

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА: КАТАЛИЗАТОРЫ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ АТОМАМИ ПАЛЛАДИЯ НА γ - Al_2O_3

© 2023 г. Е. Г. Чепайкин^{1,*}, Г. Н. Менчикова¹, С. И. Помогайло^{1,2},
О. П. Ткаченко³, Л. М. Кустов³

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

² Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, 125190 Россия

³ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: echeper@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 26 декабря 2022 г.

После доработки 10 февраля 2023 г.

Принята к публикации 27 апреля 2023 г.

В работе предложен метод приготовления гетерогенного катализатора, содержащего изолированные атомы Pd на поверхности γ - Al_2O_3 . Метод состоит в предварительной гетерогенизации комплекса Pd с оксихиноном (например, ализарином) на γ - Al_2O_3 с последующим гидрогенолизом связи Pd-ализарин, восстановлением Pd(II) в Pd(0) и удалением ализарина. Катализатор был исследован методом ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения, и проявил высокую активность (242 моль продуктов (г·ат Pd)⁻¹·ч⁻¹) в реакции окисления пропана в ключевые продукты нефтехимии.

Ключевые слова: гетерогенизация катализатора, окисление пропана, палладий, гамма-оксид алюминия, ализарин

DOI: 10.31857/S0028242123020107, EDN: HLA AZQ

Актуальная проблема катализа – синтез ключевых продуктов нефтехимии (спиртов, альдегидов, кетонов, кислот) прямым окислением легких алканов [1]. Доступным сырьем для этого могут быть алканы природного и попутного нефтяного газов.

Для разработки каталитических систем прямого окисления алканов в качестве компонентов пригодны как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы. Ранее мы разработали подход к созданию гомогенных каталитических систем для парциального окисления алканов C_{1-4} . Эти системы состоят из комплекса основного металла-катализатора, сокатализатора, и совосстановителя. Роль каждого из компонентов обсуждается [2–4]. В гомогенном катализе комплексами металлов, как правило, действует каждая молекула катализатора. Такой катализ часто называют молекулярным.

В гетерогенном же катализе атомы активного металла расположены на носителе таким образом,

что образуют своего рода кластеры из нескольких атомов. При этом часть атомов не принимает участия в катализе из-за плохой доступности к ним реагентов. Для того, чтобы сочетать преимущества гомогенных (высокая активность и селективность) и гетерогенных (легкое отделение продуктов от катализатора и простота рециркуляции) катализаторов предложены различные методы [5].

Один из таких методов – приготовление катализаторов, содержащих изолированные атомы активного металла (single site catalysts). Для этого мы воспользовались данными о возможности гетерогенизации комплексов Pd(II) с оксихинонами на поверхности γ - Al_2O_3 [6]. Последующие гидрогенолиз связи Pd–оксихинон и отмывка лиганда должны приводить к катализаторам с изолированными атомами. Таким образом, цель данной работы – приготовление палладийсодержащих гетерогенных катализаторов с изолированными атомами палладия.

