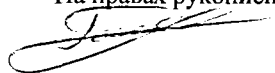


На правах рукописи



ГОРДИЕНКО АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

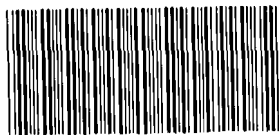
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ РАЗРАБОТКЕ
ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ
МОНОНЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПЕРОКСИДОМ
ВОДОРОДА**

02.00.04 – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



005560585

18 МАР 2015

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре физической химии и в научно-образовательном центре «МИТХТ-АСПЕКТ» ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»
(МИТХТ им. М.В. Ломоносова)

Научный руководитель: Флид Виталий Рафаилович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Цодиков Марк Вениаминович
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева Российской академии наук
Лаборатория "Каталитических нанотехнологий
заведующий лабораторией

Гаврилов Юрий Алексеевич
кандидат химических наук
ФГБУН Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
Лаборатория полимеризации на твердых
поверхностях, старший научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБУН Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Защита диссертации состоится «15» апреля 2015 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.120.05 при МИТХТ им. М.В. Ломоносова по адресу: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Диссертация и автореферат размещены на web-сайте: <http://www.mitht.ru/>

Автореферат разослан «15» апреля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Е.Е. Никишина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Стремительный рост производства тепло- и электроэнергии при сохранении экстенсивной структуры потребления, базирующейся на традиционном сырье (нефть, уголь, природный газ), неизбежно приведет к колоссальному увеличению эмиссии газовых отходов. Представленные в значительной степени углекислым газом, они негативно влияют на экологическую обстановку. Одним из путей решения этой проблемы является развитие технологий культивирования возобновляемой биомассы, представленной «зелеными» микроводорослями. По химическому составу получаемая биомасса состоит не менее чем на 50 % из триглицеридов жирных насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот подобно тем, что содержатся в растительных маслах зерновых культур. Современные подходы рассматривают возобновляемую биомассу как сырье для моторных топлив, в частности дизельных. Однако наличие в составе растительных масел различных функциональных групп, таких как карбоксильные и сложноэфирные группы, двойные С=C-связи, позволяет расширить спектр процессов их каталитической переработки в ценные продукты органического синтеза.

Весьма актуальным является развитие гетерогенно-каталитических реакций селективного окисления олефиновой связи триглицеридов ненасыщенных карбоновых кислот и их эфиров с использованием пероксида водорода и других окисляющих систем на его основе (пероксокислоты) как экологически чистых и дешевых окислителей. Перспективность развития данного направления дополняется принципиальной возможностью получения соединений, представляющих ценность для медицинских целей, производства смазочных материалов, красок, а также компонентов низкотемпературных дизельных и авиатоплив.

Цели и задачи. Основная цель работы заключалась в разработке гетерогенного катализатора окисления мононенасыщенных карбоновых кислот.

Исходя из цели работы, были поставлены следующие задачи:

1) получение ряда гетерогенно-каталитических систем, представленных нанесенными на мезопористый углеродный носитель Сибунит оксидами переходных металлов: Co, Rh, Ni, Pd, Cu и Ag;

2) установление совокупностью физико-химических методов исследования интегральных текстурных характеристик катализаторов и их активных компонентов;

3) выявление особенностей влияния природы активного компонента в реакции разложения пероксида водорода как потенциального окислителя ненасыщенных карбоновых кислот;

4) на основе систематических исследований выбор наиболее перспективного катализатора окисления мононенасыщенных кислот;

5) осуществление качественной оценки активности и селективности выбранного катализатора в целевой реакции окисления 9-октадеценовой (олеиновой) кислоты пероксидом водорода.

Научная новизна работы. В работе впервые были получены:

– гетерогенные каталитические системы, характеризующиеся низким содержанием (менее 1 масс. %) активного компонента, представленного нанесенным на поверхность мезопористого углеродного носителя Сибунит оксидом переходного металла: Co, Rh, Ni, Pd, Cu и Ag;

– интегральные текстурные характеристики синтезированных каталитических систем (удельная поверхность, объем и средний размер мезопор), а также текстурные характеристики их активных компонентов (размер поверхностных наночастиц, площадь их поверхности);

– данные, характеризующие влияние природы активного компонента в реакции разложения пероксида водорода на поверхности синтезированных катализаторов;

– катализатор селективного окисления мононенасыщенных карбоновых кислот – закрепленный на поверхности Сибунита оксид палладия;

– данные по количественному влиянию активного компонента и природы его связи с поверхностью углеродного носителя на кинетику разложения

пероксида водорода, позволившие оптимизировать выбранную каталитическую систему;

– результаты окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода на поверхности гетерогенного палладиевого катализатора, подтверждающие его активность и селективность в реакции окислительного расщепления олефиновой связи с образованием одноосновной нонановой (пеларгоновой) и двухосновной нонандиовой (азелаиновой) карбоновых кислот.

Методология и методы исследования. Для успешной реализации поставленных задач использовался комплекс современного аналитического оборудования. С целью установления поверхностных характеристик катализаторов и их активных компонентов применен адсорбционный (физическая и химическая адсорбция) анализ.

