

Пример 5 (гидрирование eAQ). В предварительно вакуумированный и заполненный водородом стеклянный термостатированный реактор периодического действия в токе водорода вносили навеску катализатора (2×10^{-5} моль Pd), смешанный растворитель (октанол-1 (10 мл)—толуол (7 мл)), температуру поднимали до 50°C, шприцом вводили 3 мл толуольного раствора 2-этил-9,10-антрахинона (0.5 г, 2.116 ммоль) и создавали давление водорода 2 атм. Гидрирование проводили при интенсивном перемешивании, исключаящем протекание реакции в диффузионной области. Контроль за реакцией осуществляли по поглощению водорода с помощью манометра, а также методами УФ-спектроскопии и газожидкостной хроматографии (ГЖХ), отби-

рая пробы на анализ после поглощения 1 или 1.2 моль H_2 /моль eAQ .

Скорость гидрирования eAQ до eAQH_2 рассчитывали по углу наклона прямых участков кинетический кривых в диапазоне поглощения водорода 0.1–0.3 моль H_2 на моль субстрата. Расчет частоты оборотов (*TOF*) проводили по формулам (1)–(3):

$$TOF = \frac{a}{D_{\text{ПЭМ}}}, \quad (1)$$

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.

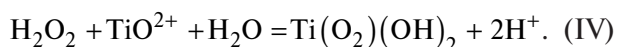
$$D_{\text{ПЭМ}} = \frac{6M_{\text{Pd}}}{\rho_{\text{Pd}} \times d_{\text{ПЭМ}} \times A_{\text{Pd}} \times N_{\text{A}}}, \quad (2)$$

где M_{Pd} и A_{Pd} — атомная масса Pd (г/моль) и площадь поверхности атома Pd ($\text{м}^2_{\text{Pd}} \text{поверх.}/\text{атом}_{\text{Pd}} \text{поверх.}$) соответственно, ρ — плотность палладия, N_{A} — число Авогадро, $d_{\text{ПЭМ}}$ — средне-поверхностный диаметр частиц.

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

где n_i — число частиц с диаметром d_i .

Концентрацию H_2O_2 определяли спектрофотометрически. Для этого аликвоту реакционного раствора (2 мл), предварительно отделенного от катализатора через шприцевый фильтр, окисляли кислородом воздуха в течение 30–60 мин до образования раствора лимонно-желтого цвета. Затем добавляли 5 или 10 мл воды и экстрагировали пероксид водорода из органического слоя (2 мл) в воду (5 или 10 мл) при перемешивании. К аликвоте водного раствора H_2O_2 (1 мл) добавляли 0.1 мл насыщенного водного раствора TiOSO_4 . При необходимости раствор H_2O_2 разбавляли водой. 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 [30].



Состав побочных продуктов превращения 2-этил-9,10-антрахинона анализировали методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии.

Методы исследования

ГЖХ-анализ eAQ и побочных продуктов его превращения проводили на хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000” (“Хроматэк”, Россия), снабженном капиллярной колонкой длиной 30 м (фаза — 5% дифенил 95% диметилполисилофениленсилоксан) и пламенно-ионизационным детектором (ДИП) по методу внутреннего стандарта, используя температурное программирование: 160°C (3 мин); 270°C (20 мин), скорость нагрева — 40°/мин. Параллельно идентификацию интермедиатов и продуктов реакции осуществляли на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония, капиллярная колонка GsBP-5MS длиной 30 м, фаза: поли(5% дифенил 95% диметилполисилофениленсилоксан)). Ионизация происходила электронным ударом, энергия ионизации 70 эВ. Полученные масс-спектры сравнивали с литературными данными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05).

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 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ проводили по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10630 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

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

Размер частиц катализатора определяли по ПЭМ-снимкам, полученным на электронном микроскопе Теснаі 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. Для определения среднего размера Pd — P частиц обрабатывали участок, содержащий не менее 200–300 частиц.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре D8 ADVANCE (“Bruker”, Германия), Cu -излучение, 40 кВ, 40 мА, Ni-фильтр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование свойств Pd–P-катализаторов, нанесенных на цеолит ZSM-5 в Na- или H-формах при различных соотношениях P : Pd, проведено в мягких условиях ($T = 50^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2$ атм) в смешанном растворителе (октанол-1–толуол) из-за различной растворимости исходного субстрата (eAQ) и целевого продукта реакции (eAQH₂) в полярных и неполярных средах. Кинетические кривые гидрирования eAQ под действием катализаторов 3%Pd–nP/NaZSM-5 ($n = 0.3, 0.7, 1.0$) в виде структурно неупорядоченных твердых растворов фосфора в палладии, представлены на рис. 1. Как следует из рис. 1, модифицирование фосфором палладиевых катализаторов изменяет вид кинетических кривых.

На кривой гидрирования 2-этил-9,10-антрахинона под действием катализаторов Pd–nP/NaZSM-5 условно можно выделить два участка (рис. 1, кривые 2–4). Первый (начальный) участок, который характеризуется более высокой скоростью ($5.2\text{--}7.8$ ммоль л^{–1} мин^{–1}), соответствует преимущественно гидрированию eAQ. По данным ГЖХ, вклад побочных реакций на данном этапе незначителен. На втором участке кинетической кривой, соответствующем преимущественно течению побочных процессов, скорость реакции падает в 11–40 раз (рис. 1, кривые 2–4). С ростом начального отношения P : Pd от 0.3 до 1.0 активность Pd–P-катализа-

торов в гидрировании eAQ возрастает в 3 раза (табл. 1). Аналогичный вид кинетических кривых ранее наблюдался для коллоидных растворов Pd–P-частиц [6]. Следовательно, нанесение Pd–P-частиц на цеолитный носитель не оказывает значительного влияния на их природу.

Иная картина характерна для немодифицированных Pd-катализаторов: в рассматриваемый промежуток времени из-за низкой скорости реакции гидрирования eAQ на кривой отсутствует резкая смена кинетического режима (рис. 1, кривая 1). В частности, соотношение скоростей реакции на 1-ом и 2-ом участках кривой гидрирования eAQ под действием катализатора 0.5%Pd/NaZSM-5 отличается лишь в 1.5 раза (рис. 1, кривая 1). По активности в гидрировании eAQ образец 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 превосходит катализатор 0.5%Pd/NaZSM-5 в 7.5 раз (табл. 1).

Столь значительное различие в скоростях основного и побочного процессов в ходе гидрирования eAQ в присутствии Pd–nP/NaZSM-5 благоприятно влияет на выход целевого продукта – 2-этил-9,10-антрагидрохинона (eAQH₂) и, как следствие этого, H₂O₂ (табл. 1). Согласно уравнению (I), для превращения 2-этил-9,10-антрахинона в 2-этил-9,10-антрагидрохинон необходим 1 моль H₂/моль eAQ, но из-за течения побочных реакций гидрирования и гидрогенолиза eAQH₂ полная конверсия eAQ обычно наблюдается при большем, чем эквимольном