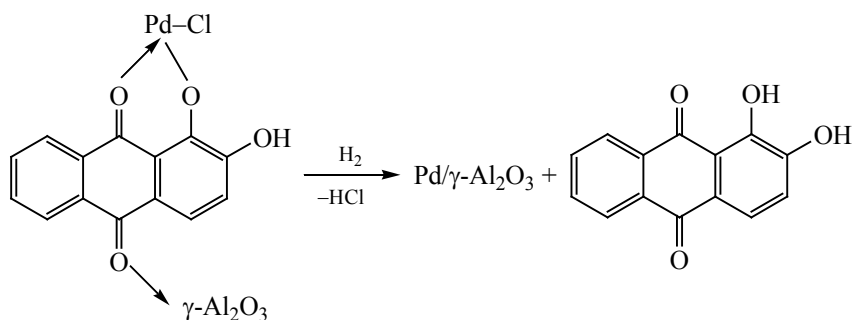


Рис. 1. Предполагаемое строение катализатора Pd-ализарин/ γ - Al_2O_3 и реакция его гидрогенолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон) $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ (ч.д.а. ТУ 6-09-07-1658-88); K_2PdCl_4 , синтезирован согласно методике [7]; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ООО «Сигма Тек», Россия); CH_3COOH (х.ч., 99.9%, АО «ЭКОС-1», Россия); H_2SO_4 (х.ч., 95.5 %, ООО «Сигма Тек», Россия); H_2O (бидистиллят); $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГОСТ 8136-85, фракция 0.315–0.4 мм. ООО «Сорбис Групп», Россия); ацетон, метанол, этанол, пропанол, изопропанол и *n*-бутанол (все – марки х.ч., АО «ЭКОС-1», Россия), предварительно перегоняли. Пропаналь (99.5%, «Sigma-Aldrich», США). Газы (производство России): CO (х.ч., 99.9%, АО «Линде Газ Рус»); C_3H_8 (99.8%, АО «Линде Газ Рус»); O_2 (ос.ч., 99.9%, ОАО «Московский газоперерабатывающий завод»); H_2 (99.9%, АО «Линде Газ Рус»; гелий (марка «Б», ООО «Газпром добыча Оренбург»).

Приготовление катализаторов

К 35 мл водно-спиртового раствора ализарина (2×10^{-3} М) при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 1.96 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (фракция 0.315–0.4 мм). Суспензию перемешивали в течение трех часов, и переносили на фильтр Шотта; отделенный осадок промывали дистиллированной водой. К полученному влажному осадку, перенесенному в колбу, добавляли 5 мл раствора (с содержанием 0.026 г) K_2PdCl_4 , перемешивали, и оставляли на ночь. На следующий день осадок отфильтровыва-

ли и сушили при 100°C . Полученный катализатор обрабатывали водородом при 250°C в течение 1.5 ч с целью гидрогенолиза связи Pd-ализарин с последующим удалением ализарина из катализатора. Затем катализатор отмывали от ализарина раствором уксусной кислоты, подкисленной серной кислотой, этанолом и водой до бесцветности промывных вод. Катализатор сушили в сушильном шкафу в течение 12 ч при 100°C .

Ализарин взаимодействует с атомами алюминия на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образует довольно прочные связи (рис. 1). При этом атом алюминия может связывать 2–3 молекулы ализарина [8, 9].

Исследование катализатора

Рентгенофазовый анализ катализатора осуществлен на дифрактометре ДРОН-3М (медное излучение, автоматизированная съемка). База данных PDF – 2 (The Powder Diffraction File, 1997 г.).

ИК-спектры диффузного отражения регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET «Protege» 460, оснащенный разработанной в ИОХ им. Н.Д. Зелинского приставкой диффузного отражения [10, 11], в интервале $6000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} . Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум копили 500 спектров. В качестве стандарта использовали порошок CaF_2 . Катализатор $0.4\%\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ перед изучением реакции $\text{CO} + \text{воздух}$ в режиме *operando* вакуумировали в течение 5 мин при комнатной температуре до значения около 8×10^{-2} мм рт.ст. или при 200°C в течение 2 ч. Затем на вакуумированный образец

напускали CO (17–20 мм рт.ст. равновесное давление) и выдерживали в оксиде углерода в течение длительного времени, периодически записывая спектры с целью обнаружения присутствия CO₂. После этого в ампулу напускали воздух и в течение длительного времени периодически записывали спектры.

Каталитические опыты

Опыты проводили в термостатируемом реакторе из нержавеющей стали объемом 34 см³, футерованном фторопластом. В типичном опыте контактный раствор объемом 2.5 мл, состоящий из 0.4%Pd/γ-Al₂O₃ (0.01 г), сокатализатора – [FeSO₄] = 5×10⁻² М, [H₂SO₄] = 5×10⁻² М, водной CH₃COOH ([H₂O] : [CH₃COOH] = 1 : 3.6) готовили в специальном стеклянном контейнере. Компоненты каталитической системы для более точной дозировки взвешивали на аналитических весах и затем содержимое контейнера загружали в реактор. Реактор присоединяли к установке подачи газов и последовательно вводили газы до парциальных давлений: C₃H₈ = 0.68 МПа, O₂ = 0.4 МПа, H₂ = 0.88 МПа. На линии подачи газов был установлен образцовый манометр на 10.0 МПа с ценой деления 0.04 МПа для точного дозирования газов. После подачи газов кран реактора перекрывали, присоединяли к заранее нагретому до температуры опыта (60°C) термостату и включали перемешивание. По окончании опыта реактор охлаждали проточной водой до комнатной температуры. Газовую и жидкую фазу анализировали методом газовой хроматографии (ГХ).

