

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ И УСЛОВИЙ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ДИКЛОФЕНАКА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2024 г. Е. С. Локтева^{a, *}, М. Д. Песоцкий^a, Е. В. Голубина^a,
К. И. Маслаков^a, А. Н. Харланов^a, В. В. Шишова^a, И. Ю. Каплин^a, С. В. Максимов^a

^aФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские Горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: LES@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 10.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 13.11.2023 г.

Методом влажной пропитки Al_2O_3 нитратами железа и палладия приготовлены модифицированные оксидами железа катализаторы $1\text{Pd}0.5\text{Fe}$ и $1\text{Pd}10\text{Fe}$ с целевым содержанием 1 мас. % Pd, 0.5 или 10 мас. % железа. Катализаторы сравнивали между собой и с монометаллическим катализатором 1Pd в гидродехлорировании (ГДХ) диклофенака (ДКФ) в разбавленных водных растворах при 30°C в периодическом и проточном реакторах после высокотемпературного (320°C) и мягкого (30°C) восстановления; последнее проводили в периодическом или проточном реакторе. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано, что после восстановления при 320°C катализаторы содержат в основном Pd^0 , Fe^{2+} и Fe^{3+} . Соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ на поверхности увеличивается при снижении содержания железа. Восстановление Pd^{2+} до Pd^0 возможно уже при 30°C , но оно гораздо хуже протекает на поверхности $1\text{Pd}0.5\text{Fe}$ по сравнению с $1\text{Pd}10\text{Fe}$. По данным РФЭС, температурно-программированного восстановления и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбированного CO , модификация оксидами железа повышает содержание палладия на поверхности по сравнению с 1Pd , способствует возникновению новых центров $\text{Pd}-\text{O}-\text{Fe}$, влияет на способность палладия к восстановлению. Эти воздействия возрастают с увеличением содержания железа. Модифицированные железом катализаторы, восстановленные при 320°C , проявили сходную активность и стабильность в превращениях ДКФ в проточной и периодической системах. В отличие от $1\text{Pd}0.5\text{Fe}$, катализатор $1\text{Pd}10\text{Fe}$ высокоэффективен и стабилен также после мягкого восстановления при 30°C . В проточных условиях при сравнимой конверсии ДКФ он обеспечивает повышенную селективность в реакции ГДХ диклофенака по сравнению с 1Pd , который активен также и в гидрировании.

Ключевые слова: гидродехлорирование, диклофенак, палладий, оксид железа, оксид алюминия, экологический катализ

DOI: 10.31857/S0453881124020054, **EDN:** DWUAEN

1. ВВЕДЕНИЕ

Серьезной экологической проблемой является загрязнение водной среды органическими экотоксикантами, которые даже в микроколи-

чествах (микротоксиканты) могут оказывать значительное физиологическое воздействие на живые организмы, включая человека [1]. Многие из микротоксикантов представляют собой компоненты лекарственных средств, которые с трудом поддаются биоразложению. Диклофенак (2-[2-(2,6-дихлороанилино)фенил]уксусная кислота или ее натриевая соль), активный компонент многих противовоспалительных лекарственных форм, отличается высокой устойчивостью к действию природных факторов и активных илов, которые применяют в очистных сооружениях [2, 3]. Со сточными водами произ-

Сокращения и обозначения: ДКФ – диклофенак; ГДХ – гидродехлорирование; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ТПВ – температурно-программированное восстановление водородом; РФА – рентгенофазовый анализ; ИК ДО – инфракрасная спектроскопия диффузного отражения; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; ХАФА – 2-(2-хлоранилино)фенилацетат; АФА – 2-анилинофенилацетат; УКА – удельная каталитическая активность.

водств и больниц, а также с продуктами метаболизма, образующимися в организмах пациентов, он попадает в окружающую среду. Диклофенак обнаруживают не только в сточных водах, но также и в питьевой воде из многих источников [4, 5]. Диклофенак содержит два атома хлора (см. схему 1). Хлорированные органические вещества относятся к опасным ксенобиотикам, поэтому необходимо их целенаправленно утилизировать [6].

Дешевые адсорбционные методы не решают проблему утилизации, они только концентрируют экотоксиканты [6]. Окислительные методы утилизации диклофенака и других хлорированных экотоксикантов [7] практически неизбежно ведут к образованию более токсичных продуктов (фосген, полихлорированные дибензо-*n*-диоксаны и фураны, известные под общим названием диоксины, и др.). Поэтому востребованным методом переработки хлорированных экотоксикантов [6], включая диклофенак, является каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) [8, 9], позволяющее удалить хлор в виде хлороводорода. Продукты парциального и полного ГДХ диклофенака — 2-(2-хлоранилино)фенилацетат и 2-анилинофенилацетат — обладают значительно меньшей токсичностью по сравнению с исходным загрязнителем [10, 11].

Наиболее эффективны в ГДХ палладиевые катализаторы [8, 10]. Их модификация, например, добавлением железа способствует улучшению каталитических свойств [9, 12–16]. Мы ранее показали, что палладий-железные катализаторы $\text{PdFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в которых железо содержится в виде оксидов, несколько более эффективны в ГДХ 4-хлорфенола [16] и диклофенака [9] по сравнению с палладиевыми катализаторами за счет тесного взаимодействия палладия с оксидами железа. Такое взаимодействие между палладием и носителем, модифицированным оксидами железа, способствует формированию новых активных центров, диспергированию и повышению способности палладия к восстановлению, а также снижает дезактивацию в результате хлорирования палладия выделяющимся в реакции ГДХ хлороводородом.

Настоящая работа посвящена выяснению влияния содержания железа на способность компонентов катализатора к восстановлению и на каталитические свойства в ГДХ диклофенака. Для этого были приготовлены катализаторы с большим (10 мас. %) и малым (0.5 мас. %) содержанием железа и одинаковым (1 мас. %)

содержанием палладия, которые восстанавливали водородом в жестких (320°C) или мягких (30°C) условиях. Их каталитические свойства в ГДХ диклофенака определили в водной среде в мягких условиях в реакторе периодического действия и в проточных условиях. Выявляли также влияние условий восстановления (при 30 или 320°C) на физико-химические и каталитические свойства. Результаты сопоставили с данными, полученными при исследовании свойств поверхности и объема катализаторов физико-химическими методами, включающими температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ), низкотемпературную адсорбцию–десорбцию азота, рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) *in situ* и *ex situ* вариантах, а также ИК-спектроскопию диффузного отражения СО, адсорбированного на поверхности катализаторов (ИК ДО).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили методом влажной пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (“Engelhard”, США) из растворов $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (ч., “Аурат”, Россия) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., “Merck”, США). К навеске носителя, смоченной несколькими каплями дистиллированной воды, быстро прикапывали раствор нитрата железа в небольшом количестве воды и сразу же раствор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, затем перемешивали в течение 1 ч с помощью магнитной мешалки. Далее испаряли воду при перемешивании и слабом нагревании (1.5–2 ч), сушили при 120°C в течение 1 ч и прокаливали в муфельной печи при 400°C (нагревание — 5 ч, изотермическое прокаливание — 4 ч) на воздухе с целью разложения нитратов металлов.

Целевое содержание железа составляло 0.5 и 10 мас. %, палладия — 1 мас. %. Реальное содержание этих элементов несколько отличалось от целевого (табл. 1). Далее катализаторы обозначены без указания носителя: биметаллические как **1Pd0.5Fe** и **1Pd10Fe**, соответственно, и сравнительные монометаллические — как **1Pd** и **10Fe**.

Каталитические эксперименты проводили в проточной и периодической системах при температуре $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Реактор периодического действия представлял собой стеклянную трехгорлую колбу, оснащенную термостатируемой рубашкой, системой подачи водорода, обратным холодильником, резиновой септой для отбора проб и магнитной мешалкой. В опытах использовали 0.05 г катализатора, 15 мл раствора ДКФ

Таблица 1. Скорость превращения ДКФ на линейном участке (r_0) и удельная каталитическая активность (УКА) катализаторов с разным содержанием железа после жесткого или мягкого восстановления или без восстановления*

Катализатор**	r_0 , ммоль(ДКФ)л ⁻¹ ч ⁻¹	УКА, ч ⁻¹	Продолжительность индукционного периода, мин	Содержание металлов по данным ААС, мас. %	
				Pd	Fe
1Pd10Fe(no)	43.2	170	—	0.80	9.25
1Pd10Fe(30)	258.0	1019	—		
1Pd10Fe(320)	268.2	1058	—		
1Pd0.5Fe(no)	27.1	8	60	1.26	0.38
1Pd0.5Fe(30)	49.8	127	—		
1Pd0.5Fe(320)	408.6	1039	6		
1Pd(no)	67.0	239	40	0.90	0
1Pd(30)	270.5	966	—		
1Pd(320)	254.2	908	3		

*Рассчитано для начальных участков кинетических кривых после окончания индукционного периода, если он наблюдался.

**В скобках указана температура восстановления катализатора.

Прочерки означают, что индукционный период отсутствовал.

(натриевая соль, “Sigma-Aldrich”, США) в дистиллированной воде (150 мг/л), скорость подачи водорода составляла 0.6 л/ч. Пробы для анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) отбирали через септу шприцем с длинной иглой без остановки перемешивания. Захваченные частицы катализатора перед анализом отделяли центрифугированием.

Проточные эксперименты осуществляли в трубчатом реакторе из стекла Рухе диаметром 1 см и длиной 20 см, оснащенном термостатируемой рубашкой, системой подачи и отвода водорода, а также насосом Gilson 307 (“Gilson”, США) для подачи водного раствора ДКФ (75 мг/л). Скорость подачи раствора — 0.042 л/ч. В этих экспериментах навеска катализатора составляла 0.1 г, его разбавляли сеяным кварцем (0.25–0.5 мм) до объема 1 см³. Раствор и водород подавали в реактор сверху. Обработанный раствор собирали в течение определенного времени (от 5 до 20 мин) и полученную пробу анализировали методом ВЭЖХ. Также выполняли анализ всего собранного в течение опыта раствора.