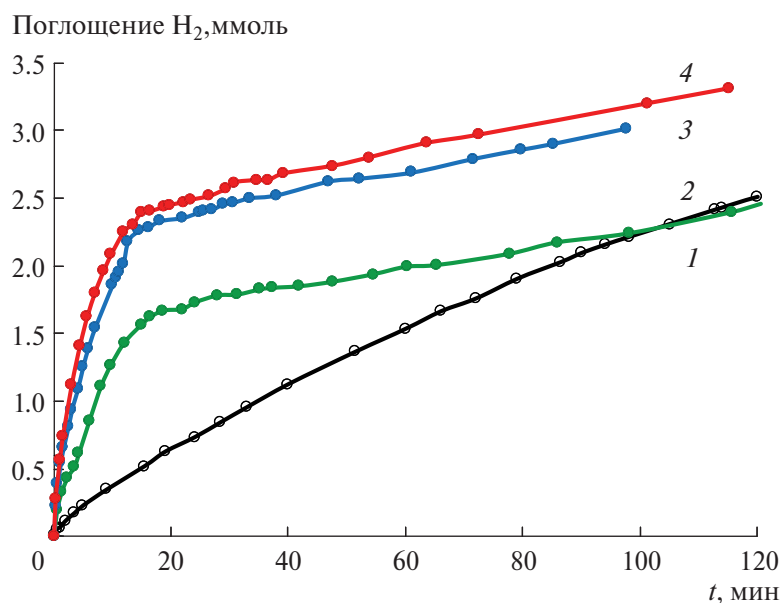


Рис. 1. Кинетические кривые гидрирования eAQ под действием катализаторов 0.5%Pd/NaZSM-5 (1) и 3%Pd–nP/NaZSM-5 при $n = 0.3$ (2), 0.7 (3), 1 (4). Условия реакции: $T = 50^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2$ атм, $v(\text{eAQ}) = 2.116$ ммоль, $v(\text{Pd}) = 2 \times 10^{-5}$ моль, растворитель — толуол–октанол-1 (10 мл : 10 мл).

Таблица 1. Свойства Pd- и Pd–P-катализаторов в получении H₂O₂ антрахиноновым методом*

№	Катализатор	Выход H ₂ O ₂ , %	<i>a</i> , мин ^{–1}	<i>TOF</i> , мин ^{–1}
1	0.5%Pd/NaZSM-5	76 ^а 77 ^б	2.5	75
2	3%Pd–0.3P/NaZSM-5	81 ^а 92 ^б	6.5	61
3	3%Pd–0.7P/NaZSM-5	93 ^а 99 ^б	12.8	140
4	3%Pd–1.0P/NaZSM-5	99 ^а 98.7 ^б	18.9	185
5	1%Pd/HZSM-5	72 ^а 62 ^б	44.4	518
6	3%Pd–0.3P/HZSM-5	94 ^а 93.7 ^б	21.2	121
7	3%Pd–1.0P/HZSM-5	93 ^а 94 ^б	12.6	72
8	3%Pd–0.3P/NaZSM-5*	59 ^в 59 ^г	0.9	—
9	3%Pd–1.0P/NaZSM-5*	31 ^д 35 ^е	0.6	—

*Условия процесса: $v_{(Pd)} = 2 \times 10^{-5}$ моль; $v_{eAQ} = 2.116$ ммоль; растворитель — толуол (10 мл)—октанол-1 (10 мл), $T = 50^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2$ атм.

а, бПосле поглощения 1 и 1.2 моль H₂(моль eAQ)^{–1} соответственно.

в, гЧерез 2 и 2.5 ч от начала реакции соответственно.

д, еЧерез 3 и 4 ч от начала реакции соответственно.

поглощении водорода (рис. 1). Под действием катализаторов 3%Pd–*n*P/NaZSM-5 после поглощения 1.2 моль H₂/моль eAQ выход H₂O₂ составляет 92, 99 и 99% при отношении P : Pd = 0.3, 0.7 и 1.0 соответственно (табл. 1). Основными побочными продуктами в реакционной системе являются изомеры H₄eAQH₂ (изо-H₄eAQH₂), а также 2-этил-9(10)-антроны (условное обозначение: антрон 1, антрон 2). При проведении процесса под действием катализатора 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 обнаружены только следовые количества антронов (0.3%) в соотношении антрон 1 : антрон 2 = 1 : 2. Продукты гидрирования ароматического кольца eAQH₂ по данным хромато-масс-спектрометрии вообще отсутствовали.

При уменьшении содержания палладия в катализаторе Pd–1.0P/NaZSM-5 от 3 до 0.5 мас. % активность в гидрировании eAQ практически остается неизменной (16 мин^{–1}), в то время как выход H₂O₂ незначительно уменьшается (с 99 до 90%). При этом наряду с антронами в реакционной системе обнаружены и продукты ги-

дрирования ароматического кольца (H₄eAQH₂ (изо-H₄eAQH₂)) в соотношении H₄eAQH₂ : изо-H₄eAQH₂ равном 5 (1%Pd–1.0P/NaZSM-5) и 55 (0.5%Pd–1.0P/NaZSM-5) соответственно.

Выход H₂O₂ в присутствии немодифицированного катализатора 0.5%Pd/NaZSM-5 значительно ниже, чем под действием 3%Pd–*n*P/NaZSM-5. Он не превышает 77% после поглощения 1.2 моль H₂/моль eAQ (табл. 1). Увеличение массового содержания палладия в катализаторах Pd/NaZSM-5 от 0.5 до 3% приводит лишь к падению и каталитической активности в гидрировании eAQ (от 2.6 до 1.1 мин^{–1}), и выхода H₂O₂ (от 76 до 49% соответственно) за один и тот же промежуток времени.

Следует отметить, что в большинстве случаев для немодифицированных палладиевых катализаторов также характерно наличие двух участков на кинетической кривой [7, 31]. Действительно, при изменении условий формирования Pd- и Pd–P-катализаторов, в частности, замены растворителя (ДМФА на толуол) и формы цеолита (NaZSM-5 на HZSM-5), на кинетических

кривых как Pd–P-образцов, так и немодифицированного образца 1%Pd/HZSM-5 имеются два участка, которые резко различаются по скоростям (рис. 2).

В этом случае максимальная скорость гидрирования eAQ на первом участке наблюдается также для немодифицированного катализатора 1%Pd/HZSM-5. По активности в гидрировании eAQ катализаторы, нанесенные на цеолит HZSM-5, располагаются в ряд: 1%Pd/HZSM-5 (44 мин^{-1}) > 3%Pd–0.3P/HZSM-5 (21 мин^{-1}) > 3%Pd–1.0P/HZSM-5 (13 мин^{-1}).

В сравнении с образцом 1%Pd/HZSM-5 все полученные Pd–P-катализаторы (Pd–nP/NaZSM-5 и Pd–nP/HZSM-5) менее активны в гидрировании eAQ. Следует отметить, что с ростом отношения P : Pd от 0 до 1 активность в гидрировании eAQ падает, однако выход H_2O_2 под действием модифицированных фосфором катализаторов растет в следующем ряду: 1%Pd/HZSM-5 (72%) > 3%Pd–0.3P/HZSM-5 (94%) = 3%Pd–1.0P/HZSM-5 (94%). Т.е. для катализаторов Pd–nP/HZSM-5 введение фосфора увеличивает селективность, но при этом происходит 2–3-кратное снижение активности в гидрировании eAQ.