Фазовый состав и химическое состояние активного компонента на поверхности катализатора исследованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Размеры частиц активного компонента установлены с помощью химической адсорбции зондовой молекулы и подтверждены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Реакцию разложения пероксида водорода на поверхности твердофазных катализаторов в температурном интервале 25-70°C изучали в кинетических условиях волюмометрическим методом по выделению кислорода. Начальная концентрация пероксида водорода варьировали в интервале 0.06-0.22 моль·л⁻¹. Критериями выбора кинетической области были: постоянство удельной каталитической активности ($УКА_0$) – начальная скорость превращения пероксида водорода, отнесенная к загрузке катализатора в г·л⁻¹ и независимость скорости реакции от фракционного состава в условиях быстро протекающей реакции. Основные кинетические характеристики получены аппроксимацией полученных экспериментальных данных.

Для качественного и количественного анализа продуктов реакции каталитического окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода были

использованы газо-жидкостная хроматография и хроматомасс-спектрометрия. Из-за трудностей ГЖХ-анализа высших карбоновых кислот в конце опыта реакционную смесь этерифицировали метанолом и анализировали сложные эфиры.

Положения, выносимые на защиту:

1. Данные по приготовлению гетерогенных катализаторов жидкофазного окисления мононенасыщенных карбоновых кислот пероксидом водорода, представленных нанесенными на мезопористый углеродный носитель Сибунит оксидами переходных металлов: Co, Rh, Ni, Pd, Cu и Ag, интегральные текстурные характеристики катализаторов и их активных компонентов.

2. Факторы, влияющие на характер каталитического разложения H_2O_2 на поверхности полученных катализаторов.

3. Подходы к выбору перспективного катализатора селективного окисления мононенасыщенных карбоновых кислот пероксидом водорода.

4. Данные по оптимизации выбранного катализатора.

5. Качественная оценка эффективности реакции жидкофазного окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода в присутствии оптимизированного гетерогенного катализатора.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Экспериментальные результаты, представленные в диссертационной работе, получены на современном высокоточном аналитическом оборудовании с применением воспроизводимых методик измерений. Математическая обработка данных проводилась с использованием аналитических программ Origin и Excel.

Апробация работы. Результаты, изложенные в работе, докладывались и обсуждались на IV Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2011» (Москва, Россия, 2011), VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, Россия, 2013), Международной научно-практической

конференции «Наука и образование в XXI веке» (Тамбов, Россия, 2013), Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Энергоэффективность: опыт и перспективы» (Москва, Россия, 2013).

Публикации. Основные материалы работы опубликованы в 4-х статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и 4-х тезисах докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 125 страницах, содержит 45 рисунков и 17 таблиц. Список цитируемой литературы включает 148 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приведено обоснование темы диссертационной работы, изложена цель, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

Основной текст диссертационной работы содержит литературный обзор, на основании которого сформулированы цели и задачи, экспериментальную часть, содержащую описание выполненных исследовательских работ, и обсуждение полученных результатов. Каждая из глав содержит разделы и подразделы, последовательно раскрывающие тему диссертационной работы.

Первая глава посвящена литературному обзору, в котором приведено обоснование причин необходимости перехода химической промышленности на возобновляемое сырье. Приведены сравнительные данные, показывающие эффективность их использования. Изложены существующие каталитические процессы переработки возобновляемого сырья в ценные продукты химической промышленности. Рассмотрены преимущества и недостатки таких подходов. Предложен круг перспективных процессов, представленных окислительной переработкой ненасыщенных карбоновых кислот и их метиловых эфиров как основных компонентов возобновляемого сырья. Такой подход позволяет расширить спектр получаемых ценных продуктов.

Во второй главе описаны используемые реактивы и методики приготовления катализаторов. В качестве носителя был выбран углеродный материал Сибунит. Причина его выбора заключалась в том, что согласно текстурным характеристикам, этот материал обладает высокоразвитой поверхностью, значительным объемом мезопор (диаметр более 2 нм) и практически полным отсутствием микропор (менее 2 нм). Такая пористая текстура выгодна при проведении реакции в жидкой фазе, так как минимизирует внутридиффузионные торможения. Вместе с этим поверхность Сибунита богата функциональными поверхностными группами (более 100 мкмоль·г⁻¹), которые способны химически связать (закрепить) активный компонент на углеродной поверхности.

Известные из литературных данных катализаторы окисления характеризуются содержанием активной фазы более 1 масс. %. Тем не менее, повышенное содержание активного компонента часто ухудшает процесс его закрепления на носителе. С учетом этого, при разработке гетерогенных катализаторов активный компонент использован в количестве 43 мкмоль·г⁻¹ (не более 0.5 масс. %) на поверхности Сибунита (далее обозначение катализаторов П-43-М/С). В качестве активного компонента применяли оксиды переходных металлов: Co, Rh, Ni, Pd, Cu и Ag. В главе II описаны методики определения пористой текстуры низкотемпературной физической адсорбции азота и определения удельной площади поверхности и размера частиц активного компонента хемосорбцией CO в сочетании с просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). Приведены методики определения фазового состава и зарядового состояния активного компонента методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) соответственно. Дано описание условий проводимых экспериментов по исследованию кинетических закономерностей разложения H₂O₂ на поверхности синтезированных катализаторов, целевой реакции каталитического окисления оленновой кислоты пероксидом водорода. Приведены условия ГЖХ- и

хроматомасс-спектрального анализа метиловых эфиров олеиновой кислоты и продуктов ее окисления.

