

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 макрокINETИКИ и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова 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: echer@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.

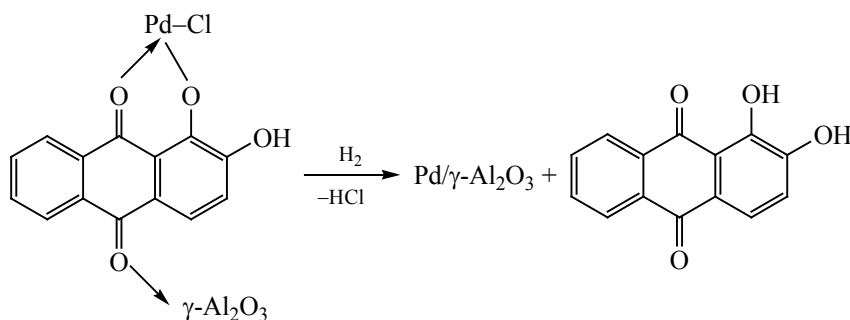


Рис. 1. Предполагаемое строение катализатора Pd–ализарин/ γ - Al_2O_3 и реакция его гидрогенолиза.

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%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 (0.01г), сокатализатора – [FeSO₄] = 5×10⁻² М, [H₂SO₄] = 5×10⁻² М, водной СН₃COОН ([H₂O] : [СН₃COОН] = 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-

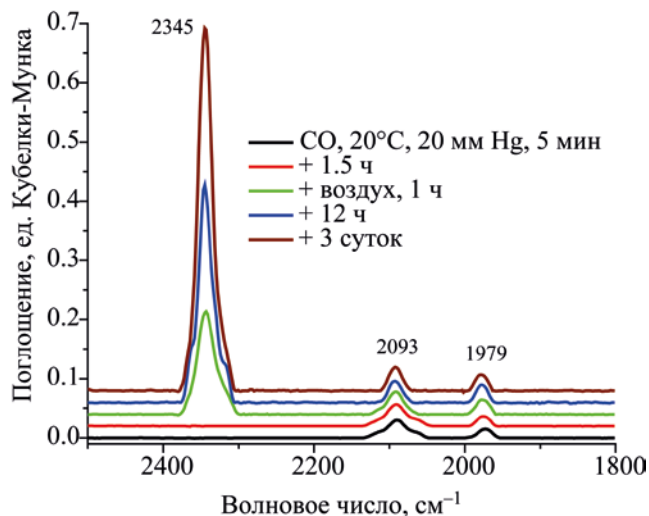


Рис. 2. DRIFT-спектры CO и смеси CO + воздух на 0.4%Pd/γ-Al₂O₃ катализаторе.

ствует поглощение в области 1800–1900 см⁻¹, что указывает на отсутствие металлических кластеров Pd_n, где n ≥ 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)).

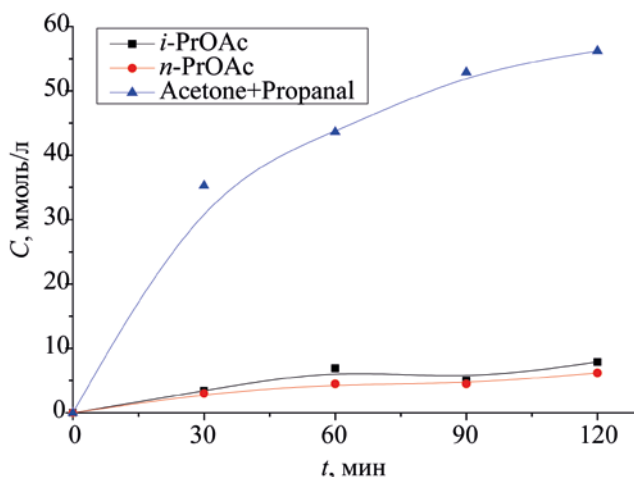
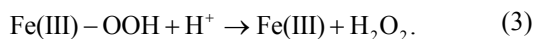
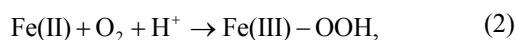
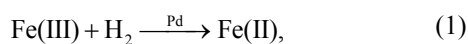


Рис. 3. Зависимость концентрации (C) основных продуктов окисления пропана в катализаторе от времени (t) реакции.

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 оксидинонами на поверхности γ -Al₂O₃ с последующим газофазным гидрогенолизом этих комплексов водородом при повышенной температуре и отмывкой освобождающегося оксидинонового 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 α, α -bipyPdCl₂.

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 кислотных 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 // *Mendeleev 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>].