Основными побочными продуктами превращения eAQH_2 являются изомеры H_4eAQH_2 и антроны, которые на Pd–P-катализаторах образуются в малых (следовых) количествах. При нанесении Pd на цеолит в H-форме возрастает вклад реакции гидрогенолиза eAQH_2 . Так, при использовании катализатора 1%Pd/HZSM-5 уже после поглощения 1 моль H_2 /моль eAQ, по данным ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии, в растворе присутствуют два изомера 2-этил-9(10)-антрона (антрон-1 (3.1%) и антрон-2 (5.9%)) в соотношении 1 : 2, и два изомера продуктов гидрирования ароматических колец (H_4eAQH_2 и $\text{изо-H}_4\text{eAQH}_2$) в соотношении 12.7 : 1. При этом среди побочных продуктов (изомеров H_4eAQH_2 и антронов) при гидрировании eAQ под действием катализатора 1%Pd/HZSM-5 преобладают антроны. Их количество в 3 раза превышает содержание изомеров H_4eAQH_2 . Доля антронов возрастает до 14.9% после поглощения 1.2 моль H_2 /моль eAQ. Это является отличительной чертой катализатора 1%Pd/HZSM-5, т.к. обычно скорость насыщения ароматических колец при использовании немодифицированных палладиевых катализаторов превалирует над скоростью гидрогенолиза связи C–OH [8]. В то же время введение фосфора в состав палладиевых частиц в значительной

Поглощение H_2 , ммоль

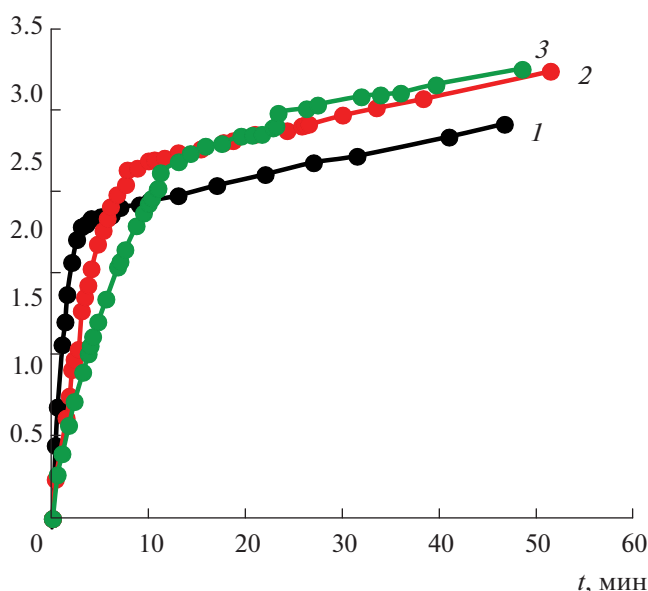


Рис. 2. Кинетические кривые гидрирования eAQ под действием катализаторов 1%Pd/HZSM-5 (1) и 3%Pd–nP/HZSM-5 при $n = 0.3$ (2) и 1.0 (3). Условия реакции: $T = 50^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2 \text{ атм}$, $v(\text{eAQ}) = 2.116 \text{ ммоль}$, $v(\text{Pd}) = 2 \times 10^{-5} \text{ моль}$, растворитель — толуол–октанол-1 (10 мл : 10 мл).

мере подавляет оба побочных процесса — и гидрогенолиз, и насыщение ароматических колец, увеличивая выход H_2O_2 .

На наш взгляд, причина роста вклада гидрогенолиза при проведении реакции гидрирования eAQ под действием образца 1%Pd/HZSM-5 связана с декатионированной формой цеолитного носителя. В отличие от одно- и двухатомных фенолов бензольного ряда, для полициклических конденсированных ароматических соединений различие в термодинамической устойчивости фенольной и диеноновой формы резко уменьшается. В частности, для 9-дигидроксиантрацена термодинамически стабильной становится уже кето-форма антрона [32]. Устойчивость таутомерной кето-формы возрастает при переходе к полиатомным фенолам. Т.е. образующийся в ходе гидрирования eAQH_2 должен присутствовать в виде двух изомеров: в енольной и кето-форме [31]. На таутомерное равновесие в некоторой степени может влиять кислотно-основная среда. Образованию кето-формы благоприятствуют кислая среда [33] (схема 1):

Таутомеризация енольной-формы eAQH_2 в 2-этил-10-гидрокси-9-антрон (2-этилокс-антрон) ($\text{II} \rightarrow \text{III}$ на схеме 1) является стадией, предшествующей гидрогенолизу связи C–O в eAQH_2 [33]. Увеличение доли антронов в ходе

гидрирования eAQ под действием катализатора 1%Pd/HZSM-5 логично связать с участием протонов, компенсирующих заряд цеолитного каркаса, в смещении кето-енольного равновесия в сторону кето-формы.

Таким образом, экспериментальные данные однозначно указывают на промотирующее действие фосфора на селективность гидрирования eAQ и, как следствие этого, на выход H_2O_2 под действием палладиевых катализаторов, нанесенных на цеолит ZSM-5 в Na- и H-форме. Среди рассмотренных образцов наиболее эффективным оказался 3%Pd–0.3P/HZSM-5. По активности в гидрировании eAQ ($a = 21 \text{ мин}^{-1}$, $S = 94\%$, $T = 50^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2 \text{ атм}$) катализатор 3%Pd–0.3P/HZSM-5 превосходит как образец 0.5%Pd–0.3P/C ($d = 3.6 \pm 0.9 \text{ нм}$, $a = 7 \text{ мин}^{-1}$, $S = 93\%$, $T = 50^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2 \text{ атм}$) [26], так и ряд литературных аналогов: Pd/SiO₂ ($a = 12 \text{ мин}^{-1}$, $S = 65\%$, $T = 62^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$) [7], Pd/Al₂O₃ ($a = 10 \text{ мин}^{-1}$, $S = 80\%$, $T = 55^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$) [34], Pd/PVP ($d < 2 \text{ нм}$, $a = 0.12 \text{ мин}^{-1}$, $S = 98\%$, $T = 64^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2 \text{ атм}$) [35], не уступая им по выходу H_2O_2 .

Причины модифицирующего действия фосфора на свойства катализаторов 3%Pd–*n*P/NaZSM-5 и 3%Pd–*n*P/HZSM-5, частицы которых представляют собой твердый раствор фосфора в палладии [36, 37], могут быть различными. Промотирующее действие фосфора на активность катализаторов 3%Pd–*n*P/NaZSM-5 в гидрировании eAQ, рассчитанной при 50-ной% конверсии субстрата, в сравнении с образцами Pd/NaZSM-5 логич-

но связать с изменением дисперсности образцов. Действительно, по данным ПЭМ [37, 38] среднечисленный размер высококонтрастных частиц уменьшается от $26.2 \pm 8.7 \text{ нм}$ (0.5%Pd/NaZSM-5) до $9.2 \pm 1.8 \text{ нм}$ (3%Pd–0.3P/NaZSM-5), $10.5 \pm 2.4 \text{ нм}$ (3%Pd–0.7P/NaZSM-5) и $9.6 \pm 1.9 \text{ нм}$ (3%Pd–1.0P/NaZSM-5) (рис. 3).

С ростом массового содержания палладия в образцах Pd/NaZSM-5 от 0.5 до 3% дисперсность снижается в 2.3 раза. Но даже образец 0.5%Pd/NaZSM-5 значительно уступает Pd–P-катализаторам по дисперсности (табл. 1). Именно этим и обусловлена очень малая активность немодифицированных палладиевых катализаторов 0.5%Pd/NaZSM-5 и 3%Pd/NaZSM-5, нанесенных на цеолит NaZSM-5, в гидрировании eAQ.

Более высокодисперсные системы образуются при формировании Pd–P-катализаторов в среде толуола и при нанесении на цеолит HZSM-5. В этом случае средний размер Pd- и Pd–P-частиц в катализаторах изменяется от $10.9 \pm 2.9 \text{ нм}$ (1 %Pd/HZSM-5) до $4.8 \pm 1.6 \text{ нм}$ (3%Pd–0.3P/HZSM-5) и $5.5 \pm 1.2 \text{ нм}$ (3%Pd–1.0P/HZSM-5) (рис. 4). При этом, несмотря на большую дисперсность Pd–P-образцов, они характеризуются меньшей активностью в гидрировании eAQ (табл. 1).