Глава третья посвящена обсуждению результатов экспериментальных данных. Пропиточным методом синтезирована серия катализаторов, активная фаза которых представлена нанесенными на поверхность Сибунита оксидами переходных металлов: Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag с их содержанием $43 \text{ мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$ (не более 0.5 масс. %)

Для определения интегральных текстурных характеристик катализаторов и активных компонентов проведены исследования низкотемпературной ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) физической адсорбции азота и селективной хемосорбции монооксида углерода на их поверхности.

По данным анализа изотерм физической адсорбции N_2 на Сибуните и катализаторов на его основе наблюдаемые зависимости относятся к классу IV с петлей гистерезиса типа H3 по классификации ИЮПАК. Такой вид изотерм характерен для капиллярной конденсации азота в щелевидных порах. Интегральная удельная поверхность ($A_{\text{БЭТ}}$), полученная методом БЭТ, не превышает значения $343 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и почти не изменяется при нанесении активного компонента на поверхность Сибунита в количестве $43 \text{ мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$ (таблица 1). Незначительные изменения объема мезопор ($V_{\text{мп}}$) и их эффективного диаметра ($D_{\text{мп}}$) указывают на преимущественное распределение активного компонента на внешней поверхности углеродного носителя. Для оценки размера частиц кристаллитов активного компонента и площади занимаемой ими поверхности на гетерогенном катализаторе, использована стандартная методика, основанная на сорбционной емкости хемосорбированного CO при $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Из данных таблицы 1 следует, что при пропитке в количестве $43 \text{ мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$ на поверхности Сибунита формируются высокодисперсные наночастицы. Их средний размер (d_M) составляет 3.7 и 4.8 нм, а удельная площадь поверхности активного компонента (A_M) пропорциональна его содержанию в катализаторе.

Таблица 1. Текстульные характеристики углеродного носителя Сибунит (С) и катализаторов П-43-М/С на его основе (содержание активного компонента – 43 мкмоль·г⁻¹)

№ обр.	Наименование образца	$A_{БЭТ}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$C_{БЭТ}$	$D_{МП}, \text{нм}$	$V_{МП}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$A_M, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$d_M, \text{нм}$
1	С	343	128	5.6	0.48	-	-
2	П-43-Pd/С	342	123	5.8	0.49	0.48	4.8
3	П-43-Ni/С	318	123	5.3	0.42	0.51	3.7
4	П-43-Co/С	315	128	5.6	0.44	0.40	4.7
5	П-43-Cu/С	334	115	5.7	0.47	0.41	4.8
6	П-43-Ag/С	316	123	5.4	0.42	-	-
7	П-43-Rh/С	339	122	5.9	0.50	0.45	4.7

Полученные закономерности свидетельствуют о равномерном закреплении оксидов наносимых переходных металлов на поверхности Сибунита. Узкое распределение наночастиц активного компонента по размерам и равномерное их закрепление на поверхности являются важнейшими факторами при формировании эффективных гетерогенных катализаторов.

С целью выбора оптимального катализатора проведены кинетические исследования по разложению H_2O_2 в температурном интервале 25-70°C. Подобраны условия для осуществления реакции в кинетической области. Полученные закономерности свидетельствуют, что формальный порядок реакции (n) по H_2O_2 лежит в интервале значений от 0 до 1. На рисунке 1 представлены кинетические зависимости $C=f(t)$, $\ln W=f(\ln C)$ и $\ln UKA_0=f(\ln C_0)$, где W и UKA_0 – наблюдаемая текущая скорость реакции (моль·л⁻¹·с⁻¹) и начальная удельная каталитическая активность (моль·г⁻¹·с⁻¹) соответственно. Эти данные получены дифференцированием полиномов, описывающих кинетические кривые в заданном температурном диапазоне для катализаторов П-43-Cu/С и П-43-Pd/С. Из представленных зависимостей рассчитаны величины n . Аналогичные результаты получены и для других катализаторов.

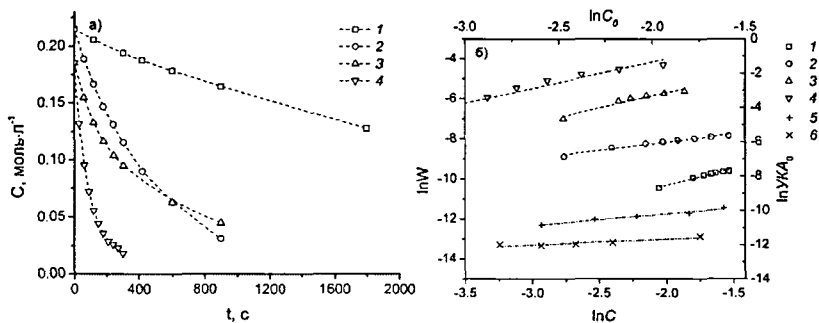


Рисунок 1 – Кинетические кривые $C=f(t)$ (а) и логарифмические зависимости (б) $\ln W=f(\ln C)$ для П-43-Pd/C и $C_0=0.22$ моль·л⁻¹: 40 °С – $n=1$ (1), 70 °С – $n=0.82$ (2); для П-43-Cu/C и $C_0=0.19$ моль·л⁻¹: 40 °С – $n=0.88$ (3), 70 °С – $n=0.92$ (4); $\ln YKA_0=f(\ln C_0)$ для П-43-Cu/C и $C_0=0.08-0.20$ моль·л⁻¹ при 25 °С – $n=0.94$ (5); для П-43-Pd/C и $C_0=0.06-0.18$ моль·л⁻¹ при 25 °С – $n=0.47$ (6)