Непосредственно перед проведением каталитических опытов катализаторы восстанавливали в течение 2 ч в жестких или мягких условиях. Жесткое восстановление включало обработку катализатора при 320°C в токе H₂ (0.6 л/ч) в проточном кварцевом реакторе диаметром 1 см и

длиной 10 см, оснащенном трубчатой печью и термопарой, охлаждение в токе водорода и пассивацию в токе N₂, содержащего 0.5 об. % O₂. Далее катализатор пересыпали в реактор для ГДХ, продуваемый водородом.

Мягкое восстановление в реакторе периодического действия осуществляли путем обработки суспензии катализатора в 15 мл дистиллированной воды в токе водорода (0.6 л/ч) при 30°C и перемешивании. После прекращения перемешивания катализатору давали осесть, воду удаляли декантацией с помощью пипетки, загружали в реактор превращаемый раствор ДКФ и осуществляли каталитический эксперимент. Температура восстановления (320) или (30) приведена в скобках после названия образца. Или же восстановленный таким образом катализатор аккуратно перемещали в проточный реактор на слой дробленого кварца, засыпали кварцем сверху и запускали подачу реагентов. Такие катализаторы обозначены (30s) (s — separate reactor).

Мягкое восстановление в проточном реакторе проводили без перемешивания катализатора. Его загружали в реактор между слоями дробленого кварца, смачивали водой и подавали водород в течение 2 ч при 30°C. Далее, не останавливая подачи H₂, начинали прокачивать через реактор раствор ДКФ в воде. Катализаторы, восстановленные этим способом, обозначены

далее (30f) (f — flow reactor). Обозначения катализаторов, использованных без восстановления, включают пометку (по).

Анализ продуктов осуществляли на хроматографе Agilent 1100 (“Agilent Technologies Inc.”, США), оснащенном колонкой Zorbax SB-C18 (15 см) (“Agilent Technologies Inc.”, США), при 35°C. Использовали УФ-детектор при длине волны 278 нм и две подвижные фазы, ацетонитрил и 0.1 М раствор муравьиной кислоты в дистиллированной воде, в изократическом соотношении 50 : 50 по объему. Скорость подачи элюента составляла 0.06 л/ч. Идентификация продуктов методом ВЭЖХ-МС описана в [9].

Конверсию ДКФ находили по уравнению (1):

$$X_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

в котором C_0 и C_t (ммоль/л) — концентрации ДКФ в исходной смеси и через t мин после начала реакции. Значения конверсии ДКФ рассчитаны с относительной погрешностью ~5%.

Скорость превращения ДКФ на линейном участке (r_0 , моль л⁻¹ч⁻¹) определяли по формуле (2):

$$r_0 = \frac{\Delta C(\text{ДКФ})}{\Delta t}, \quad (2)$$

где $\Delta C(\text{ДКФ})$ — изменение концентрации ДКФ на начальном линейном участке (моль/л), Δt — продолжительность линейного участка (ч).

Удельную каталитическую активность (УКА, ч⁻¹) рассчитывали по отношению скорости реакции к содержанию палладия в соответствии с уравнением (3):

$$\text{УКА} = \frac{r_0}{n(\text{Pd})}, \quad (3)$$

где $n(\text{Pd})$ — количество моль палладия, отнесенное к единице объема реакционной смеси (моль/л). В навесках по 50 мг катализаторов 1Pd0.5Fe, 1Pd10Fe и 1Pd содержится 5.9×10^{-3} , 3.8×10^{-3} и 4.2×10^{-3} ммоль Pd соответственно.

Содержание палладия и железа определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре Thermo Fisher Scientific серии iCE 3000 (“Thermo Scientific”, США) с атомизацией в пламени состава воздух—ацетилен. Навески образцов катализаторов растворяли в смеси $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HF} = 2 : 1 : 1$ (об.)

с последующим разбавлением до концентрации палладия примерно 4 мг/л. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения SOLAAR Data Station. Прибор калибровали с применением стандартных растворов $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией Pd 1, 3, 6, 9, 12 мг/л и стандартных растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 5, 3.75, 2.5, 1.25, 0.1 мг/л.

Структуру катализаторов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом дифрактометре Ultima IV (“Rigaku”, Япония), CuK_α -излучение, 1.5418 Å. Диапазон углов съемки 2θ составлял от 20° до 80° с шагом 0.02°. Фазовый состав анализировали путем сравнения с данными библиотеки JCPDS PDF1 (база данных ICDD).

Текстурные свойства определяли методом низкотемпературной адсорбции—десорбции N_2 на автоматическом сорбтометре Autosorb-1 (“Quantachrome”, США). Величины удельной поверхности образцов рассчитывали многоточечным методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ), объема и среднего диаметра пор — методом Баррета—Джойнера—Халенды (ВЖН) по изотермам десорбции азота при 77 К с помощью программного обеспечения прибора. Перед проведением измерений образцы дегазировали в вакууме в течение 3 ч при 200°C.

Микрофотографии невосстановленных катализаторов получали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6000 Neoscope (“Jeol Ltd”, Япония) при ускоряющем напряжении 10 кВ и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборе JEM 2100F-UHR (“Jeol Ltd”, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Элементный анализ выполняли на приставках для локального энергодисперсионного анализа (ЭДА), в методе СЭМ-ЭДА — при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Термопрограммированное восстановление катализаторов водородом (ТПВ) изучали на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (“Унисит”, Россия). Навеску образца (примерно 50 мг) в течение 0.5 ч обрабатывали в токе Ar при 300°C, охлаждали до 30°C, а далее нагревали от 30 до 850°C со скоростью 10°C/мин в потоке смеси 5% H_2 / 95% Ar (30 мл/мин). Состав смеси на выходе из реактора регистрировали с помощью детектора по теплопроводности. Калибровку детектора проводили с использованием NiO (99.99%, “Sigma-Aldrich”, США), что позволило определять количество поглощенного H_2 .

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos Analytical”, Великобритания), монохроматическое AlK_{α} -излучение. Шкалу энергии спектрометра предварительно калибровали по энергиям связи линий $Au4f_{7/2}$ (83.96 эВ), $Ag3d_{5/2}$ (368.21 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.62 эВ) чистых металлов. Спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания анализатора 40 эВ с применением нейтронизатора и калибровали по положению линии $Al2p$, принятому равным 74.6 эВ. Спектры $Pd3d$ описывали с помощью синтетических компонент, соответствующих состояниям палладия Pd^0 и Pd^{2+} , а спектры $Fe2p$ – с помощью компонент, соответствующих состояниям железа Fe^0 , Fe^{2+} и Fe^{3+} , как это указано в работе [9]. Для описания спектров $Pd3d$ образцов после каталитических испытаний использовали три дублета, соответствующих Pd^0 , PdO и $PdCl_2$.

Образцы для анализа прессовали и изучали поверхность таблетки методом РФЭС в исходном состоянии и после восстановления *in situ* в каталитической ячейке спектрометра смесью 5% H_2 /95% Ar при температуре 320°C в течение 2 ч. Кроме того, непрессованные образцы подвергали *ex situ* восстановительной обработке, аналогичной мягкому восстановлению перед каталитическими испытаниями в периодическом реакторе (суспензия в воде, 30°C, 2 ч). После такой обработки воду декантировали, а порошок катализатора высушивали под водородом при слабом нагревании (не выше 50°C) и сразу исследовали методом РФЭС.

ИК-спектры диффузного отражения (ИК ДО) записывали на приборе EQUINOX 55/S (“Bruker”, Германия) в интервале длин волн 4000–800 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и усреднением по 1024 сканам. Порошок катализатора по-

мещали в кварцевую ампулу с окошком из фторида кальция, прокаливали при 550°C в вакууме не хуже 5×10^{-5} Торр в течение 1 ч для удаления гидроксильного покрова, затем охлаждали до 320°C, напускали в ампулу водород до давления 180 Торр и оставляли при этой температуре на 1 ч. Далее образец охлаждали до 150°C, вакуумировали до давления примерно 5×10^{-5} Торр и охлаждали до комнатной температуры. После этого регистрировали фоновый спектр. Затем напускали в ампулу CO и записывали спектры при давлении CO 5, 20 и 50 Торр. Дифференциальные спектры адсорбированного CO получали вычитанием фонового спектра из экспериментального с последующей коррекцией базовой линии с помощью программного обеспечения OPUS 6.0 (“Bruker”, Германия).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Тестирование катализаторов в превращении ДКФ в реакторе периодического действия

Полные кинетические кривые каталитических превращений ДКФ в реакторе периодического действия на катализаторе 1Pd0.5Fe, восстановленном водородом при 30 или 320°C, приведены на рис. 1. Здесь и ниже температура предварительного восстановления указана в круглых скобках после обозначения образца. Видно, что концентрация промежуточного продукта парциального ГДХ 2-(2-хлоранилино)фенилацетата (ХАФА) проходит через максимум при значениях не выше 15%, а продукт полного дехлорирования ДКФ, 2-анилинофенилацетат (АФА), появляется в реакционной смеси с самого начала реакции при низких значениях конверсии. Следовательно, реакция ГДХ ДКФ может протекать как последовательно (путь I) на схеме 1), так и без десорбции промежуточ-

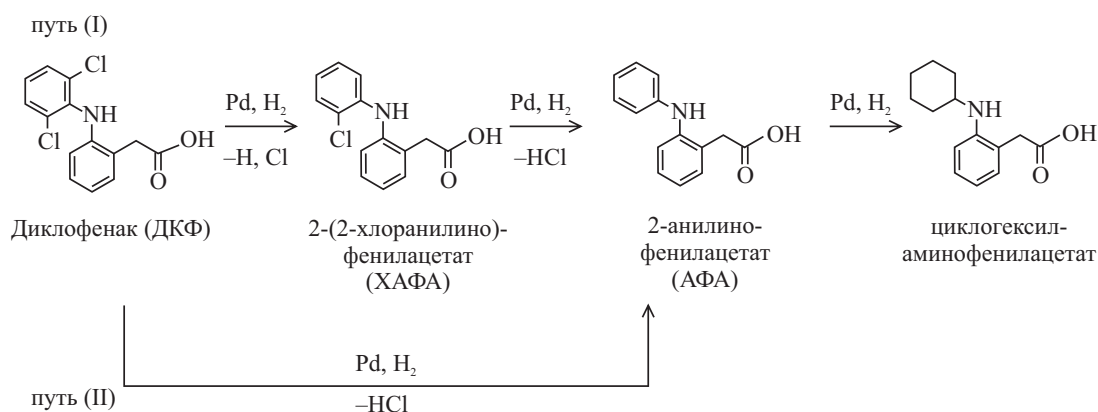


Схема 1. Схема ГДХ диклофенака.