Однако дисперсность не является единственной причиной модифицирующего действия фосфора на свойства палладиевых катализаторов в гидрировании eAQ. Сравнение результатов кинетических экспериментов и данных ПЭМ

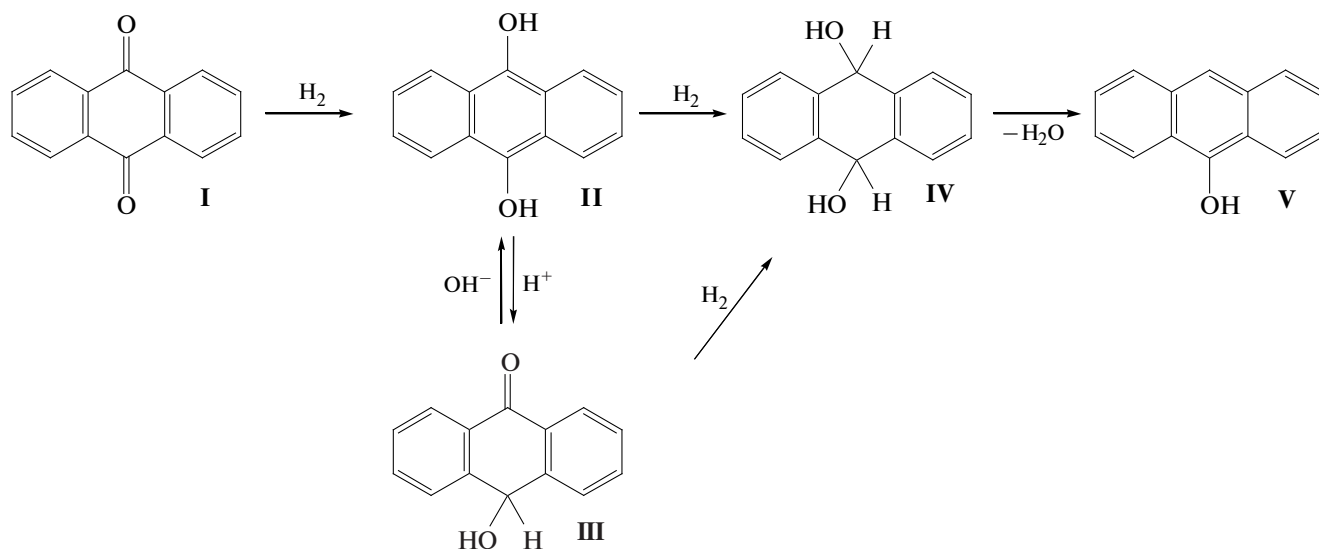


Схема 1. Схема побочного процесса – гидрогенолиза eAQH₂.

показывает, что размеры частиц катализаторов Pd–*n*P/NaZSM-5 (*n* = 0.3, 0.7, 1.0) близки между собой, а выходы H₂O₂ в их присутствии отличаются. Также средние диаметры Pd–P- и Pd-частиц в образцах 3%Pd–*n*P/NaZSM-5 и 1%Pd/HZSM-5 близки, а активность и выход H₂O₂ различны (рис. 3, 4). Следовательно, введение фосфора в состав палладиевых катализаторов влияет и на другие их свойства. Основные характеристики Pd–P-образцов представлены в табл. 2.

По данным МС ИСП, во всех Pd–P-катализаторах фосфор действительно присутствует. Экспериментально определенное соотношение P : Pd для образцов Pd–*n*P/NaZSM-5 близко к исходному, а для образцов Pd–*n*P/HZSM-5 ниже на 25–30% (табл. 2). Фосфор, входящий в состав палладийсодержащих частиц, наряду с изменением дисперсности, должен оказывать влияние на состояние поверхностного слоя катализаторов. Ранее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) мы показали [21], что на поверхности Pd–P-частиц, нанесенных на цеолит NaZSM-5, преобладают

две химические формы Pd: Pd⁰ ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.3\text{--}335.4$ эВ) и Pd^{δ+} ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.4\text{--}336.6$ эВ, $0 < \delta < 2$) (табл. 3). Фосфор на поверхности Pd–P-частиц представлен только двумя окисленными формами: H₂PO₃[–] ($E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 133.6$ эВ) и PO₄^{3–} ($E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 135.1$ эВ). Отсутствие на поверхности 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 и 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 фосфора в виде фосфида связано с его небольшой поверхностной концентрацией и легкостью его окисления [21]. Данный вывод был подтвержден переводом образцов 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 и 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 в кристаллическое состояние путем термостатирования при 400°C в аргоне в течение 4 ч. По данным РФА, прокаленный образец 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 (условное обозначение 3%Pd–0.3P/NaZSM-5*) содержит смесь Pd и фосфидов палладия Pd₃P, Pd₃P_{0.95}, Pd₃P_{0.8} и Pd₆P [21]. После прокаливания образца 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 методом РФА идентифицирован кристаллический фосфид Pd₃P [37].