Так катализатор П-43-Cu/C характеризуется величиной n , близкой к 1 во всем температурном диапазоне (рисунок 1 б). Наблюдаемый первый порядок по H_2O_2 также характерен для реакции с катализатором П-43-Ag/C. Порядок по H_2O_2 на катализаторе П-43-Pd/C характеризуется дробной величиной (от 0 до 1) при низких температурах и стремится к 1 при высоких температурах (рисунок 1 б). Подобные закономерности также наблюдаются при разложении H_2O_2 на поверхности катализатора П-43-Co/C. Катализаторы П-43-Ni/C и П-43-Rh/C проявляют низкую активность в разложении H_2O_2 . Для них наблюдаемый порядок реакции во всем температурном интервале близок к 0.

По проведенному анализу величины TOF_0 (начальная скорость реакции W_0 (моль·л⁻¹·с⁻¹), отнесенная к суммарному количеству активного компонента (моль Me)·л⁻¹) в исследованном температурном интервале и величинам n , установлено влияние природы активного компонента на характер разложения H_2O_2 . Это влияние качественно коррелирует с величиной энергией связи металла активного компонента с атомом кислорода. Указанная химическая связь М-О образуется в результате взаимодействия катализатора с окислителем.

Таблица 2. Кинетические закономерности каталитического разложения H_2O_2 в температурном интервале 25-70°C

№ обр.	Наименование образца	Наблюдаемый порядок по H_2O_2 (n)	$TOF_0^{25^\circ C}$, c^{-1}	Ea , $кДж \cdot моль^{-1}$	k_0 , c^{-1}
1	П-43-Ag/C	≈1	3.5	21.3	$1.8 \cdot 10^4$
2	П-43-Cu/C		1.2	33.3	$7.1 \cdot 10^5$
3	П-43-Co/C	0-1	0.32	59.1	$5.4 \cdot 10^9$
4	П-43-Pd/C		0.24	49.2	$9.3 \cdot 10^7$
5	П-43-Rh/C	≥0	-	32.2	$2.4 \cdot 10^4$
6	П-43-Ni/C		-	23.8	$5.9 \cdot 10^2$

Согласно проведенному анализу катализаторы, активные в разложении H_2O_2 , можно разделить на три группы. Наиболее активные среди них (П-43-Ag/C, П-43-Cu/C) характеризуются низкими значениями Ea и k_0 (таблица 2, образцы 1, 2) и целочисленными порядками по H_2O_2 . Для катализаторов П-43-Co/C, П-43-Pd/C наблюдаются относительно высокие значения Ea и k_0 (таблица 2, образцы 3 и 4 соответственно). Эти реакции характеризуются наличием дробного порядка по H_2O_2 , что, вероятно, указывает на сложный механизм их протекания. Катализаторы П-43-Rh/C и П-Ni/C (таблица 2, образцы 5 и 6 соответственно) малоактивны при разложении пероксида водорода.

На следующем этапе изучены закономерности реакции разложения H_2O_2 с использованием катализаторов П-43-Cu/C и П-43-Pd/C в условиях ингибирования радикально-цепных реакций. С этой целью использовали диметилсульфоксид (ДМСО), селективно реагирующий с ОН-радикалами, и хлорид калия (KCl) для выявления $\cdot O_2^-$ и ОН-радикалов. Количество ингибитора вводили в систему в мольном соотношении $[H_2O_2]:[Инг.] = 3:1$. Введение ингибиторов не подавляет, а лишь замедляет скорость разложения H_2O_2 (рисунок 2). Так, для катализатора П-43-Pd/C введение KCl и ДМСО равнозначно снижают (более чем в 1.5 раза) скорость разложения H_2O_2 , тогда как на катализаторе П-43-Cu/C введение KCl снижает скорость процесса в 2.5 раза, а в случае ДМСО - в 1.7 раз.

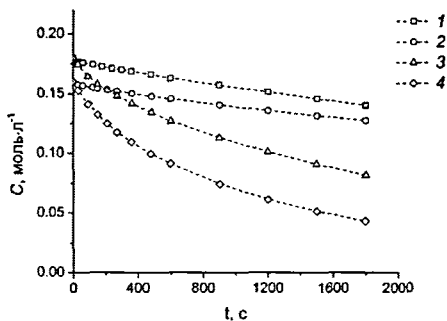


Рисунок 2 – Кинетические кривые разложения H_2O_2 при 25°C на П-43-Pd/C в присутствии KCl (1), ДМСО (2) и П-43-Cu/C в присутствии KCl (3), ДМСО (4).

Мольное соотношение $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Инг.}] = 3:1$

Таким образом, радикальные механизмы вносят значительный, но не определяющий вклад в реакцию. Серией специально поставленных экспериментов было показано, что разложение H_2O_2 протекает на поверхности Сибунита и при отсутствии активного компонента со скоростью на 70-75% ниже, чем для катализатора П-43-Pd/C. Эти данные указывают на незначительное дополнительное образование радикалов, стимулируемое палладием. На основании всей совокупности приведенных выше данных, характеризующих влияние природы активного компонента на разложение H_2O_2 , в качестве катализатора селективного окисления был выбран П-43-Pd/C.