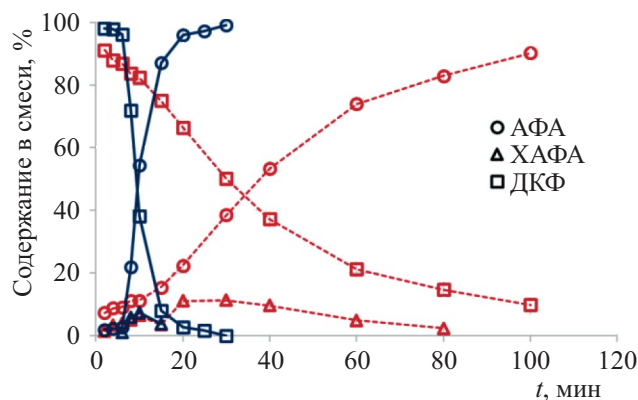


Рис. 1. ГДХ диклофенака в периодическом реакторе в присутствии 1Pd0.5Fe. Пунктиром обозначены данные для 1Pd0.5Fe(30), сплошной линией — для 1Pd0.5Fe(320).

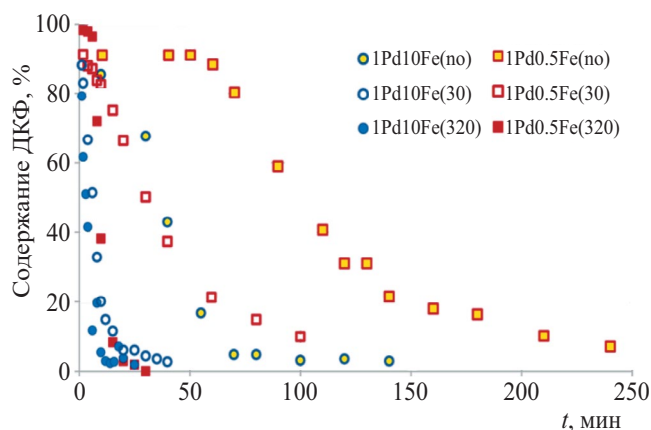


Рис. 2. ГДХ ДКФ при 30°C в водной среде в реакторе периодического действия в присутствии палладий-железных катализаторов на оксиде алюминия, невосстановленных (no) и после предварительного восстановления, температура которого указана в скобках. $C_0(\text{ДКФ}) = 150 \text{ мг/л}$, скорость подачи $\text{H}_2 = 0.6 \text{ л/ч}$.

ного монохлорированного продукта (путь II) на схеме 1). К завершению превращения ДКФ 2-(2-хлоранилино)фенилацетат исчезает из реакционной смеси. Схожий вид имеют опубликованные ранее [9] кинетические кривые превращения ДКФ на катализаторе 1Pd10Fe и сравнительном монометаллическом образце 1Pd. При увеличении продолжительности эксперимента наблюдается появление побочных неидентифицированных продуктов, время выхода которых на хроматограммах меньше по сравнению с таковым для ХАФА и АФА. Их содержание на модифицированных железом катализаторах не превышает 1.5% после высокотемпературного восстановления и 1% после мягкого восстановления. Ранее установлено, что образец 1Fe

практически не активен в ГДХ ДКФ как после жесткого, так и после мягкого восстановления [9]. Далее мы будем сравнивать катализаторы на основании кривых зависимости степени превращения ДКФ от продолжительности эксперимента (рис. 2).

На рис. 2 представлена зависимость содержания ДКФ в реакционной смеси от времени реакции (II) для невосстановленных образцов 1Pd0.5Fe и 1Pd10Fe (обозначены 1Pd0.5Fe(no) и 1Pd10Fe(no)), а также после их восстановления в жестких и мягких условиях. Температура предварительного восстановления катализаторов указана в скобках после обозначения образца.

Видно, что при использовании невосстановленного катализатора 1Pd0.5Fe(no) наблюдается продолжительный индукционный период (ИП) низкой активности (примерно 1 ч), а затем реакция ГДХ происходит с заметной, но довольно низкой скоростью: близкая к 90% конверсия достигается через 3 ч после завершения ИП, которое определяли по перегибу на кинетической кривой. Ранее показано, что ИП продолжительностью ~40 мин характерен для невосстановленного катализатора 1Pd(no) [9]. По-видимому, в это время происходит постепенное восстановление PdO в составе каталитических систем до Pd⁰ водородом из реакционной среды. Возможность такого процесса в мягких условиях каталитического эксперимента подтверждается резким возрастанием активности катализатора по окончании ИП.

Для невосстановленного катализатора 1Pd10Fe(no) ИП не наблюдается (рис. 2), т.е. в присутствии значительного количества железа палладий, по-видимому, начинает восстанавливаться из оксида быстрее, чем в катализаторах 1Pd и 1Pd0.5Fe. Скорость реакции ГДХ при использовании 1Pd10Fe(no) не слишком высока, конверсия ДКФ достигает 95% только после 70 мин реакции. Однако из-за отсутствия ИП и несколько более высокой скорости реакции полное превращение ДКФ происходит значительно раньше, чем на 1Pd0.5Fe(no).

Предварительная обработка палладий-железных катализаторов водородом как в жестких, так и в мягких условиях способствует значительному повышению скорости реакции (рис. 2). При испытаниях 1Pd0.5Fe(320) и 1Pd(320) фиксируется кратковременный (до 6 мин) индукционный период (табл. 1), вызванный пассивацией катализатора после восстановления с целью

снижения пирофорности. Пассивация ведет к образованию тонкого слоя PdO на поверхности частиц Pd⁰. В течение индукционного периода в реакционных условиях PdO восстанавливается, и скорость реакции сильно возрастает.

Согласно данным ААС (табл. 1), содержание палладия в образце 1Pd0.5Fe несколько выше, чем в составе 1Pd10Fe. Чтобы нивелировать это различие, мы рассчитали удельную каталитическую активность (УКА) катализаторов по формуле (2), (см. раздел Экспериментальная часть). В табл. 1 приведены скорости превращения ДКФ на линейных участках кинетических кривых и величины УКА для PdFe-катализаторов и 1Pd, вычисленные с учетом содержания палладия в них по данным ААС. Видно, что УКА приблизительно одинакова для всех трех образцов после высокотемпературной обработки, а также для 1Pd10Fe(30). Следовательно, оба типа восстановления PdFe10 обеспечивают примерно одинаковые каталитические свойства. УКА катализатора 1Pd0.5Fe(30) в 8 раз ниже по сравнению с таковой 1Pd0.5Fe(320), то есть мягкое восстановление этого образца значительно менее эффективно, чем высокотемпературное. Биметаллический катализатор 1Pd10Fe независимо от типа восстановления, а также 1Pd0.5Fe после жесткого восстановления более эффективны по сравнению с 1Pd(30) и 1Pd(320).

Таким образом, введение значительного количества железа (катализатор 1Pd10Fe) улучша-

ет свойства катализатора по сравнению с 1Pd не только после высокотемпературного, но и после энергоэффективного низкотемпературного восстановления, в отличие от катализатора 1Pd0.5Fe с малым содержанием железа, который значительно более активен после восстановления при 320°C.

3.2. Каталитические испытания в проточной системе

Стабильность катализаторов проверяли в каталитических экспериментах в проточном реакторе. В этих опытах применяли вдвое большую загрузку катализатора, чтобы обеспечить достаточно большое время контакта с ним реагентов, достаточно высокие конверсии ДКФ и возможность сравнения каталитических свойств образцов. Также в экспериментах в проточном реакторе применяли раствор ДКФ более низкой концентрации, чем в реакторе периодического действия. Меньшее содержание ДКФ приближает реакционную смесь по составу к сточным водам [2, 3].

Низкотемпературное восстановление катализаторов в этом случае проводили в двух вариантах: в отдельном реакторе периодического действия, после чего катализатор переносили во влажном состоянии в проточный реактор (обозначено в табл. 2 (30s), separate reactor), и непосредственно в проточном реакторе (обозначено (30f), flow reactor). При использовании второго

Таблица 2. Результаты тестирования катализаторов в ГДХ диклофенака в проточной системе после восстановления разными методами*

Катализатор	t^a , мин	$C_t(\text{ДКФ})^b$, мг/л	X_t^c , %
1Pd10Fe(320)	185	9.6	87.2
1Pd0.5Fe(320)	225	11.4	84.5
1Pd(320)	275	9.9	86.8
1Pd10Fe(30s) ^d	285	37.7	49.7
1Pd10Fe(30f) ^d	225	7.3	90.3
1Pd0.5Fe(30s) ^d	225	65.0	13.3
1Pd0.5Fe(30f) ^d	225	29.0	61.3
1Pd(30s)	225	41.9	44.2
1Pd(30f)	225	3.8	94.9

*Условия реакции: 30°C, $C_0(\text{ДКФ}) = 75$ мг/л, скорость подачи смеси — 42 мл/ч, H_2 — 0.6 л/ч, 0.1 г катализатора.

^aПродолжительность тестирования.

^bСодержание ДКФ в катализате, собранном за время t .

^cСтепень превращения ДКФ в катализате, собранном за время t , %.

^d(30f) — восстановление при 30°C в том же реакторе, в котором проводили каталитические испытания в проточной системе; (30s) — восстановление в реакторе для каталитических испытаний в периодической системе с дальнейшей перегрузкой в проточный реактор.