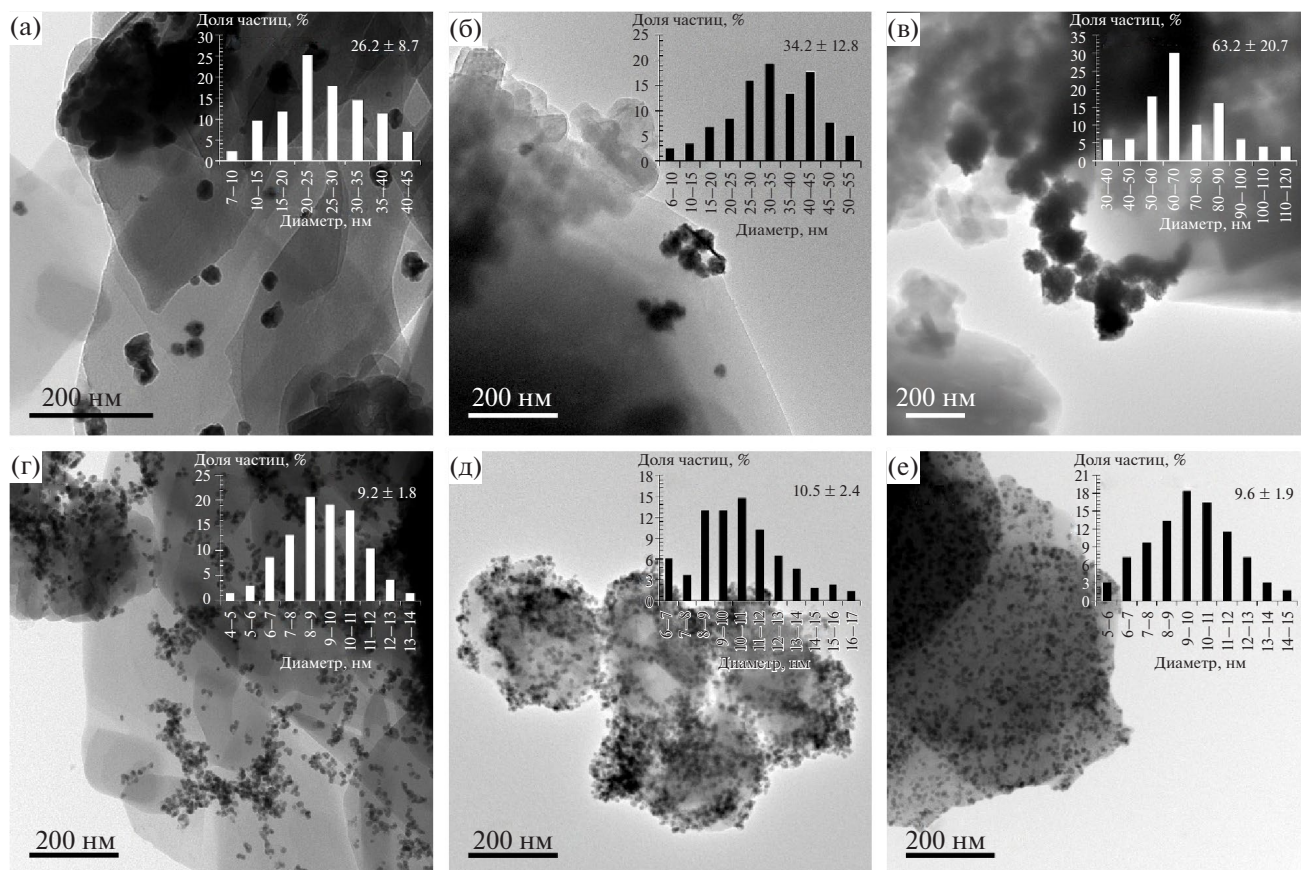


Рис. 3. Снимки ПЭМ образцов 0.5%Pd/NaZSM-5 (а), 1.0%Pd/NaZSM-5 (б), 3.0%Pd/NaZSM-5 (в), 3.0%Pd–0.3P/NaZSM-5 (г), 3.0%Pd–0.7P/NaZSM-5 (д) и 3.0%Pd–1.0P/NaZSM-5 (е).

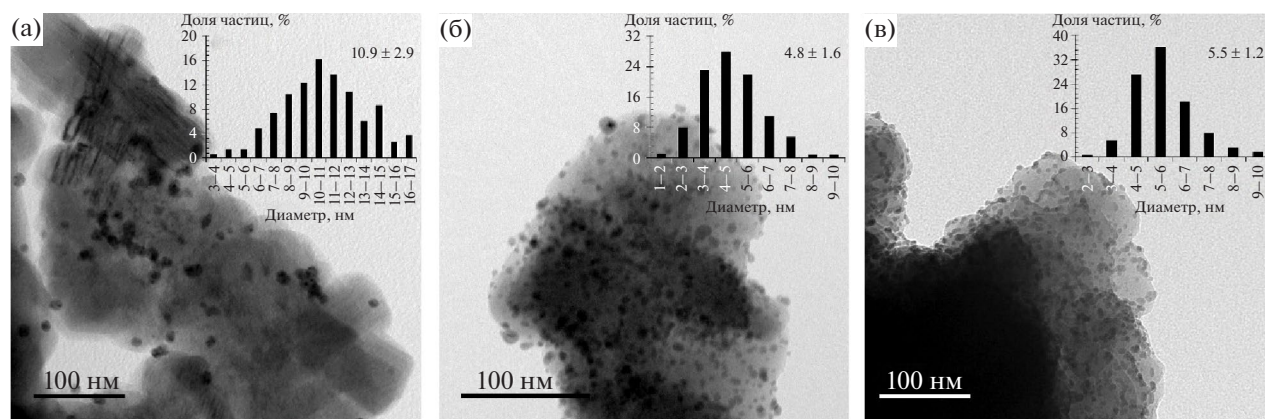


Рис. 4. Снимки ПЭМ образцов 1% Pd/HZSM-5 (а), 3.0%Pd–0.3P/HZSM-5 (б) и 3.0%Pd–1.0P/HZSM-5 (в).

После удаления поверхностных фосфатов/фосфитов диметиламмония термостатированием образца 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 при 400°C методом РФЭС были зафиксированы энергии связи Pd и P, соответствующие фосфидам ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.5$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 129.5$ эВ) [21] (табл. 3).

С одной стороны, наличие различных поверхностных химических форм палладия важно как для активации H_2 , так и eAQ. В хемосорбции водорода активнее металлические ансамбли с более высокой электронной плотностью на Pd [39, 40]. В то же время, по мнению авторов [41], электронодефицитные атомы Pd могут выступать в качестве электрофильных центров для адсорбции и активации карбонильной группы eAQ по механизму электрофильной активации $\text{C}=\text{O}$. Однако для исследованных прокаленных и непрокаленных образцов 3%Pd–*n*P/NaZSM-5 отсутствует корреляционная зависимость между соотношением химических форм палладия на поверхности катализаторов и их свойствами

в гидрировании eAQ (табл. 1, 3). В частности, несмотря на близость поверхностных концентраций Pd^0 и $\text{Pd}^{\delta+}$ (0.71 ат.% Pd^0 , 0.16 ат.% $\text{Pd}^{\delta+}$ для 3%Pd–0.3P/NaZSM-5* и 0.78 ат.% Pd^0 , 0.19 ат.% $\text{Pd}^{\delta+}$ для 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 [21]), свойства образцов 3%Pd–0.3P/NaZSM-5* и 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 в гидрировании eAQ значительно отличаются. Кроме того, поверхностная концентрация Pd^0 в образце 3%Pd–0.3P/NaZSM-5* в 2 раза больше, чем в непрокаленном образце 3%Pd–0.3P/NaZSM-5, а активность в 7 раз ниже (табл. 1). Резкое снижение активности в гидрировании eAQ наблюдалось и при использовании катализатора 3%Pd–1.0P/NaZSM-5* (табл. 1).

Столь значительное падение активности при переходе от структурно неупорядоченных твердых растворов фосфора в палладии к кристаллическим фосфидам нельзя объяснить уменьшением дисперсности катализаторов. Средней размер высококонтрастных частиц в образце 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 до прокаливания равен

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

Катализатор	Массовое содержание Pd и P, % (МС ИСП)		Массовое содержание Pd, % (ААА)	Отношение P : Pd (эксп.)	d_a^a , нм (ПЭМ)	$d_{\text{ПЭМ}}^b$, нм (ПЭМ)	$D_{\text{ПЭМ}}^b$, %
	Pd	P					
0.5%Pd/NaZSM-5	0.43	—	0.37	—	26.2 ± 8.7	31.6	3.35
3%Pd–0.3P/NaZSM-5	2.61	0.28	2.55	0.37	9.2 ± 1.8	9.9	10.7
3%Pd–0.7P/NaZSM-5	2.43	0.56	2.53	0.79	10.5 ± 2.4	11.6	9.1
3%Pd–1.0P/NaZSM-5	1.73	0.65	1.64	1.28	9.6 ± 1.9	10.4	10.2
1%Pd/HZSM-5	0.74	—	0.73	—	10.9 ± 2.9	12.3	8.6
3%Pd–0.3P/HZSM-5	2.77	0.19	2.83	0.23	4.8 ± 1.6	6.0	17.5
3%Pd–1.0P/HZSM-5	2.83	0.59	2.84	0.71	5.5 ± 1.2	6.0	17.5

d_a^a — среднеарифметический диаметр; $d_{\text{ПЭМ}}^b$ — среднеповерхностный диаметр; $D_{\text{ПЭМ}}^b$ — дисперсность.

Таблица 3. Основные данные РФЭС образцов Pd- и Pd–P-катализаторов (по результатам [21])

Катализатор	Энергия связи, эВ (концентрация, ат. %)			
	Pd3d _{5/2}	P2p		
		H ₂ PO ₃ [–]	PO ₄ ^{3–}	Pd _x P
3%Pd/NaZSM-5	335.4 (0.05)	—	—	—
	336.3 (0.05)			
	338.2 (0.02)			
3%Pd–0.3P/NaZSM-5	335.4 (0.36)	133.8 (0.35)	135.2 (0.24)	—
	336.6 (0.40)			
	338.2 (0.09)			
3%Pd–0.3P/NaZSM-5*	335.5 (0.71)	133.8 (0.28)	—	129.5 (0.07)
	336.2 (0.16)			
	338.1 (0.06)			
3%Pd–1.0P/NaZSM-5	335.4 (0.78)	133.3 (1.3)	134.2 (1.4)	—
	336.6 (0.19)			
	338.2 (0.13)			

Прочерки означают отсутствие соответствующих форм фосфора.