В целях молекулярного дизайна катализатора и оптимизации его состава исследовано зарядовое состояние палладия, а также связь с поверхностью Сибунита.

При помощи метода РФЭС изучено зарядовое состояние палладия, его связь с поверхностными кислородными группами Сибунита. Основному состоянию атомов Pd соответствуют пики Pd $3d_{5/2}$ и Pd $3d_{3/2}$ с энергиями связи около 337.7 и 343.0 эВ соответственно. Данные значения характерны для палладия в степени окисления 2+ (превышение значений энергий связи на 0.7 эВ относительно PdO может быть связано с проявлением размерного эффекта наночастиц, рисунок 3).

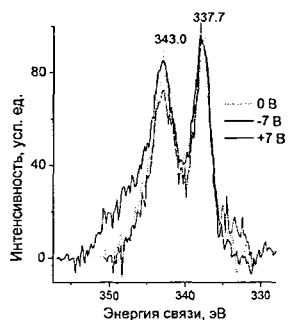


Рисунок 3 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры Pd 3d 0.46% Pd/C катализатора при различном напряжении смещения $U_{см}$: -7 В (1), 0 В (2), 7 В (3); спектры нормированы по площади

Из анализа спектров C 1s, O 1s Сибунита и катализатора П-43-Pd/C, установлено, что палладий химически связан (закреплен) с кислородными группами носителя, на что указывает выявленное отклонение спектра O 1s катализатора (рисунок 4б) при подаче напряжения -7 В.

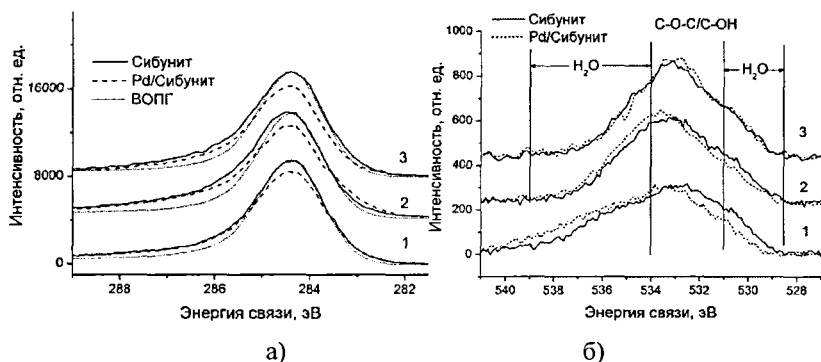


Рисунок 4 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры C 1s (а) и O 1s (б) носителя Сибунит и П-43-Pd/C катализатора, измеренные при различном напряжении смещения $U_{см}$: -7 В (1), 0 В (2), 7 В (3); спектры нормированы по площади

Из данных ПЭМ следует, что средняя величина размера наночастиц палладия составляет не более 4.0 нм. Это сопоставимо с величинами, полученными по хемосорбции CO (таблица 4).

Таблица 4. Сравнительные данные средних размеров наночастиц палладия в П-43-Pd/C катализаторе

Физико-химический метод анализа	d_{Pd} , нм
Хемосорбция CO*	4.8
ПЭМ	3.5÷5.5

* – размер частиц после восстановления

С целью оптимизации количества оксида палладия в катализаторе приготовлены образцы, содержащие активный компонент в интервале концентраций от $8.6 \text{ мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$ до $4.3 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$. Установлено, что слабое взаимодействие палладия с поверхностью носителя, получаемое при осаждении наночастиц на поверхность Сибунита, увеличивает долю непродуктивного разложения H_2O_2 (таблица 5). Это также проявляется при увеличении содержания палладия в катализаторе свыше $43 \text{ мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$. Методом РФА установлено, что с увеличением его содержания до $4.3 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ формируется фаза оксида палладия (JCPDS № 43-2024). Это влияет на связь активного компонента с носителем. Так, по данным термопрограммированной реакции восстановления (рисунок 5) видно, что увеличение содержания палладия способствует снижению пика поглощения водорода поверхностными палладиевыми частицами.

Таблица 5. Сравнительные кинетические данные палладиевых катализаторов, полученных различными методами: О – метод осаждения, П – метод пропитки

№ обр.	Наименование образца	TOF ^{25°C} , с ⁻¹	Ea , кДж·моль ⁻¹	k_0 , с ⁻¹
1	О-43-Pd/C	0.39	38.2	$1.8 \cdot 10^6$
2	П-43-Pd/C	0.24	49.2	$9.3 \cdot 10^7$

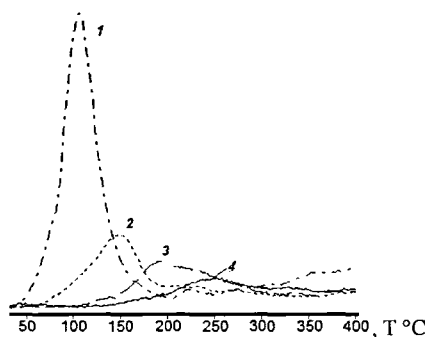
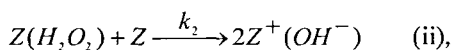
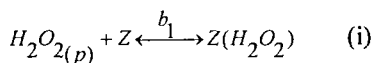