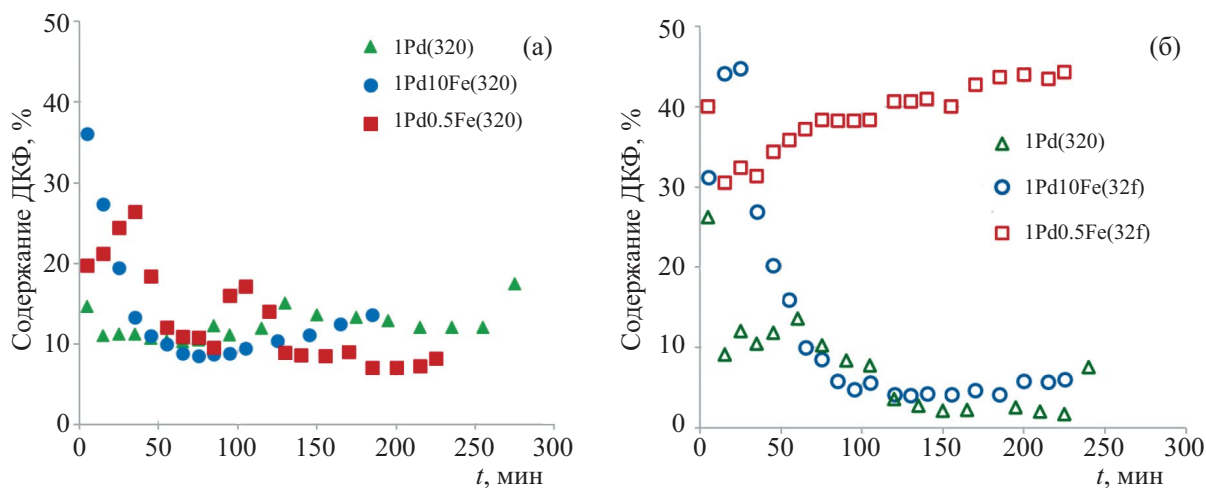


Рис. 3. ГДХ ДКФ при 30°C в водной среде в проточном реакторе в присутствии катализаторов на оксиде алюминия: а — восстановленных при 320°C, б — восстановленных при 30°C непосредственно в реакторе. Условия реакции: $C_0(\text{ДКФ}) = 75 \text{ мг/л}$, скорость подачи смеси — 42 мл/ч, H_2 — 0.6 л/ч, загрузка катализатора — 0.1 г.

способа катализаторы чернели в ходе восстановления не полностью, а преимущественно в той области, по которой H_2 проходил через слой катализатора. В табл. 2 представлены данные о продолжительности проточных каталитических испытаний t , содержании ДКФ в катализате, собранном за время тестирования t (C_t), и рассчитанные величины суммарной степени превращения ДКФ (X_t). Как видно из табл. 2, несмотря на отсутствие перемешивания, мягкая восстановительная обработка в проточном реакторе гораздо эффективнее: суммарная конверсия ДКФ на 1Pd10Fe(30f) почти в 2 раза, а на 1Pd0.5Fe(30f) почти в пять раз выше, чем за сравнимый период времени на катализаторах 1Pd10Fe(30s) и 1Pd0.5Fe(30s). Видно также, что суммарная конверсия ДКФ в присутствии восстановленного таким образом образца 1Pd10Fe(30f) выше таковой для 1Pd10Fe(320), восстановленного при высокой температуре. Катализатор с малым содержанием железа, восстановленный при низкой температуре (1Pd0.5Fe(30f)), как и в экспериментах в реакторе периодического действия, обеспечивает меньшую конверсию ДКФ, чем после восстановления при 320°C (Pd0.5Fe(320)).

Суммарная конверсия ДКФ на 1Pd(30f), как и на 1Pd10Fe(30f), оказалась существенно выше, чем после высокотемпературного восстановления, и в обоих случаях превышает 90%. Различие состоит в составе продуктов — в присутствии 1Pd10Fe(30f) основным продуктом был АФА, в то время как в присутствии 1Pd(30f) образуются значительные количества побочного продукта

со временем выхода на хроматограмме 2.5 мин (время выхода АФА — 4.5 мин). Основываясь на литературных данных [11], мы полагаем, что этим продуктом является 2-циклогексиламинофенилацетат, продукт гидрирования АФА по фенильной группе, которая в исходной молекуле содержит два хлорных заместителя (схема 1). Его содержание возрастает с увеличением времени в потоке до 17%, и в итоговой смеси этот показатель составляет 11.5%. Таким образом, присутствие в катализаторе оксидов железа способствует повышению селективности в целевой реакции ГДХ и препятствует образованию побочных продуктов.

На рис. 3 показаны зависимости содержания ДКФ в реакционной смеси на выходе из проточного реактора от времени реакции. Для сравнения добавлены также данные для 1Pd. Кинетические кривые для катализаторов, восстановленных наименее эффективным методом (вариант 30s), не приведены.

Из рис. 3а видно, что начальные участки кривых для катализаторов после высокотемпературного восстановления заметно различаются: 1Pd(320) работает эффективно практически с самого начала опыта, однако после ~100 мин реакции содержание ДКФ в смеси увеличивается, т.е. конверсия ДКФ несколько падает. В присутствии модифицированного железом образца 1Pd10Fe(320) в течение первых 50 мин опыта степень очистки воды от ДКФ ниже, чем на 1Pd(320), но затем она постепенно растет. В интервале от 60 до 150 мин катализатор 1Pd10Fe(320) работает

более эффективно, чем 1Pd(320), однако после 100 мин опыта содержание ДКФ в выходящем из реактора растворе начинает медленно повышаться. В присутствии 1Pd0.5Fe(320) отмечено периодическое возрастание и уменьшение содержания ДКФ в реакционной смеси, предположительно связанное с изменением окислительного состояния палладия. Амплитуда колебаний постепенно сокращается, и общий тренд состоит в повышении степени превращения ДКФ. Во второй половине эксперимента все три катализатора обеспечивают высокую степень очистки воды от ДКФ, более 80%. Образец 1Pd10Fe(320) теряет активность несколько быстрее, а 1Pd(320) — несколько медленнее. Весьма эффективным оказался 1Pd0.5Fe(320). От 120 мин до окончания тестирования (225 мин) содержание ДКФ в продуктах в присутствии этого катализатора (менее 10%) немного ниже, чем на двух других катализаторах, причем с течением времени этот показатель не ухудшается. Это говорит о повышенной стабильности данного образца и может свидетельствовать о дополнительном восстановлении палладия в ходе каталитических испытаний.

Тестирование катализаторов, восстановленных при 30°C (рис. 3б), показало, что кривые зависимости конверсии ДКФ от времени опыта для 1Pd10Fe(30f) и 1Pd10Fe(320) похожи. Отличие состоит в том, что для 1Pd10Fe(30f) наблюдается отчетливый начальный период снижения конверсии ДКФ, после чего, как и на образце 1Pd10Fe(320), конверсия сначала медленно растет, а после 200 мин тестирования еще медленнее снижается. В присутствии 1Pd0.5Fe(30f) конверсия ДКФ значительно ниже, чем на 1Pd0.5Fe(320), причем она постепенно падает. Катализатор 1Pd(30f) наиболее стабилен: на протяжении всего эксперимента конверсия ДКФ в его присутствии возрастает.

Мы показали, что активность и стабильность палладиевых катализаторов существенным об-

разом зависят от содержания железа. Вторым важным фактором, влияющим на эти параметры — условия предварительного восстановления катализаторов. Чтобы выяснить причины наблюдаемых различий, мы исследовали физико-химические свойства катализаторов.

3.3. Физико-химические исследования катализаторов

3.3.1. Текстура, содержание металлов и их дисперсность. Согласно данным низкотемпературной адсорбции—десорбции N₂ (табл. 3), величина удельной поверхности образцов 1Pd(no) и 1Pd0.5Fe(no) практически не различается в пределах ошибки определения, но она значительно ниже для катализатора 1Pd10Fe(no) с высоким содержанием железа. Снижение обусловлено некоторым уменьшением объема пор из-за того, что частицы PdO и оксидов железа закрывают устья некоторых пор носителя. Этот вывод подтверждается тем, что средний диаметр пор совпадает для PdFe-катализаторов, и он несколько выше по сравнению с таковым носителя, а сокращения объема пор для 1Pd0.5Fe не наблюдается.

По данным ААС (табл. 1) содержание палладия и железа в образцах близко к целевым значениям (1 мас. % Pd, 10 и 0.5 мас. % Fe). Однако содержание палладия в 1Pd10Fe отличается от целевого в меньшую сторону, а в 1Pd0.5Fe — в большую, и наблюдаемые различия могут сказываться на эффективности катализаторов.

На рис. 4 представлены дифрактограммы невосстановленных катализаторов. На всех них присутствуют широкие пики, соответствующие γ -Al₂O₃, карта JCPDS-ICDD № 00-029-0063. Заметных рефлексов, соответствующих PdO, оксидам железа, шпинелям FeAlO_x, на дифрактограммах не отмечено. Результаты РФА свидетельствуют о высокой дисперсности палладия и железа во всех образцах.

Таблица 3. Текстульные параметры катализаторов по данным низкотемпературной адсорбции азота

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$
1Pd10Fe(no)	153 ± 15	0.401	8.2
1Pd0.5Fe(no)	172 ± 17	0.446	8.2
1Pd(no)	171 ± 17	0.475	9.2
Al ₂ O ₃	185 ± 19	0.459	7.6

Примечание. $S_{\text{БЭТ}}$ — удельная площадь поверхности, определенная методом БЭТ; $V_{\text{пор}}$ — средний объем пор; $d_{\text{пор}}$ — средний диаметр пор.

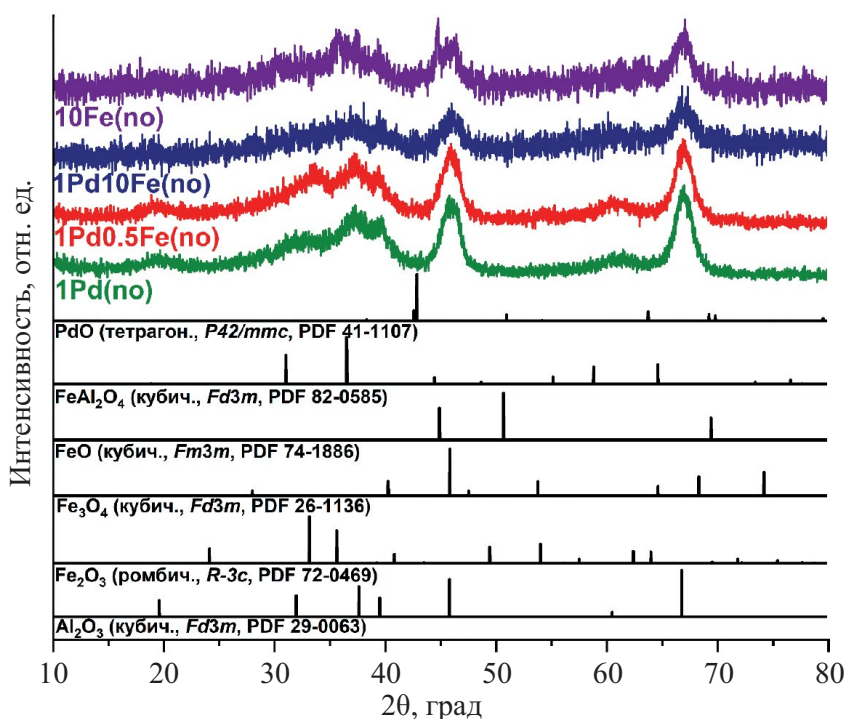


Рис. 4. Дифрактограммы невосстановленных образцов.