9.6 ± 1.9 нм, а после термостатирования при 400°С он составляет 9.3 ± 4.8 нм. Изменения в среднем размере частиц до и после прокаливания находятся на уровне погрешности их определения.

С ростом отношения Р : Pd, с одной стороны, возрастает поверхностная концентрация фосфат- и фосфит-ионов в катализаторах Pd–*n*P/NaZSM-5. С другой стороны, изменяется структурная упорядоченность Pd–Р-частиц. В частности, на дифрактограмме катализатора 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 кроме рефлексов носителя регистрируется только уширенный пик в области углов отражения 2θ 35°–45° (рис. 5, дифрактограмма 4). Центр тяжести широкого пика в этой области дифракции (2θ = 40°) совпадает как с межплоскостным расстоянием грани Pd(111), так и рефлексами фосфидов, обогащенных палладием. Несмотря на близкое массовое содержание палладия в образцах 3%Pd/NaZSM-5 и 3%Pd–0.3P/NaZSM-5, интенсивность пика в области 2θ 40° для образца 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 меньше, а полуширина больше, чем у 3%Pd/NaZSM-5 (рис. 5, дифрактограммы 4, 5). Для катализаторов 3%Pd–0.7P/NaZSM-5 и 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 рефлексы в области углов дифракции 40° вообще не наблюдаются, что указывает на их квазиаморфный характер.

Отсутствие рефлексов Pd в области углов 2θ 40° на рентгенограмме образцов 3%Pd–0.7P/NaZSM-5 и 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 указывает на то, что периодичность структуры

в Pd–Р-частицах распространяется менее чем на 2–3 нм [42]. Т.к. атомный радиус фосфора в фосфидах (0.109 нм) существенно больше, чем углерода (0.071 нм) или азота (0.065 нм), то атом фосфора не вписывается в обычные октаэдрические пустоты, образованные атомами металла с плотной упаковкой. Поэтому с ростом отно-

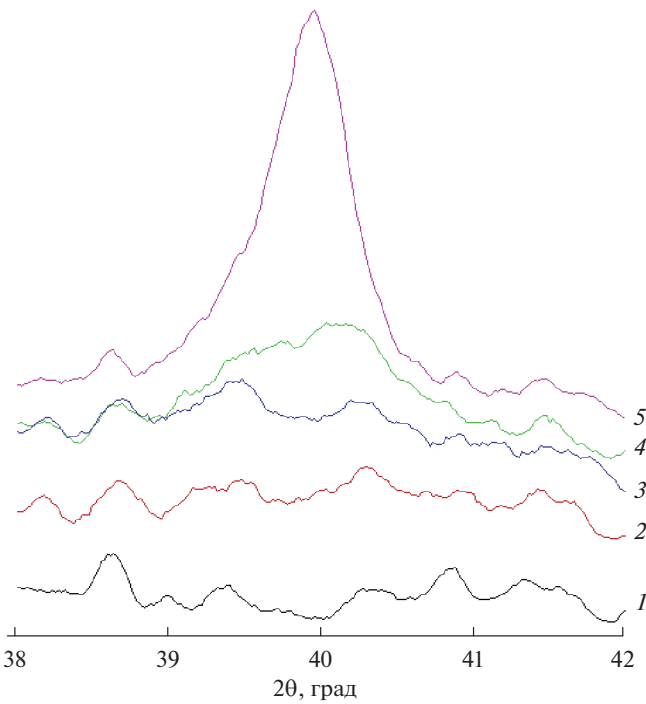


Рис. 5. Узкая область дифрактограмм образцов NaZSM-5 (1), 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 (2), 3%Pd–0.7P/NaZSM-5 (3), 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 (4) и 3%Pd/NaZSM-5 (5).

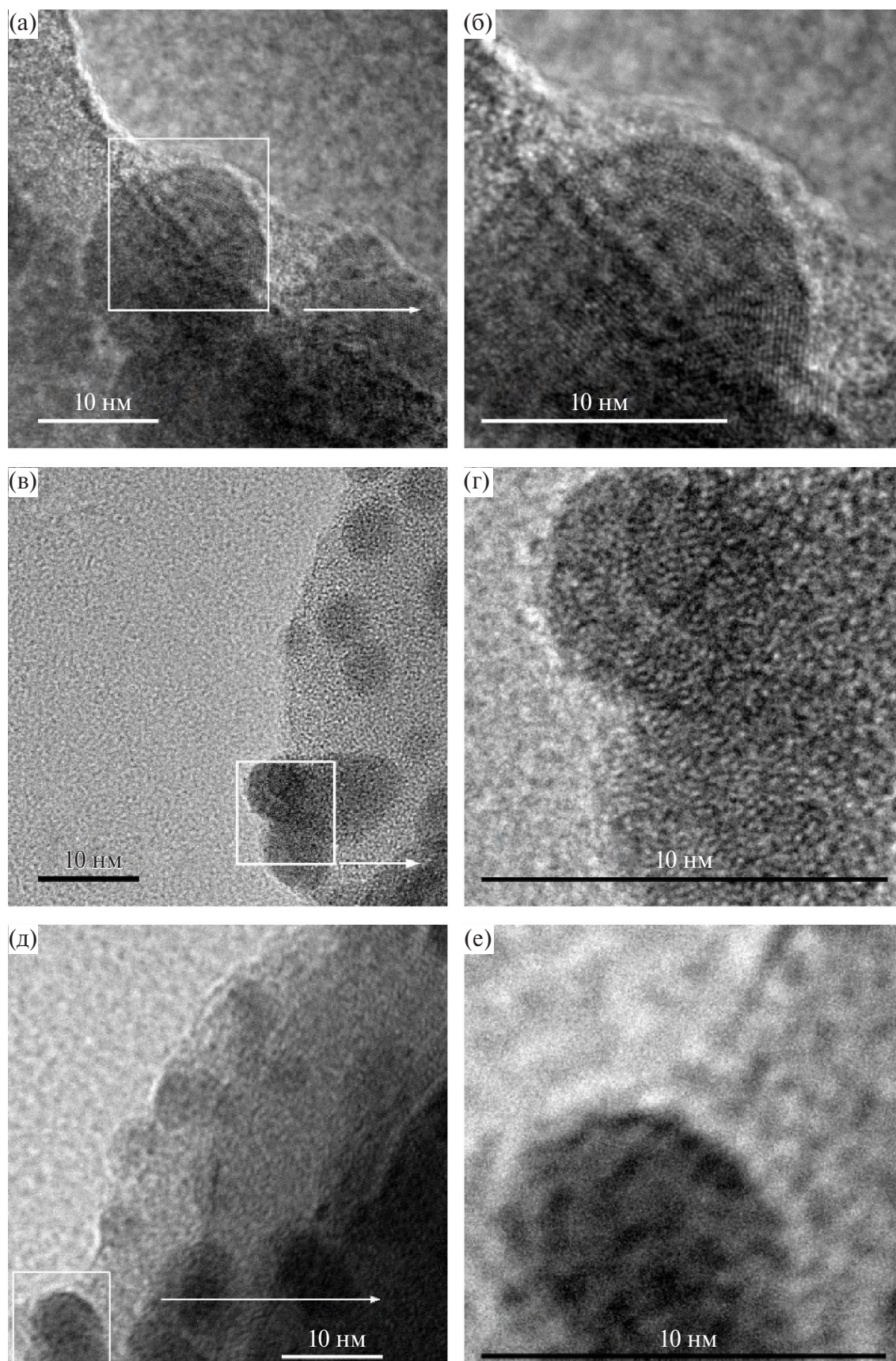


Рис. 6. Снимки ПЭМ ВР образцов Pd–1.0P/NaZSM-5 (а–б), Pd–0.3P/HZSM-5 (в–г) и Pd–1.0P/HZSM-5 (д–е).