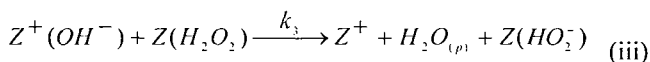
Рисунок 5 – Зависимость температуры восстановления палладия от его содержания в катализаторе $4.3 \cdot 10^3$ (1), 86 (2), 43 (3) и 8.6 (4) $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$

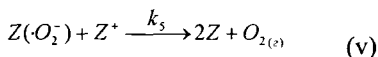
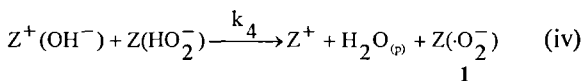
С учетом полученных экспериментальных данных предложен непротиворечивый механизм реакции разложения пероксида водорода на поверхности катализатора с закрепленным оксидом палладия. Так, начальной стадией является адсорбция молекулы H_2O_2 (i) с последующим разрывом связи О-О при участии ближайшего поверхностного палладиевого центра (ii), приводящего к формированию на поверхности OH^- -анионов, связанных с закрепленным палладиевым центром, окисленным Pd (III).



где $\text{Z}=\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Z}^+=\text{Pd}(\text{III})$.

Дальнейшие стадии (iii) и (iv) описывают формирование на поверхности катализатора палладиевого комплекса (1) с супероксидным анион-радикалом. Формирование таких комплексов характерно для различных переходных металлов, в том числе соединений палладия (II) в растворе. Отмечено, что подобные комплексы могут быть активны в окислении связей $\text{C}=\text{C}$, а при отсутствии окисляемого субстрата возможно выделение молекулярного кислорода по реакции (v).





Принимая стадию (i) квазиравновесной, стадию (ii) – лимитирующей, а также, что поверхность катализатора однородна, можно получить уравнение для скорости реакции:

$$W = \frac{k'C}{(1 + b_1C + \frac{2k_2}{k_3} + \frac{k_3}{k_4} b_1C + 2\sqrt{\frac{2k_2}{k_5} b_1C})^2}$$

Приняв в первом приближении допущение о малой степени заполнения поверхности катализатора кислородсодержащими палладиевыми интермедиатами, образующимися в стадиях (ii, iii и iv), найдены значения констант скорости лимитирующей стадии (k') реакции разложения пероксида водорода в температурном интервале 40-70 °С. На их основе рассчитаны значения констант скорости в пересчете на содержание поверхностного закрепленного палладия (k'_{Pd}) для катализаторов с разным содержанием Pd. Размерность k'_{Pd} – л·с⁻¹·(моль Pd)⁻¹ с учетом загрузки катализатора (г·л⁻¹) (таблица б).

Таблица б. Значения наблюдаемых констант скорости разложения H₂O₂ на поверхности катализаторов П-43-Pd/C и П-86-Pd/C в пересчете на 1 моль активного компонента: А – k' , с⁻¹, Б – k'_{Pd} , л·с⁻¹·(моль Pd)⁻¹.

№ обр.	Катализатор	40 °С		50 °С		60 °С		70 °С	
		А·10 ⁴	Б	А·10 ⁴	Б	А·10 ³	Б	А·10 ³	Б
1	П-43-Pd/C	2.97	2.44	6.94	5.83	1.35	11.3	3.04	25.3
2	П-86-Pd/C	4.17	1.97	12.3	5.00	3.14	13.4	4.75	20.8

Из температурной зависимости величин k'_{Pd} найдены значения энергии активации и предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса лимитирующей стадии разложения H₂O₂ соответственно: 69.0 кДж·моль⁻¹ и 8.0·10¹¹ л·с⁻¹·(моль Pd)⁻¹ для катализатора П-43-Pd/C и 69.7 кДж·моль⁻¹ и 8.8·10¹¹ л·с⁻¹·(моль Pd)⁻¹ для катализатора П-86-Pd/C.

Проведена качественная оценка эффективности катализатора П-43-Pd/C в реакции жидкофазного окисления олеиновой кислоты (ОК) 30% пероксидом водорода в присутствии уксусной кислоты (УК). Реакцию проводили в сообщающейся с атмосферой трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной водяным холодильником и магнитной мешалкой, при 80°C в течение 4 ч. Исходные компоненты были взяты в следующем мольном соотношении: ОК:H₂O₂:УК= 1:4:10 (ОК – 25.0 мл, H₂O₂ – 25.9 мл, УК – 18.1 мл). После проведения реакции продукты отмывали от уксусной кислоты холодной дистиллированной водой в ультразвуковой ванне. Потери органической фазы, не превышали 10%. Органическую фазу после дополнительной обработки подвергали химическому и хроматографическому анализу. Для сравнения в аналогичных условиях проводили реакцию в присутствии носителя Сибунит, не содержащего активный компонент. Результаты показали, что в последнем случае преимущественно протекает побочная реакция поликонденсации олеиновой кислоты.