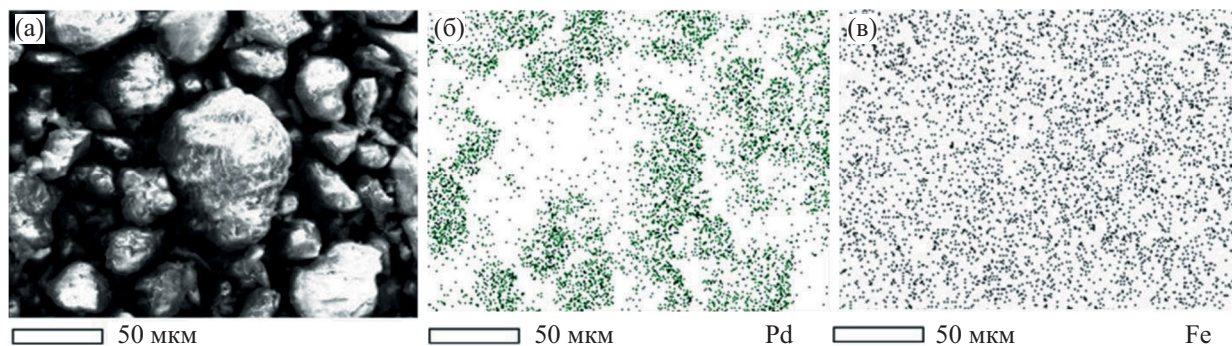


Рис. 5. Изображение СЭМ катализатора 1Pd0.5Fe (а) и карты распределения Pd (б) и Fe (в), полученные методом ЭДА.

Результаты исследования методами электронной микроскопии катализаторов 1Pd(no) и 1Pd10Fe(no) описаны ранее [9], поэтому здесь мы приводим микроснимки только для 1Pd0.5Fe (СЭМ-снимок и карты ЭДА – на рис. 5, результаты ПЭМ – на рис. 6). Данные СЭМ демонстрируют равномерное распределение Pd во всех образцах и Fe в обоих биметаллических катализаторах.

Исследование методом ПЭМ ВР подтверждает высокую дисперсность палладия и железа в 1Pd0.5Fe (рис. 6). Частицы палладия по размеру не превышают 5–6 нм. При этом анализ изображений

в темном поле (рис. 6б), и карт распределения Pd и Fe (рис. 6г и 6д) показывает, что палладий и железо не только образуют частицы, но отчасти распределены по поверхности в очень высокодисперсном состоянии, без формирования заметных частиц. Похожие результаты получены ранее для 1Pd(no) и 1Pd10Fe(no) [9].

Оба типа микроскопического анализа показывают совместное расположение железа и палладия в модифицированных железом катализаторах и отсутствие значительных различий в дисперсности палладия или железа. Это подтверждает и ЭДА-исследование (рис. 5б, 5в, 6в,

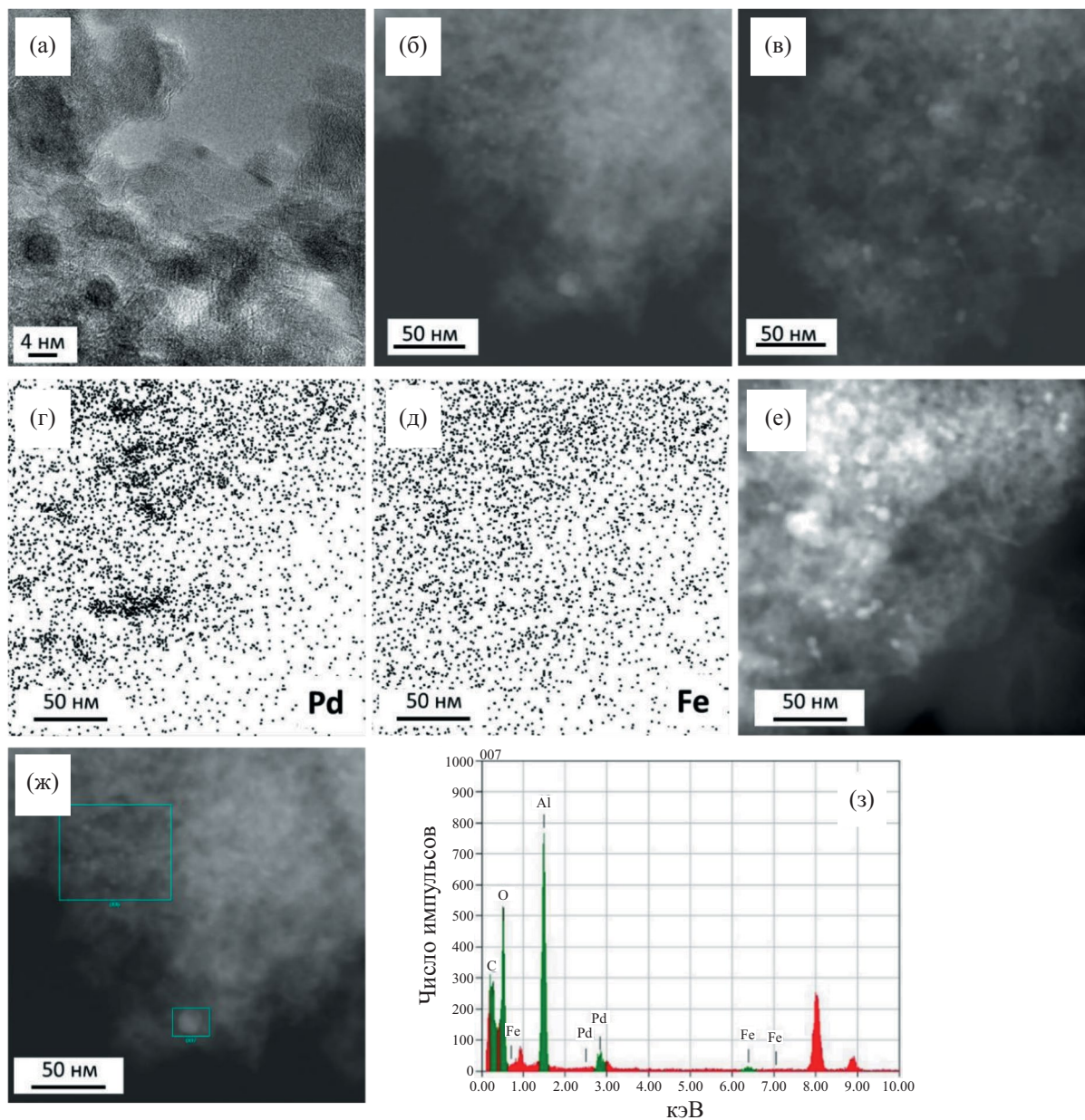


Рис. 6. Микрофотографии ПЭМ катализатора 1Pd0.5Fe в светлом (а) и темном (б, в, е) поле, карты распределения палладия (г) и железа (д) по поверхности, результаты ЭДА (з) в области 007, показанной на снимке (ж).

бг, бж—би). Частицы палладия имеют нанометровые размеры (до 10–15 нм, в основном 5–8 нм и менее), так же как и в составе 1Pd(no) [9].

Таким образом, результаты электронно-микроскопического исследования 1Pd0.5Fe свидетельствуют о высокой дисперсности палладия и железа, и их локализации в одних и тех же областях. Аналогичные данные, подтверждающие высокую дисперсность нанесенных металлов, получены ранее для 1Pd и 1Pd10Fe [9, 16].

3.3.2. Исследование катализаторов методом РФЭС. Обзорные спектры всех катализаторов (для 1Pd и 1Pd10Fe они приведены в [9], для образцов 1Pd0.5Fe они имеют схожий вид и в настоящей работе не представлены) показали присутствие Pd, Fe, Al и O и незначительной примеси Ca. Появление линий $Zr3p$ в спектрах обусловлено небольшим загрязнением поверхности таблеток катализаторов при прессовании, поскольку в непрессованных образцах таких линий не наблюдали.