шения $P : Pd$ в твердом растворе P в Pd структурная неупорядоченность $Pd-P$ -катализаторов, полученных в мягких условиях, возрастает. По данным РФА, эффективные в гидрировании eAQ катализаторы $3\%Pd-0.3P/HZSM-5$ и $3\%Pd-1.0P/HZSM-5$ также находятся в рентгеноаморфном состоянии. Вывод о квазиаморфном характере образцов, сделанный на основе анализа дифрактограмм, согласуется с данными ПЭМ ВР (рис. 6). Высокий выход H_2O_2 в присутствии аморфных $Ni-B$ - и $Ni-Cr-B$ -сплавов, в отличие от кристаллических никелевых катализаторов, из-за их меньшей, чем у Ni Ренея, активности в гидрировании ароматических колец отмечалось и в работе [43].

С одной стороны, вхождение фосфора в состав частиц палладиевого катализатора уменьшает концентрацию так называемого “неселективного” водорода в приповерхностном слое [44], который благоприятствует протеканию побочных процессов. С другой стороны, рентгеноаморфное состояние $Pd-P$ -образцов может влиять на адсорбционную структуру молекул eAQ и, как следствие этого, на теплоту адсорбции и вклад побочных процессов. Мостиковая адсорбционная структура eAQ , которая включает два σ - и шесть π -взаимодействий между eAQ и гранью $Pd(111)$, более устойчива, чем перпендикулярная ориентация молекулы eAQ по кислороду $C=O$ -группы [45]. Для насыщения ароматических колец алкилантрахинонов также более благоприятны кристаллиты палладия, содержащие грань $Pd(111)$ [46]. В свою очередь, размер ОКР кристаллитов палладия влияет на соотношение скоростей двух побочных процессов — насыщения ароматического кольца и гидрогенолиза связи $C-OH$ в $eAQH_2$ [6, 47]. Мелкие кластеры палладия (1.5–3 нм) в системах циглеровского типа ускоряют преимущественно гидрирование ароматических колец 2-этил-9,10-антрагидрохинона, крупные звездоподобные кристаллиты — гидрогенолиз 2-этил-9,10-антрагидрохинона.

В то же время вхождение фосфора в кристаллическую решетку палладия, как и наличие на поверхности фосфат/фосфит-ионов способствуют разбиению ансамблей палладия. При этом твердые растворы фосфора в палладии содержат более прочносвязанный водород, не выгодный для гидрирования ароматического кольца [48].

Таким образом, уменьшение концентрации “неселективного” водорода при внедрении фосфора в кристаллическую решетку палладия, более прочносвязанный водород в твердых растворах фосфора в палладии и изменение адсорбционной структуры молекулы eAQ могут быть ответственны за модифицирующее действие фосфора на свойства палладиевых катализаторов. Однако, используя только эти данные, сложно объяснить столь резкое падение активности кристаллических фосфидов палладия, в которых также реализуется разбиение ансамблей палладия.

Известно, что восстановление хинонов сильными восстановителями ($LiAlH_4$, $NaBH_4$, $SnCl_2$ в сочетании с HCl , Zn в сочетании с CH_3COOH) протекает в две стадии. На первой стадии одноэлектронное восстановление приводит к образованию анион-радикала (семихинона). Присоединение на второй стадии еще одного электрона дает дианион, который в кислой среде превращается в двухатомный фенол (схема 2).

Аналогичный механизм гидрирования eAQ на кластерах Pd_6H_2 на основе квантовохимических исследований предложен в работе [49]. При этом электрон от атома водорода передается не напрямую к электроноакцепторной реакционноспособной группе $C=O$. Перенос электронной плотности между алкилантрахиноном и Pd_6H_2 происходит по пути: активный водород $\rightarrow$ атом $Pd_H \rightarrow$ атом $C_4 \rightarrow$ карбонильная группа. Т.е. атомы Pd_H и C_4 действуют как мостик для переноса электронов от активного водорода к карбонильной группе алкилантрахинона. Если механизм гидрирования eAQ под действием $Pd-P$ -катализаторов аналогичен, то резкое падение катали-

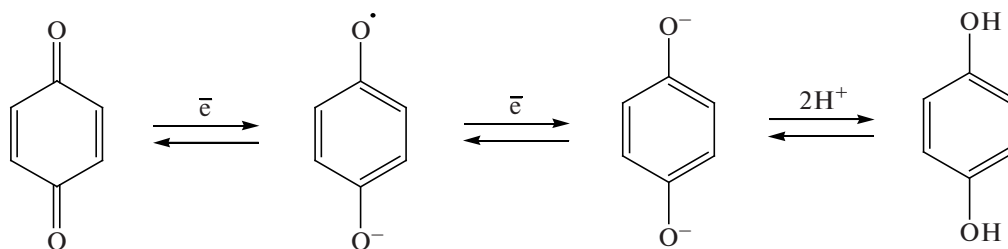


Схема 2. Схема восстановления хинона сильными восстановителями.

тической активности при переводе структурно неупорядоченных твердых растворов фосфора в палладии в кристаллическое состояние может быть следствием уменьшения их электрической проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено промотирующее действие фосфора на селективность гидрирования eAQ и дисперсность образцов 3%Pd–nP/NaZSM-5 и 3%Pd–nP/HZSM-5 ($n = 0 \div 1.0$). Выход H_2O_2 в методе гидрирование/окисление eAQ возрастает от 72–77% (1%Pd/HZSM-5) до 92–99% для Pd–P-катализаторов. Невысокое значение селективности под действием немодифицированного образца 1%Pd/HZSM-5 обусловлено преимущественно увеличением вклада побочного процесса – образования антронов – в сравнении с насыщением ароматических колец eAQH₂. Ускорение гидрогенолиза eAQH₂ происходит в результате смещения кето-енольного равновесия в кето-форму с участием протонов цеолитного носителя. Несмотря на снижение активности Pd–P-катализаторов в гидрировании eAQ в сравнении с немодифицированным 1%Pd/HZSM-5, наиболее эффективный образец 3%Pd–0.3P/HZSM-5 по активности ($a = 21 \text{ мин}^{-1}$) превосходит такие литературные аналоги как Pd/SiO₂, Pd/Al₂O₃, Pd/PVP, не уступая им по выходу H_2O_2 (94%). Модифицирующее действие фосфора на свойства палладиевых катализаторов в гидрировании eAQ обусловлено рядом факторов: повышением дисперсности, изменением поверхностных концентраций фосфат- и фосфит-ионов и формированием рентгеноаморфных структурно неупорядоченных твердых растворов фосфора в палладии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (FZZE-2023-0006; соглашение № 075-03-2023-036).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://скр-rf.ru/скр/3264/>), “Байкальского центра нанотехнологий” ИРНТУ (электронный микроскоп Tescan G2) и ЦКП Изотопно-геохимических ис-