Смесь исходных карбоновых кислот, взятых в качестве окисляемого субстрата, представляет собой олеиновую кислоту (№ 6, не менее 80%), линейные насыщенные (№№ 1, 2, 4, 5, 7) и мононенасыщенные (№ 3) карбоновые кислоты (суммарно не более 20%) (рисунок 6, таблица 7).

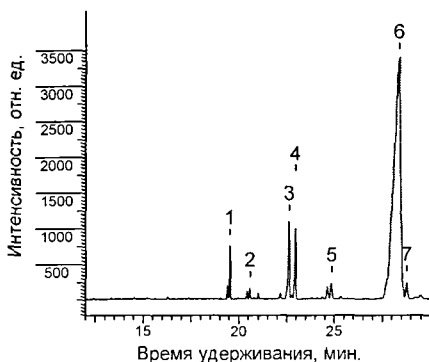


Рисунок 6 – ГЖХ-анализ метиловых эфиров карбоновых кислот: MeC₁₄:0 (1), MeC₁₅:0 (2), MeC₁₆:1 (3), MeC₁₆:0 (4), MeC₁₇:0 (5), MeC₁₈:1 (6), MeC₁₈:0 (7)

Таблица 7. Состав окисляемого субстрата

№ п/п	Метилловые эфиры карбоновых кислот	Обозначение	Время удерживания, мин.	Содержание, %
Насыщенные кислоты				
1	тетрадекановой (меристиновой)	MeC14:0	19.55	3.1
2	пентадекановой	MeC15:0	20.59	1.1
4	гексадекановой (пальмитиновой)	MeC16:0	22.96	2.9
5	гептадекановой (маргариновой)	MeC17:0	24.85	3.2
7	октадеценовой (стеариновой)	MeC18:0	28.80	1.0
Ненасыщенные кислоты				
3	цис-9-гексадеценовой	MeC16:1	22.62	7.3
6	цис-9-октадеценовой (олеиновой)	MeC18:1	28.39	81.4

Условия ГЖХ-анализа: капиллярная колонка ZB-5, детектор ПИД, $T_{\text{ПИД}} = 250^{\circ}\text{C}$, программируемый нагрев колонки от 60 до 230°C со скоростью нагрева $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, температура порта инъекции – 250°C .

Основными продуктами жидкофазного окисления олеиновой кислоты являются нонановая (пеларгоновая) и нонандиовая (азелаиновая) кислоты (рисунок 8, MeC9:0 и DMeC9:0 соответственно). Окислительное действие H_2O_2 селективно направлено на двойную C=C-связь. В качестве промежуточных соединений в незначительных количествах обнаружены нонаналь и 8-формилоктановая кислота, дальнейшее окисление которых приводит к образованию пеларгоновой и азелаиновой кислот. Вероятно, на первом этапе реакции образуется неидентифицированное нами малостабильное эпокси-соединение, из которого при дальнейшем окислении образуются продукты. Побочные направления протекания реакции не зафиксированы. Конверсия олеиновой кислоты, рассчитанная на основе данных йодометрического титрования по ГОСТ 5475-69, составляет 95% (рисунок 7).

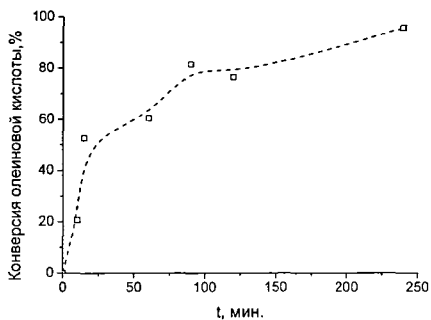


Рисунок 7 – Конверсия олеиновой кислоты по данным йодометрического титрования

ГЖХ-анализ показал, что в ходе реакции интенсивность сигналов, отвечающих за наличие в окисляемом субстрате ненасыщенных карбоновых кислот, падает, в то время как пики, соответствующие насыщенным карбоновым кислотам, остаются неизменными (рисунок 8).

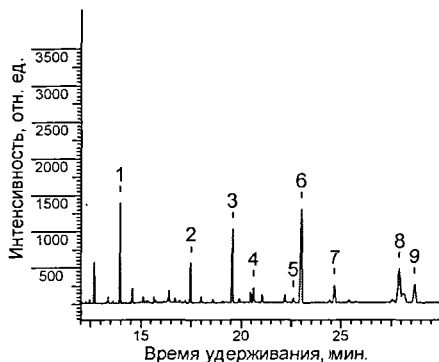


Рисунок 8 – ГЖХ-анализ смеси метиловых эфиров карбоновых кислот после 4 ч протекания реакции (катализатор П-43-Pd/C): MeC9:0 (1), DMeC9:0 (2), MeC14:0 (3), MeC15:0 (4), MeC16:1 (5), MeC16:0 (6), MeC17:0 (7), MeC18:1 (8), MeC18:0 (9)

Сведение материального баланса осуществляли при помощи химического анализа на содержание в органической фазе карбоксильных групп (ГОСТ 52110-2003 на кислотное число (КЧ)) до и после реакции. При полном

окислении ОК до целевых продуктов – пеларгоновой и азелаиновой кислот – суммарное количество карбоксильных групп должно возрасти в 3 раза. Проведение серии экспериментов с анализом КЧ, учитывая присутствие в исходной смеси 11,3 % примесных насыщенных кислот и 95% конверсию ОК, показало, что суммарный выход целевых продуктов составляет 65-72% (селективность – 68-75%).