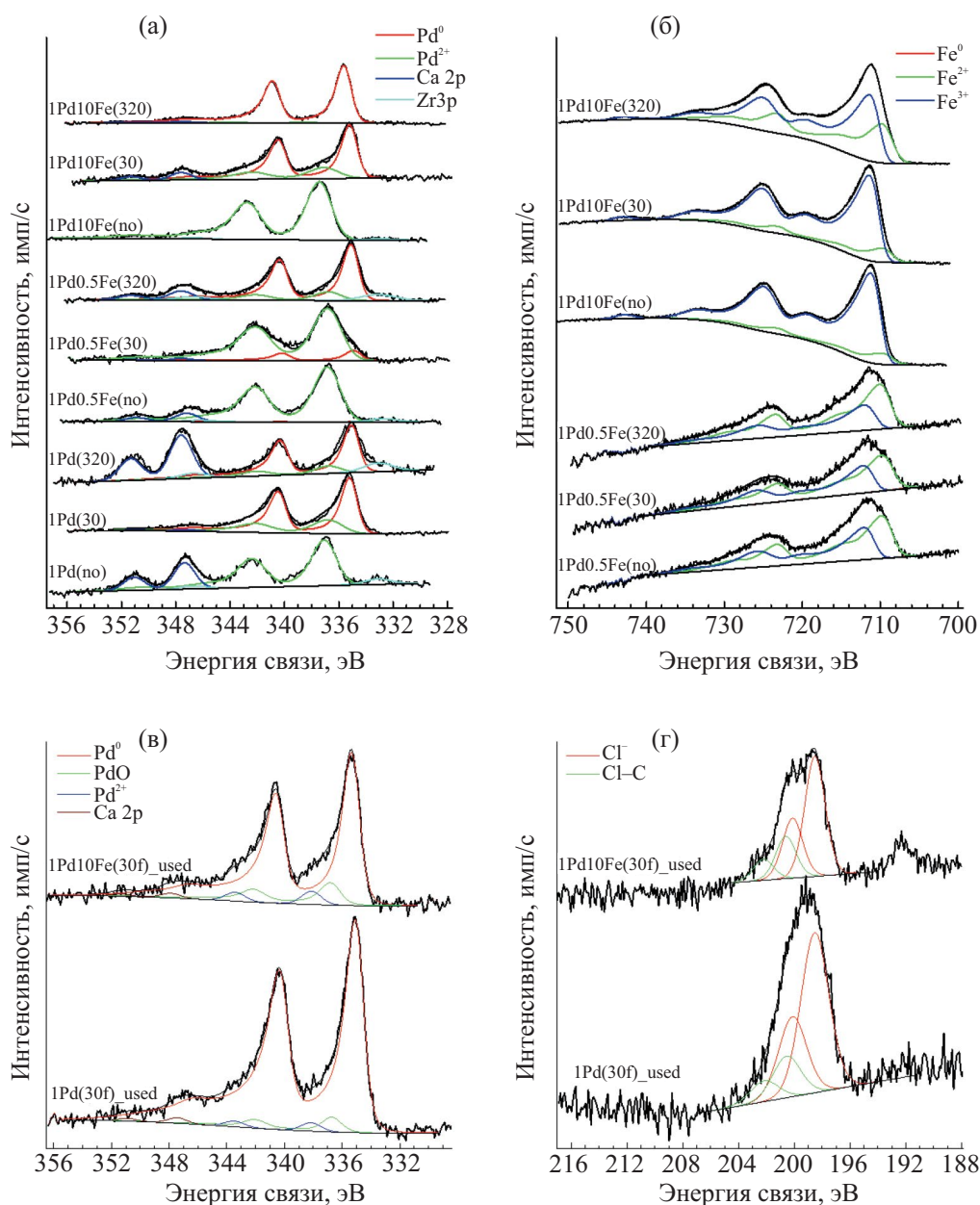


Рис. 7. Спектры РФЭС высокого разрешения: Pd3d (а) и Fe2p (б) до и после восстановления катализаторов; Pd3d (в) и Cl2p (г) катализаторов 1Pd(30f) и 1Pd10Fe(30f) после каталитических испытаний в проточной системе.

Разложение спектров высокого разрешения Pd3d (рис. 7а) и Fe2p (рис. 7б) на компоненты позволило рассчитать атомные содержания Al, Pd и Fe, соотношения Pd и Fe в различных валентных состояниях (табл. 4) и определить энергии связи компонент (табл. 5).

Из табл. 4 следует, что на поверхности невосстановленных прекурсоров палладий содержится только в виде Pd²⁺. Любая обработка водородом приводит к появлению на поверхности Pd⁰. Однако соотношение Pd⁰/Pd²⁺ зависит от условий

обработки и содержания железа в катализаторе. На поверхности 1Pd и 1Pd10Fe уже при 30°C восстанавливается значительная и примерно одинаковая доля палладия. Повышение температуры восстановления до 320°C увеличивает долю Pd⁰ на поверхности 1Pd(320) на 11% по сравнению с 1Pd(30) и на поверхности 1Pd10Fe(320) на 24% по сравнению с 1Pd10Fe(30). Доля Pd⁰ на поверхности 1Pd10Fe(320) близка к 100%. Для катализатора с малым содержанием железа высокотемпературное восстановление значи-

Таблица 4. Содержание Pd, Fe и Al, молярные доли Pd и Fe, атомные соотношения Al/Pd и Al/Pd на поверхности невосстановленных и восстановленных в мягких (*ex situ*) и жестких (*in situ*) условиях катализаторов по данным РФЭС

Катализатор	Содержание элемента, ат. %*			$\nu(\text{Pd})$, ат. %		$\nu(\text{Fe})$, ат. %			Al/Pd (ат./ат.)		Fe/Pd (ат./ат.)	
	Fe	Pd	Al	Pd ⁰	Pd ²⁺	Fe ⁰	Fe ²⁺	Fe ³⁺	теор.	эксп.	теор.	эксп.
1Pd(no)	—	0.14	99.86	0	100	—	—	—		713		—
1Pd(30)	—	0.49	99.51	72	28	—	—	—	229	203	—	—
1Pd(320)	—	0.10	99.90	83	17	—	—	—		999		—
1Pd0.5Fe(no)	1.30	0.31	98.39	0	100	0	56	44		317		4.2
1Pd0.5Fe(30)	1.01	0.31	98.68	12	88	0	57	43	206	318	0.95	3.3
1Pd0.5Fe(320)	1.31	0.28	98.41	82	18	0	61	39		351		4.7
1Pd10Fe(no)	14.41	0.45	85.14	0	100	0	11	89		189		32.0
1Pd10Fe(30)	15.67	0.30	84.03	75	25	0	14	86	259	280	22	52.2
1Pd10Fe(320)	19.68	0.33	79.99	99	1	0	37	63		242		59.6

*Взаимные концентрации, рассчитанные только для трех элементов. Прочерки означают отсутствие Fe в составе катализатора.

тельно более эффективно, чем мягкое: доля Pd⁰ на поверхности 1Pd0.5Fe(320) почти в 7 раз выше, чем на поверхности 1Pd0.5Fe(30).

На поверхности прекурсоров и восстановленных катализаторов методом РФЭС не обнаружено Fe⁰. Железо в составе прекурсоров присутствует в виде Fe²⁺ и Fe³⁺: на поверхности 1Pd10Fe(no) оно в основном окислено (Fe³⁺), в то время как на поверхности 1Pd0.5Fe(no) преобладает Fe²⁺. Судя по соотношению Fe³⁺/Fe²⁺, поверхность 1Pd10Fe(no) содержит, главным образом, Fe₂O₃ с примесью Fe₃O₄ (в работе [9] это подтверждено данными мессбауэровской спектроскопии), а поверхность 1PdFe0.5(no) — преимущественно Fe₃O₄ и меньшее количество FeO. Нельзя исключить также возможность образования шпинельных фаз FeAlO_x и PdFeO_x в рентгеноаморфном состоянии, так как методом РФА они не определяются. Железо наносили на поверхность носителя из нитрата Fe³⁺. Присутствие Fe²⁺ в невосстановленных прекурсорах биметаллических катализаторов свидетельствует о том, что в ходе прокаливания нитрата железа может происходить разложение образующегося Fe₂O₃ с формированием Fe₃O₄ и даже FeO. По-видимому, высокое соотношение Pd/Fe в составе 1Pd0.5Fe способствует появлению менее окисленных форм железа. Также высока вероятность формирования шпинели FeAl₂O₄, содержащей катионы Fe²⁺ [17]. Ранее мы пока-

зали [9], что на поверхности монометаллического катализатора Fe/Al₂O₃, приготовленного аналогичным способом, все железо находится в состоянии Fe³⁺, т.е. в отсутствие палладия в ходе прокаливания Fe²⁺ не образуется.

Восстановительная обработка при 30°C практически не меняет соотношения Fe³⁺/Fe²⁺. Высокотемпературное воздействие водорода на степень окисления железа на поверхности зависит от его концентрации в образце. Заметно увеличивает долю Fe²⁺ только восстановление 1Pd10Fe H₂ при 320°C, в случае 1Pd0.5Fe содержание Fe²⁺ практически не меняется. Возможным объяснением может служить образование в этом образце железоалюминиевой шпинели, более устойчивой к восстановлению по сравнению с оксидами железа.

Можно предположить, что в связи со значительно большим содержанием железа в составе 1Pd10Fe после восстановительной обработки этого образца палладий в основном контактирует с преобладающим на поверхности оксидом железа, а не с Al₂O₃. На поверхности 1Pd0.5Fe железа в 20 раз меньше, поэтому палладий находится в контакте как с Al₂O₃, так и с оксидами железа (Fe₃O₄ и FeO) или с FeAlO_x на границе контакта между оксидами железа и алюминия, что влияет на его каталитические свойства.

Результаты анализа данных РФЭС показывают (табл. 4), что поверхность всех катализаторов

обеднена палладием и незначительно обогащена железом по сравнению с объемом. Модификация оксидами железа приводит к возрастанию концентрации палладия на поверхности, этот эффект усиливается с увеличением содержания железа. В случае 1Pd мягкое восстановление также существенно повышает долю палладия на поверхности. Эти выводы подтверждаются расчетом соотношений Al/Pd и Fe/Pd (табл. 4): на поверхности 1Pd(no) палладий в значительной степени погружен в носитель. Степень его ухода с поверхности в этом образце растет в ходе восстановления при 320°C, но сильно снижается в ходе мягкого восстановления в водной среде. Степень ухода палладия с поверхности 1Pd0.5Fe(no) существенно меньше, чем для 1Pd(no), а на поверхности 1Pd10Fe(no) покрытия палладия оксидом алюминия не наблюдается: содержание палладия приблизительно соответствует (с учетом точности данных РФЭС) объемному содержанию. Для обоих биметаллических катализаторов соотношение Al/Pd в ходе восстановления меняется незначительно (в сторону некоторого увеличения).

Расчет соотношений Fe/Pd показывает, что поверхность катализаторов несколько обогащена оксидами железа по сравнению с палладием. Степень обогащения поверхности железом по сравнению с объемом несколько выше для катализатора 1Pd0.5Fe(no) (примерно в 5 раз),

эта величина снижается при восстановительной обработке водородом в воде при 30°C. Восстановительные обработки 1Pd10Fe ведут к небольшому увеличению соотношения Fe/Pd.

Полученные данные свидетельствуют, что поверхность 1Pd сильно обеднена палладием, но добавление оксидов железа в состав катализатора обеспечивает большую доступность Pd для адсорбции реагентов, причем с увеличением содержания железа этот эффект возрастает.