Анализ

Газовую фазу анализировали на хроматографе ЛХМ-2000 с программой «Z-Lab» при 55°C, ДТП. Колонки: молекулярные сита 5 Å, зернение 0.2–0.3 мм, *l* = 3 м, *d* = 3 мм; He = 30 мл/мин (O₂, N₂, CH₄, CO) и порapak Q, зернение 0.115–0.200 мм, *l* = 2 м, *d* = 2.5 мм, He = 20 мл/мин (CO₂, пропан).

Жидкую фазу анализировали на газовом хроматографе «Кристаллюкс 4000М» в режиме ПИД с использованием программы NetChrom V2.1: капиллярная колонка CP-Sil-5CB Agilent, *l* = 25 м, *d* = 0.15 мм, с программированием температуры от 40 до 150°C со скоростью 5 град/мин; He = 20 мл/мин, входное давление на колонку 1.3 атм,

деление потока 1 : 70, расход 0.287 мл/мин. Введению проб в испаритель хроматографа предшествовала подготовка пробы. Для этого катализатор с введенным внутренним стандартом (*n*-BuOAc) загружали в специальный реактор с хроматографической силиконовой мембраной, который термостатировали при 50°C в течение 10 мин. Затем нагретым до 60°C газовым шприцем HAMILTON 250 μL отбирали парогазовую пробу. В колонку вводили 100–150 мкл пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. Вследствие малого содержания палладия метод рентгенофазового анализа не позволяет обнаружить его в составе катализатора.

ИК-Фурье-спектроскопия диффузного отражения (DRIFTS). Информативным методом исследования строения металлических Pd-содержащих катализаторов является DRIFTS их карбонильных соединений. Выявлено три области полос поглощения: 1800–1900, 1900–2000, 2000–2200 см⁻¹ [12, 13]. Первая область отражает присутствие карбонильных групп, связанных с тремя и более атомами палладия; вторая область характерна для мостиковых биядерных соединений Pd–CO–Pd; третья характерна для линейно связанных карбонильных групп на отдельных атомах палладия. Очевидно, что линейно связанные группы CO свидетельствуют о присутствии в катализаторах изолированных активных центров (single site). В спектре образца 0.4%Pd/γ-Al₂O₃, обработанного в вакууме при комнатной температуре с последующим напуском CO, не обнаружено полос поглощения карбонильных соединений палладия. На рис. 2 представлены спектры этого образца в процессе адсорбции CO и воздуха после предварительного вакуумирования при 200°C.

Видно, что через 5 мин после адсорбции CO в спектре появляются две полосы поглощения. Полоса 2093 см⁻¹ характеризует линейную (Pd(0)–CO) форму адсорбции CO, а полоса 1979 см⁻¹ – мостиковую (Pd(0)–CO–Pd(0)). Следует отметить, что площадь под линейной формой в 4.11 раза больше, чем под мостиковой. Это означает, что линейная форма значительно превалирует в этих карбонильных соединениях. Кроме того, полностью отсут-

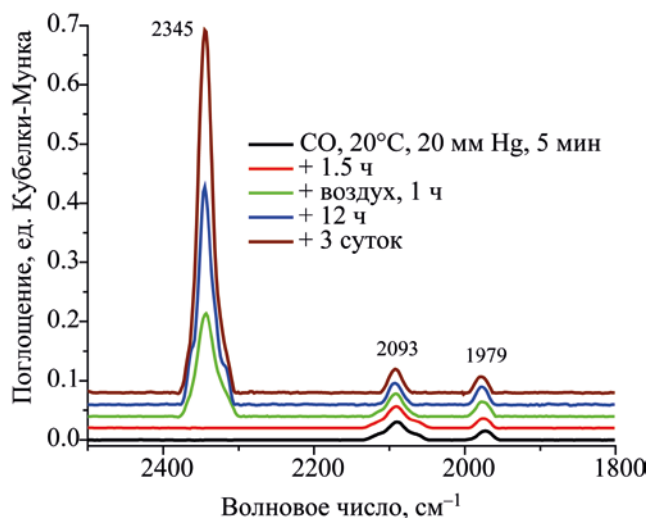


Рис. 2. DRIFT-спектры CO и смеси CO + воздух на 0.4%Pd/γ-Al₂O₃ катализаторе.

ствует поглощение в области 1800–1900 см⁻¹, что указывает на отсутствие металлических кластеров Pd_n, где $n \geq 3$. В присутствии воздуха в спектре наблюдается появление полосы поглощения при 2345 см⁻¹, характерной для CO₂. Вакуумирование образца в течение 30 мин приводит к исчезновению полосы 2345 см⁻¹ и резкому снижению интенсивности полос поглощения карбонильных соединений.