Полученные результаты, несомненно, могут быть улучшены при оптимизации условий и более широком варьировании параметров процесса, в частности изменении соотношения реагентов и способе их подачи в реактор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы достигнуты следующие результаты:

1. Разработаны новые катализаторы на основе углеродного мезопористого материала Сибунит с пониженным содержанием активного компонента – соединений Co, Rh, Ni, Pd, Cu и Ag.

2. Совокупностью адсорбционных методов анализа – низкотемпературной адсорбции азота и хемосорбцией монооксида углерода – установлены интегральные текстурные характеристики катализаторов: удельная поверхность, размер и объем пор, размер наночастиц и площадь поверхности, занятой активным компонентом.

3. На основании экспериментально полученных кинетических данных по разложению H_2O_2 и влиянию на реакцию ингибиторов радикально-цепных реакций выбран наиболее эффективный палладиевый катализатор, представляющий собой закрепленный на поверхностных кислородсодержащих группах Сибунита оксид палладия (II), содержание которого составляет $43 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ (П-43-Pd/C).

4. Определено оптимальное содержание активного компонента (не более 0.5 % масс. Pd) в катализаторе на основе Сибунита. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии определены зарядовые состояния палладиевых наночастиц и их связь с поверхностными кислородными группами

носителя. Установлен эффект стабилизации палладиевых наночастиц. Методами просвечивающей электронной микроскопии и данными по хемосорбции СО определен их истинный размер.

5. Анализ кинетических закономерностей разложения H_2O_2 на поверхности катализатора П-43-Pd/C, в том числе в условиях ингибирования радикально-цепных реакций, указывает на их возможный вклад в суммарную реакцию. Предложен непротиворечивый механизм, лимитирующей стадией которого является диссоциация адсорбированной молекулы H_2O_2 с образованием на поверхности катализатора кислородсодержащих палладиевых интермедиатов, в дальнейшем приводящих к формированию комплексов Pd(II) с супероксидными анион-радикалами.

6. Установлена высокая каталитическая активность и селективность разработанного гетерогенного палладиевого катализатора в реакции окислительного расщепления двойной C=C связи в олеиновой кислоте с образованием пеларгоновой и азелаиновой кислот.

Основные научные результаты отражены в 4 статьях, опубликованных в российских рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Определение размеров частиц высокодисперсных материалов с помощью низкотемпературной адсорбции азота / А.В. Жилкина, А.А. Гордиенко, Н.А. Прокудина, Л.И. Трусов и др. // Журнал Физической химии. – 2013. – Т. 87, № 4. – С. 685-691;

2. Трусов, Л.И. Современные аспекты каталитической переработки возобновляемой высокоэнергонасыщенной биомассы в моторные топлива и другие ценные продукты / Л.И. Трусов, А.А. Гордиенко, Н.А. Прокудина [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2. URL: <http://www.science-education.ru/108-8728> (дата обращения: 02.04.2013);

3. Гордиенко, А.А. Изучение закономерностей жидкофазного разложения H_2O_2 на закрепленных на Сибуните палладиевых катализаторах (Pd(II)/C) / А.А. Гордиенко, В.Р. Флид // Вестник МИТХТ. – 2014. – Т. 9, № 2. – С. 87-93;

4. Гордиенко, А.А. Закономерности жидкофазного разложения H_2O_2 в присутствии закрепленных на мезопористом углеродном носителе оксидов переходных металлов / А.А. Гордиенко, А.А. Соколова, В.Р. Флид // Вестник МИТХТ. – 2014. – Т. 9, № 3. – С. 51-56.

Результаты работы прошли апробацию на 4 всероссийских и международных конференциях и опубликованы в сборниках тезисов:

1. Гордиенко, А.А. Получение «зеленых» углеводородных топлив / А.А. Гордиенко, Н.А. Прокудина, Л.И. Трусов // Сборник тезисов IV Молодежной научно-технической конференции «Научоемки химические технологии-2011». – Москва, 2011. – С. 85.

2. Гордиенко, А.А. Гетерогенно-каталитическое жидкофазное окисление мононенасыщенных карбоновых кислот / А.А. Гордиенко, Л.И. Трусов, В.Р. Флид // Сборник тезисов VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 125.

3. Гордиенко, А.А. Жидкофазное гетерогенно-каталитическое разложение H_2O_2 на Pd/C / А.А. Гордиенко, Н.А. Прокудина, Л.И. Трусов // Сборник тезисов Международной научно-практической конференции «Наука и образование в XXI веке». – Тамбов, 2013. – С. 56.

4. Трусов, Л.И. Разработка технологии и создание установки производства моторного топлива и других ценных продуктов из высокоэнергонасыщенной биомассы / Л.И. Трусов, А.А. Гордиенко, А.А. Соколова // Тезисы докладов Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Энергоэффективность: опыт и перспективы». – Москва, 2013. – С. 22.

Гордниенко Александр Александрович
Физико-химические подходы при разработке гетерогенного катализатора
окисления мононенасыщенных карбоновых кислот пероксидом водорода
Формат 60×90/16 Тираж 100 экз.

Подписано в печать 16.02.2015 Заказ № 246
Типография ООО «Генезис» 8 (495) 434-83-55
119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86