В табл. 5 приведены значения энергий связи компонент $Pd3d_{5/2}$ и $Fe2p_{3/2}$ РФЭ-спектров образцов. Энергии связи ($E_{св}$) Pd^{2+} характерны для PdO [18]. Из табл. 5 видно, что на поверхности 1Pd(no) и 1Pd0.5Fe(no) соответствующие значения $E_{св}(Pd3d_{5/2})$ электронов Pd^{2+} и Pd^0 приблизительно одинаковы и мало (не более чем на 0.2–0.3 эВ) меняются после восстановительной обработки. Однако на поверхности 1Pd10Fe(320) энергия связи $Pd3d_{5/2}$ электронов Pd^{2+} на 1.1 эВ выше, чем на поверхности 1Pd10Fe(no). Кроме того, $E_{св}(Pd3d_{5/2})$ электронов Pd^0 на поверхности 1Pd10Fe(320) также больше (на 0.6 эВ) по сравнению с таковой на поверхности 1Pd(320) и 1Pd0.5Fe(320), восстановленных в аналогичных условиях. Сдвиг может свидетельствовать о вовлечении палладия во взаимодействие с оксидами железа.

На поверхности катализатора 1Pd0.5Fe(no), в котором железа существенно меньше, чем

Таблица 5. Энергии связи синтетических компонент $Pd3d$ и $Fe2p$ РФЭ-спектров невосстановленных и восстановленных в H_2 *ex situ* (при 30°C) и *in situ* (при 320°C) катализаторов

Катализатор	Энергия связи, эВ				
	$Pd3d_{5/2}$		$Fe2p_{3/2}$		
	Pd^0	Pd^{2+}	Fe^0	Fe^{2+}	Fe^{3+}
1Pd(no)	—	337.1	—	—	—
1Pd(30)	335.3	336.9	—	—	—
1Pd(320)	335.1	336.8	—	—	—
1Pd0.5Fe(no)	—	336.9	—	709.9	712.1
1Pd0.5Fe(30)	334.9	336.9	—	709.9	712.3
1Pd0.5Fe(320)	335.1	336.8	—	710.1	712.1
1Pd10Fe(no)	—	337.4	—	709.8	711.2
1Pd10Fe(30)	335.2	337.1	—	709.8	711.4
1Pd10Fe(320)	335.7	338.5	—	709.9	711.4
10Fe	—	—	—	—	710.6
10Fe(320)	—	—	—	709.3	710.6

Прочерки означают, что пики, относящиеся к соответствующим состояниям палладия и железа, в РФЭ-спектрах отсутствуют.

палладия, наблюдается сильное увеличение $E_{\text{св}}$ электронов для состояния Fe^{3+} (на 0.9 эВ) по сравнению с образцом $1\text{Pd}10\text{Fe}(\text{no})$, а также заметное изменение энергии связи Fe^{2+} и Fe^{3+} по сравнению с монометаллическим 10Fe . Но изменений в положении пиков палладия для $1\text{Pd}0.5\text{Fe}$ не зафиксировано. Различие значений $E_{\text{св}}(\text{Fe}2p_{3/2})$ сохраняется и для катализаторов, восстановленных в мягких и жестких условиях. Оно может быть вызвано взаимодействием железа с палладием или Al_2O_3 . На основании литературных данных невозможно точно отнести определенные величины $E_{\text{св}}(\text{Fe}2p)$ к состояниям Fe^{2+} и Fe^{3+} в составе Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO или шпинелей FeAlO_x или PdFeO_x . Близкие положения $E_{\text{св}}(\text{Fe}2p)$ в интервале 709.5–713.1 эВ характерны для всех перечисленных форм [19–22].

Полученные результаты свидетельствуют о сильном взаимодействии железа не только с носителем, но и с палладием на поверхности обоих биметаллических катализаторов, однако в спектрах РФЭС оно наглядно проявляется для того компонента (Pd или Fe), который в катализаторе присутствует в меньшем количестве. Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают высказанное в [9] предположение о сильном взаимодействии палладия с оксидами железа, которое способно влиять на каталитические свойства.

Результаты РФЭС показывают, что при высоком содержании железа в образце ($1\text{Pd}10\text{Fe}$) наблюдаются более выраженные изменения в электронном состоянии палладия (каталитически активного металла) на поверхности, чем при низком ($1\text{Pd}0.5\text{Fe}$). Кроме того, декорирование палладия носителем Al_2O_3 в катализаторе с меньшей концентрацией железа происходит в большей степени, чем в образце, в котором содержание железа выше. Это может быть обусловлено неполным покрытием оксида алюминия

оксидами железа и иным составом оксидов железа в составе $1\text{Pd}0.5\text{Fe}$ по сравнению с $1\text{Pd}10\text{Fe}$.

Чтобы выяснить причины дезактивации катализаторов, два наиболее активных образца $1\text{Pd}(30\text{f})$ и $1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f})$ после каталитических испытаний в проточных условиях проанализировали методом РФЭС (рис. 7с, табл. 6). Обработка спектров позволила выделить три состояния палладия: Pd^0 и две формы Pd^{2+} — в составе PdO и с большей энергией связи (рис. 7с). Последнюю форму можно отнести к PdCl_2 . Видно, что после каталитического тестирования в проточной системе содержание Pd^0 в обоих катализаторах оказалось выше, чем сразу после низкотемпературного восстановления, причем более существенное увеличение доли Pd^0 характерно для 1Pd . Содержание Pd^{2+} в составе PdCl_2 и общая доля Pd^{2+} (в составе PdO и PdCl_2) на поверхности несколько выше для $1\text{Pd}10\text{Fe}$. На поверхности модифицированного железом катализатора Fe^{2+} в ходе каталитических испытаний окислилось до Fe^{3+} . Содержание Fe^{2+} на поверхности $1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f})$ составило 14% до каталитических испытаний и 4% после них. В спектре $\text{Cl}2p$ можно выделить два состояния, отвечающие ионному хлору в составе хлоридов металлов и хлору, ковалентно связанному с углеродом. Из табл. 6 видно, что доля хлора в ионной форме после каталитических испытаний незначительно ниже для $1\text{Pd}(30\text{f})$.

Приведенные данные подтверждают, что в ходе каталитического эксперимента Pd^{2+} восстанавливается водородом из реакционной смеси, в связи с чем дезактивация за счет хлорирования палладия происходит в несущественной степени. Согласно литературным источникам, мелкодисперсные и рыхлые оксиды железа способны реагировать с HCl , причем магнетит значительно легче, чем Fe_2O_3 [23]. В результате присутствие оксидов железа защищает палладий от хлорирования под действием HCl , выделяющегося в ходе ГДХ.

Таблица 6. Доля атомов (ν) палладия и железа в различных степенях окисления на поверхности исследованного образца по данным РФЭС и энергии связи соответствующих компонент

Образец	$\nu(\text{Pd})$, ат. % ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2})$, эВ)			$\nu(\text{Fe})$, ат. % ($E_{\text{св}}(\text{Fe}2p_{3/2})$, эВ)			$\nu(\text{Cl})$, ат. % ($E_{\text{св}}(\text{Cl}2p)$, эВ)	
	Pd^0	PdO	Pd^{2+}	Fe^0	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cl^-	$\text{Cl}-\text{C}$
$1\text{Pd}(30\text{f})_{\text{used}}^*$	93 (335.1)	5 (336.7)	2 (338.2)	—	—	—	79 (198.5)	21 (200.5)
$1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f})_{\text{used}}^*$	83 (335.3)	12 (336.8)	5 (338.1)	0	4 (709.2)	96 (711.5)	74 (198.5)	26 (200.6)

*После тестирования в проточной системе.

3.3.3. Исследование катализаторов методом ИК-спектроскопии. На рис. 8 приведены ИК ДО спектры CO, адсорбированного на поверхности катализаторов, восстановленных при 320°C водородом в течение 1 ч. Спектры для образцов 1Pd(320) и 1Pd0.5Fe(320) очень похожи. Оба включают широкую полосу линейной адсорбции CO на Pd⁰ при 2093–2095 см⁻¹, также существенный вклад вносят полосы поглощения в интервале от 1992 до 1821 см⁻¹, относящиеся к мостиковым формам адсорбции CO на более крупных частицах Pd⁰. Ранее в нашей работе [9] было показано, что в ИК ДО спектре CO, адсорбированного на катализаторе 1Pd(no) после отжига, направленного на удаление гидроксильного покрова с поверхности, преобладали комплексы CO с Pd⁺ в различном координационном окружении (полоса поглощения при 2136 см⁻¹), однако после восстановления эта форма в спектрах не наблюдается.

Судя по спектру восстановленного образца 1Pd0.5Fe(320), формы мостиковой адсорбции несколько отличаются от тех, которые характерны для 1Pd(320). В спектре 1Pd0.5Fe(320) присутствуют слабые линии при 2194 и 2158 см⁻¹, характеризующие остаточное содержание Pd²⁺ и Pd⁺, и малоинтенсивная полоса при 2346 см⁻¹, соответствующая адсорбции CO₂. По-видимому, он образуется при окислении CO на атомах Pd⁰. Отметим, что эта полоса появляется только при высоком давлении CO в системе (50 Торр), при меньших давлениях (5 и 20 Торр, спектры в настоящей работе не приведены) она отсут-

ствует. Однако основные линии, как и в спектре 1Pd(320), соответствуют линейной (2096 см⁻¹) и мостиковым двухточечным формам адсорбции CO (1992 и 1042 см⁻¹) на Pd⁰, что согласуется с результатами РФЭС о преимущественно восстановленном состоянии палладия на поверхности этого катализатора. Интересно отметить, что интенсивность линейной адсорбции (2096 см⁻¹) и одной из мостиковых форм адсорбции CO на Pd⁰ (1946 см⁻¹) существенно снижается при повышении давления CO от 5 до 50 Торр, в результате в приведенном на рис. 8 спектре последняя полоса практически не видна. Это можно объяснить перестройкой поверхности под действием CO или уходом палладия с поверхности при повышении давления CO (декорирование носителем).