Каталитическое окисление пропана под действием O₂ и H₂. Действие разрабатываемых нами каталитических систем связано с введением совосстановителя, в качестве которого выбран водород. Совосстановитель вводится для превращения достаточно инертного в мягких условиях кислорода в двухэлектронные окислители – пероксид водорода или его эквиваленты. Кроме того, необходимо введение сокатализатора (соединения железа или меди), которые в восстановленной форме взаимодействуют с кислородом (см. уравнения реакции (1)–(3)).

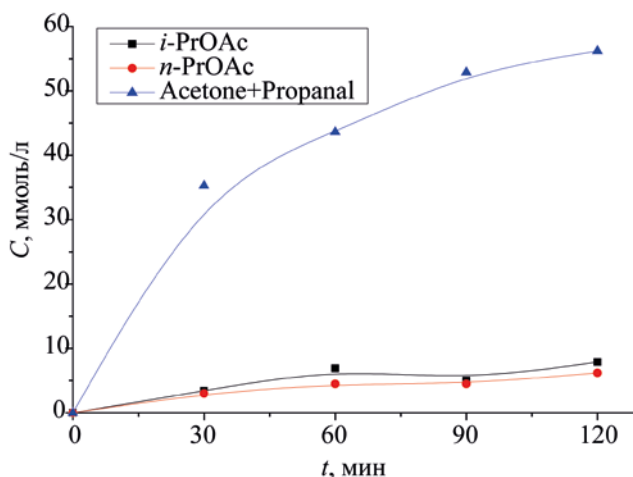
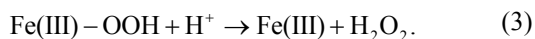
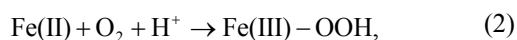
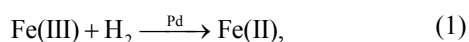


Рис. 3. Зависимость концентрации (C) основных продуктов окисления пропана в катализаторе от времени реакции.

Реакции (1)–(3) представлены по аналогии с данными по окислению алканов в системе Pd/C–Cu(OAc)₂, в которой процесс идет по молекулярному механизму [14]. В данном случае окислителем может служить как гидропероксид Fe(III), так и H₂O₂.

Типичный вид зависимости концентрации основных продуктов окисления пропана (эфиры пропиловых спиртов, ацетона и пропаналя) представлен на рис. 3. Кроме основных продуктов обнаружены следовые количества метилацетата и метанола в качестве побочных продуктов.

Из рис. 3 видно, что постепенное достижение максимальных значений концентрации продуктов связано с исчерпыванием в реакционной системе кислорода и водорода.

Сравнение концентраций продуктов окисления пропана на изучаемом гетерогенном Pd/γ-Al₂O₃ катализаторе с концентрациями на гомогенной каталитической системе, содержащей α,α-bipyPdCl₂ [15] в одинаковых условиях показало, что в расчете на 1 г·ат Pd гетерогенный Pd/γ-Al₂O₃ не только не уступает по активности гомогенному катализатору, но даже превышает его. Активность этого катализатора составляет 242 моль продуктов (г·ат Pd)⁻¹·ч⁻¹ по сравнению с активностью гомогенной каталитической системы, содержащей α,α-bipyPdCl₂ [15], которая составляла 1.77 моль продуктов (г·ат Pd)⁻¹·ч⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод приготовления активного гетерогенного катализатора, содержащего преимущественно изолированные атомы металлического Pd. Метод заключается в предварительной гетерогенизации комплексов Pd с оксикинонами на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с последующим газофазным гидрогенолизом этих комплексов водородом при повышенной температуре и отмывкой освобождающегося оксикинонового лиганда. Катализатор охарактеризован данными ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения и испытан в качестве компонента каталитической системы для прямого окисления пропана. Активность полученного катализатора значительно превышает активность гомогенной каталитической системы, содержащей $\alpha,\alpha\text{-bipyPdCl}_2$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чепайкин Евгений Григорьевич, к.х.н., в.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1631-021X>

Менчикова Галина Николаевна, н.с., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-3128-0837>

Помогайло Светлана Ибрагимовна, к.х.н., н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8200-0706>

Ткаченко Ольга Петровна, к.х.н., с.н.с., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-2673-0453>

Кустов Леонид Модестович, д.х.н., зав. лаб.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2312-3583>

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа авторами (Чепайкин Е.Г., Менчиковой Г.Н. и Помогайло С.И.) выполнена в рамках государственного задания ИСМАН.