следований (масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT 2). Цеолиты NaZSM-5 и HZSM-5 предоставлены к.х.н. Скорниковой С.А.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Menegazzo F., Signoretto M., Ghedini E., Strukul G. // *Catalyst*. 2019. V. 9. № 3. P. 251.
2. Ranganathan S., Sieber V. // *Catal*. 2018. V. 8. № 9. P. 379.
3. Мухомтова 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.
4. Liang J., Wang F., Li W., Zhang J., Guo C.-L. // *Mol. Catal*. 2022. V. 524. Art. 112264.
5. Campos-Martin J.M., Blanco-Brieva G., Fierro J.L. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2006. V. 45. № 42. P. 6962.
6. Стеренчук Т.П., Белых Л. Б., Скрипов Н.И., Санжиева С.Б., Гвоздовская К.Л., Шмидт Ф.К. // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 3. С. 286. (Stereenchuk T. P., Belykh L. B., Skripov N. I., Sanzhieva S.B., Gvozdevskaya K. L., Schmidt F. K. // *Kinetics and Catalysis*. 2018. V. 59. No. 3. P. 286.)
7. Drelinkiewicz A., Waksmundzka-Gora A. // *J. Mol. Catal. A. Chem*. 2006. V. 246. P. 167.
8. Petr J., Kurc L., Belohlav Z., Cerveny L. // *Chem. Eng. Process*. 2004. V. 43. P. 887.
9. Priyadarshini P., Ricciardulli T., Adams J.S., Yun Y. S., Flaherty D.W. // *J. Catal*. 2021. V. 399. P. 24.
10. Paunovic V., Ordonsky V.V., Sushkevich V.L., Schouten J.C., Nijhuis T.A. // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. P. 1161.
11. Bi R., Wang Q., Miao C., Feng J., Li D. // *Catal. Lett*. 2019. V. 149. P. 1286.
12. Ingle A.A., Ansari S.Z., Shende D.Z., Wasewar K.L., Pandit A.B. // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int*. 2022. V. 29. № 57. P. 86468.
13. Zhang J., Gao K., Wang S., Li W., Han Y. // *RSC Adv*. 2017. V. 7. № 11. P. 6447.
14. Yuan E., Wu C., Hou X., Dou M., Liu G., Li G., Wang L. // *J. Catal*. 2017. V. 347. P. 79.
15. Han Y., He Z., Wang S., Li W., Zhang J. // *Catal. Sci. Technol*. 2015. V. 5. P. 2630.
16. Ferrin P., Kandoi S., Nilekar A.U., Mavrikakis M. // *Surf. Sci*. 2012. V. 606. № 7. P. 679.
17. Li W., Wang F., Zhang X., Sun M., Hu J., Zhai Y., Lv G. // *Appl. Catal. A: Gen*. 2021. V. 619. Art. 118124.
18. Li X., Su H., Ren G., Wang S. // *Appl. Catal. A: Gen*. 2016. V. 517. P. 168.

19. Liu Y., McCue A.J., Li D. // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 9102.
20. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Kornaukhova T.A., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. // Mol. Catal. 2022. V. 528. Art. 112509.
21. Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Лихацкий М.Н., Миленская Е.А., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 6. С. 749.
22. Li D., Su H., Yan H., Yang X., Zhou J., Wang S. // Catal. 2022. V. 12. P. 1156.
23. Li A., Wang Y. H., Ren J., Zhang J. L., Li W., Guo C.L. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 593. Art. 117422.
24. Wu Z.-Y., Nan H., Shen S.-C., Chen M.-X., Liang H.-W., Huang C.-Q., Yao T., Chu S.-Q., Li W.-X., Yu S.-H. // CCS Chem. 2022. V. 4. P. 3051.
25. 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. № 6. P. 805.)
26. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Savanovich T.A., Schmidt F.K. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 589. Art. 117293.
27. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V. V., Tauson V.L., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 44. P. 4586.
28. 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.)
29. Matthews J.C., Nashua N.H., Wood L.L. USA Patent 3,474,464, 1969.
30. Sandri F., Danieli M., Zecca M., Centomo P. // Chem-CatChem. 2021. V. 13. P. 2653.
31. Drelinkiewicz A., Waksmundzka-Gora A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 246. P. 167.
32. Реутов О.А., Куриц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия в 4 частях. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 544 с.
33. Drelinkiewicz A., Laitinen R., Kangas R., Pursiainen J. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 284. P. 59.
34. Kosydar R., Drelinkiewicz A., Lalik E., Gurgul J. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 402. P. 121.
35. Drelinkiewicz A., Hasik M. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 177. P. 149.
36. Белых Л.Б., Миленская Е.А., Скрипов Н.И., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2024. В печати.
37. 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. Art. 119330.
38. Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Лихацкий М.Н., Миленская 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. № 6. P. 804.)
39. 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., Smirnov V.V., Zhanaveskin L.N., Zhanaveskin, K.L., Averyanov V.A. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. № 3. P. 231.)
40. Bi R., Wang Q., Miao C., Feng J., Li D. // Catal. Lett. 2019. V. 149. P. 1286.
41. Zhang J., Gao K., Wang S., Lia W., Han Y. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 6447.
42. Clausen B.S., Topsøe H., Frahm R. // Adv. Catal. 1998. V. 42. P. 315.
43. Fang J., Chen X., Liu B., Yan S., Qiao M., Li H., He H., Fan K. // J. Catal. 2005. V. 229 P. 97.
44. Stojewski M., Kowalska J., Jurczakowski R. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 9. P. 3707.
45. Kamachi T., Ogata T., E. Mori, K. Iura, N. Okuda, M. Nagata, K. Yoshizawa // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 8748.
46. Maccarrone M.J., Lederhos C.R., Torres G., Betti C., Coloma-Pascual F., Quiroga M.E., Yori J.C. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 90. P. 441.
47. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Schmidt F.K. // Catal. Commun. 2020. V. 146. Art. 106124.
48. Flanagan B.T.B., Biehl G.E., Clewley J.D., Kundqvist S., Anderson Y. // J.C.S. Faraday I. 1980. V. 76. P. 196.
49. Yuan E., Wang L., Zhang X., Feng R., Wu C., Li G. // ChemPhysChem. 2016. V. 17. P. 3974.

Effective Catalysts Based on Palladium-Phosphorus Particles for Hydrogen Peroxide Production by the Anthraquinone Method

L. B. Belykh^{1, *}, T. A. Kornaukhova¹, N. I. Skripov¹,
E. A. Milenkaya¹, A. A. Maltsev¹, and F. K. Schmidt¹

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

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

The properties of Pd–P catalysts supported on ZSM-5 zeolite in H- and Na-forms in the hydrogenation of 2-ethyl-9,10-anthraquinone under mild conditions were studied. The size and phase composition of Pd–P particles were determined using transmission electron microscopy and X-ray powder diffraction analysis. The promoting effect of phosphorus on the dispersion of palladium catalysts and the yield of H₂O₂ has been established. The influence of the decationized form of the zeolite support on the properties of palladium catalysts in the hydrogenation of 2-ethyl-9,10-anthraquinone was considered. It was shown that the deposition of Pd on HZSM-5 zeolite increases the contribution of 2-ethyl-9,10-anthrahydroquinone hydrogenolysis, reducing the yield of H₂O₂. Modification of palladium catalysts with phosphorus significantly suppresses both side processes: saturation of aromatic rings and hydrogenolysis of the C–OH bond of 2-ethyl-9,10-anthrahydroquinone. With an increase in the P:Pd ratio from 0 to 1.0, the yield of H₂O₂ increases from 72–77 to 92–99%. The main reasons for the promoting effect of phosphorus are discussed.

Keywords: hydrogen peroxide, 2-ethyl-9,10-anthraquinone, hydrogenation, palladium, phosphorus, XRD, TEM

FUNDING

The study was supported by the Ministry of Education and Science of Russia under the government contract (topic code: FZZE-2023-0006; agreement no. 075-03-2023-036).