Авторы (Ткаченко О.П. и Кустов Л.М.) выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку (грант 075-15-2021-591).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gunsalus N.J., Koppaka A., Park S.E., Bischof S.M., Hashiguchi B.G., Periana R.A.* Homogeneous Functionalization of Methane // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 13. P. 8521–8573. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00739>
2. *Чепайкин Е.Г.* Гомогенный катализ в окислительной функционализации алканов в протонных средах // *Успехи химии* 2011. Т. 80. № 4. С. 384–416 [*Chepaikin E.G.* Homogeneous catalysis in the oxidative functionalization of alkanes in protic media // *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*. 2011. V. 80. № 4. P. 363–396. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEH004131>].
3. *Chepaikin E.G.* Chapter 2. Activation and oxidative functionalization of alkanes with noble-metal catalysts: Molecular mechanisms in book *Alkane Functionalization*. Ed. Pombeiro A.J.L., Fatima C. Guedes da Silva: Wiley. 2019. P. 19–46.
4. *Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И.* Гомогенные каталитические системы для окислительной функционализации алканов: дизайн, окислители, механизмы // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 8. С. 1465–1477 [*Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I.* Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2019. V. 68. № 8. P. 1465–1477. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2581-5>].
5. *Zaera F.* Designing sites in heterogeneous catalysis: are we reaching selectivities competitive with those of homogeneous catalysts? // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 9. P. 8594–8797. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00905>
6. *Chepaikin E.G., Khidekel' M.L.* Methods of catalysis presumably similar to enzymatic XIII. Transition metal complexes analogous to hydrogenase. Hydrogenation of nitroaromatics // *J. of Molecular Catalysis*. 1978. V. 4. № 2. P. 103–112. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(78\)80003-0](https://doi.org/10.1016/0304-5102(78)80003-0)
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука. 1964. 339 с. [*Sintez kompleksnykh soyedineniy metallov platinovoy gruppy*. Ed. Chernyayev I.I. M.: Nauka, 1964. 339 p.].
8. *Zhuang G., Pedetti S., Bourlier Y., Jonnard P., Methivier C., Walter P., Pradier C.-M., and Jaber M.* New insights into the structure and degradation of alizarin lake pigments: input of the surface study approach // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. № 23. P. 12370–12380. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00746>
9. *Soubayrol P., Dana G., Man P.P.* Aluminium-27 solid-state nmr study of aluminium coordination complexes of alizarin // *Magnetic Resonance in Chemistry*. 1996.

- V. 34. P. 638–645. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-458X\(199608\)34:8<638::AID-OMR926>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-458X(199608)34:8<638::AID-OMR926>3.0.CO;2-5)
10. Kustov L.M. New trends in IR-spectroscopic characterization of acid and basic sites in zeolites and oxide catalysts // Topics in catalysis. 1997. V. 4. P. 131–144. <https://doi.org/10.1023/A:1019136121724>
11. Боровков В.Ю. Дис. ...докт. хим. наук «Природа и свойства кислотно-основных центров аморфных алюмосиликатов, высококремнеземных цеолитов и оксидов алюминия по данным ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете». Москва. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 1988. 336 с.
12. Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Panafidin M.A., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. CO-induced segregation as an efficient tool to control the surface composition and catalytic performance of PdAg₃/Al₂O₃ catalyst // Mendelev Communications. 2019. V. 29. I. 5. P. 547–549. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.023>
13. Agostini G., Pellegrini R., Leofanti G., Bertinetti L., Bertarione S., Groppo E., Zecchina A., Lamberti C. Determination of the particle size, available surface area, and nature of exposed sites for silica-alumina-supported pd nanoparticles: A multitechnical approach // J. Phys. Chem. C. 2009. 113. № 24. P. 1048–10492. <https://doi.org/10.1021/jp9023712>
14. Park E.D., Hwang Y.-S., Lee C.W., Lee J.S. Copper- and vanadium-catalyzed methane oxidation into oxygenates with in situ generated H₂O₂ over Pd/C // Appl. Catal. A. General. 2003. V. 247. P. 269–281. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00125-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00125-X)
15. Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И. Окисление пропана: влияние природы катализатора, сокатализатора и совосстановителя // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 540–546. <https://doi.org/10.31857/S0028242121040092> [Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Oxidation of propane: influence of the nature of catalyst, cocatalyst, and coreductant // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. № 7. P. 781–786. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070094>].