ИК-спектр CO, адсорбированного на поверхности 1Pd10Fe(320), существенно отличается от двух других. Полосы линейной (2079, 2055–2063 см⁻¹) и мостиковой (1992–1817 см⁻¹) адсорбции CO на Pd⁰ сдвинуты в сторону больших частот, что может свидетельствовать о более сильном взаимодействии палладия с железом по сравнению с образцом 1Pd0.5Fe(320). Это согласуется с данными РФЭС, демонстрирующими сильный сдвиг линий Pd⁰ и Pd²⁺ в спектрах 1Pd10Fe(320) по сравнению с их положением в спектрах 1Pd0.5Fe(320). Имеются также дополнительные полосы в интервале 2051–1992 см⁻¹, связанные, по-видимому, с адсорбцией CO на палладии, взаимодействующем с железом. В результате в спектре 1Pd10Fe(320) в области 2050–2000 см⁻¹ наблюдается существенно более сильное поглощение по сравнению со спектрами двух других катализаторов. Полосу при 2195 см⁻¹ можно отнести к адсорбции CO на Pd⁺, причем ее интенсивность, хоть и меньшая по сравнению с таковой в спектрах невосстановленных образцов (в работе не приведены), все же больше, чем в спектрах двух других катализаторов, а сама полоса смещена в сторону высоких частот (красный сдвиг). Ранее присутствие Pt⁺, наблюдаемое при повышении давления в ходе адсорбции CO на модельных террасах, покрытых платиной, объясняли перестройкой поверхности под действием CO с образованием электрондефицитных кластеров [24]. Если принять такое объяснение, то увеличенная интенсивность этой полосы в спектре 1Pd10Fe(320) характеризует большую подвижность палладия на поверхности этого образца, сильно модифицированной оксидами железа.

3.3.4. Исследование катализаторов методом ТПВ. На рис. 9 приведены профили ТПВ образцов 1Pd10Fe(no) и 1Pd0.5Fe(no), а также монометаллических 1Pd(no) и 10Fe(no).

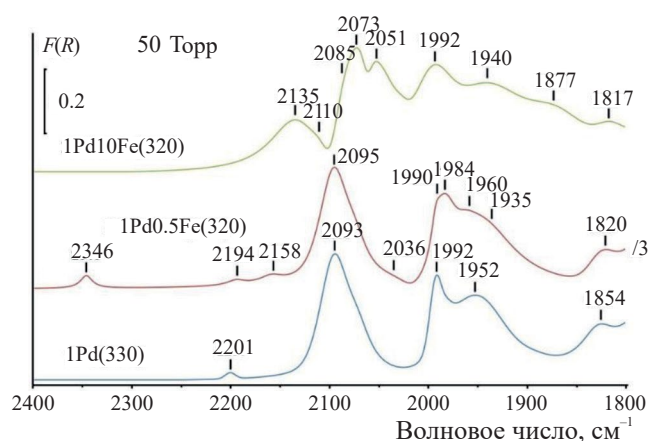


Рис. 8. ИК ДО спектры CO, адсорбированного на катализаторах при комнатной температуре и давлении CO 50 Торр, после термической обработки в вакууме при 550°C и последующей восстановительной обработки H₂ при 320°C в течение 1 ч. $F(R)$ – функция Кубелки–Мунка. Интенсивность спектра 1Pd10Fe(320) уменьшена в 3 раза.

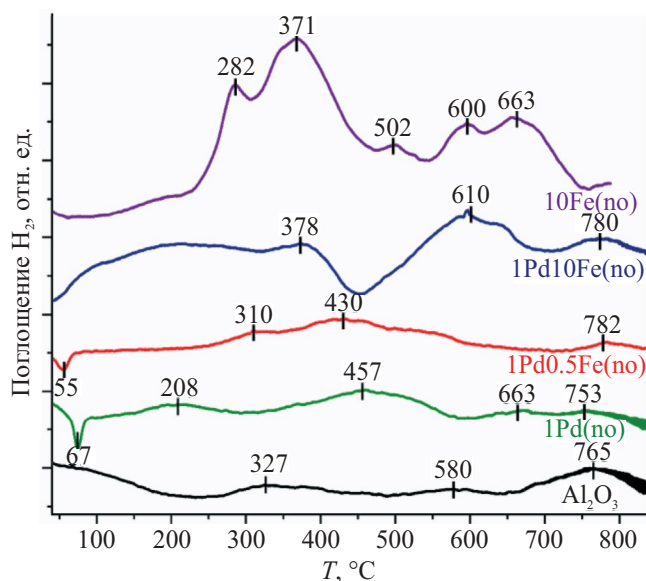


Рис. 9. Профили ТПВ биметаллических (1Pd10Fe и 1Pd0.5Fe) и монометаллических (1Pd и 10Fe) катализаторов.

Профили ТПВ катализаторов 1Pd(no) и 1Pd0.5Fe(no) похожи. Оба содержат малоинтенсивный пик выделения водорода при температуре ниже 100°C, соответствующий разложению β -PdH_x. Низкая интенсивность пика говорит о малом (до 15%) содержании палладия в обоих образцах в виде частиц размером более 4–5 нм, способных образовывать гидрид [25]. Этот пик сдвинут в сторону меньших температур для катализатора 1Pd0.5Fe(no), содержащего железо.

Образование β -PdH_x свидетельствует о том, что еще в ходе заполнения реактора ТПВ водородом при температуре 30°C происходит восстановление части PdO до Pd⁰ в составе относительно крупных частиц и насыщение этих частиц водородом. Это подтверждает способность Pd²⁺ к низкотемпературному восстановлению не только на поверхности (в соответствии с данными РФЭС), но и в объеме катализаторов.

На обоих профилях имеется также широкая группа пиков низкой интенсивности сходной формы в интервале от 250 до 560°C, появление которой связано с постепенным восстановлением в поверхностных и подповерхностных слоях Pd²⁺, слабо и сильно взаимодействующего с носителем [26]. Также в этом интервале температур водород может расходоваться на восстановление относительно легко восстанавливающихся форм Fe³⁺ до Fe²⁺. Этот вывод подтверждается сравнением с профилем ТПВ образца 1Fe(no), который включает пики в интервале от 200 до 760°C. На профиле ТПВ 1Pd(no) дополнитель-

но наблюдается пик при 208°C. Судя по данным РФЭС (табл. 5), содержание Pd⁰ на поверхности одинаковое для 1Pd(30) и 1Pd(320), что позволяет отнести пик при 208°C к восстановлению слабо связанного с носителем PdO в объеме образца. Это согласуется с существенным покрытием палладия носителем на поверхности 1Pd. По-видимому, в составе 1Pd0.5Fe имеются формы PdO, более прочно связанные с носителем, которые восстанавливаются примерно при 310°C. Это согласуется с выводом о сильном взаимодействии палладия с оксидами железа и со значительным увеличением содержания Pd⁰ на поверхности при повышении температуры восстановления этого образца с 30 до 320°C (табл. 5).

Профиль ТПВ 1Pd10Fe(no) имеет иной вид. На нем отсутствует пик выделения водорода, что можно объяснить или более высокой по сравнению с другими катализаторами дисперсностью палладия, что не соответствует данным ПЭМ и РФА, или взаимодействием между палладием и оксидами железа в составе носителя. Для биметаллических систем образование гидрида палладия не характерно [27]. Широкий пик низкотемпературного поглощения водорода начинается от меньших температур (~50°C) и заканчивается также при более низкой температуре (450°C), чем на профилях ТПВ 1Pd(no) и 1Pd0.5Fe(no). Значительная ширина и интенсивность, а также сильное наложение этой группы пиков говорят о совместном восстановлении оксидов палладия и железа и о наличии различных форм палладия и железа в различном структурном окружении, что соответствует результатам ИК ДО спектроскопии.

Кроме того, на профиле ТПВ 1Pd10Fe(no) имеется широкий пик с максимумом при 610°C, т.е. в том же интервале температур, что и группа пиков на профиле ТПВ 10Fe(no), но сдвинутый в низкотемпературную область. Сдвиг обусловлен спilloвером водорода, активированного на Pd⁰, и согласуется с результатами РФЭС для поверхности образцов и с литературными данными о снижении температуры восстановления оксидов железа в присутствии Pd⁰ [28].

В табл. 7 приведены количества водорода, поглощенные/выделившиеся в определенных температурных интервалах. Также она содержит результаты расчета теоретически возможного поглощения H₂ при восстановлении PdO и оксидов железа (Fe₂O₃ до Fe₃O₄ и до FeO) в 1 г катализатора с учетом данных ААС (табл. 1).

Таблица 7. Поглощение/выделение водорода в ходе ТПВ прекурсоров катализаторов

Катализатор	Расчетное ν_{H_2} для восстановления оксидов Pd и Fe в катализаторе, мкмоль/г		Интервал температур, °C	Поглощение/выделение H_2 , мкмоль/г _{кат} *
	PdO до Pd ⁰	Fe ₂ O ₃ до Fe ₃ O ₄ /FeO		
1Pd(no)	85	—	45–150	–22
			150–285	12
			285–584	86
			584–850	54
1Pd0.5Fe(no)	118	11/34	30–85	–15
			205–710	161
			710–850	10
1Pd10Fe(no)	72	34/826	50–450	341
			450–710	160
			450–850	271
10Fe	—	34/826	90–530	880
			530–760	340
Al ₂ O ₃	—	—	30–850	100

*Отрицательные значения отвечают выделению H_2 .

Прочерки означают, что материал не содержит данного оксида.

Из табл. 7 можно оценить суммарное поглощение H_2 . Для 1Pd(no) оно выше, чем необходимое для восстановления всего палладия из оксида. Нужно учесть, что по данным РФЭС и ТПВ некоторая часть палладия восстанавливается до начала эксперимента ТПВ, еще при температурах 30°C и ниже. По-видимому, H_2 дополнительно расходуется на иные процессы. Это подтверждается присутствием пиков поглощения H_2 на профиле ТПВ Al₂O₃ (рис. 9). Восстановление примесей в Al₂O₃ (железо, сульфиты, сульфаты и пр.) в высокотемпературном интервале известно из литературы [29, 30]. Возможен также расход H_2 на взаимодействие с функциональными группами, адсорбированными на поверхности.

Анализ данных из табл. 7 показывает, что общее поглощение H_2 в случае модифицированных железом образцов примерно соответствует величине, необходимой для полного восстановления PdO и оксидов железа до FeO. Однако по данным РФЭС полного восстановления Fe₂O₃ до Fe₃O₄ или до FeO в образцах не происходит. Для катализатора 1Pd10Fe(no) это подтверждается данными Мёссбауэровской спектроскопии [9].

Отметим, что поглощение водорода в интервале до 430°C заметно выше для 1Pd10Fe(no), чем для 1Pd0.5Fe(no), так как последний содержит меньше железа, причем оно, по данным РФЭС, менее склонно менять степень окисления в ходе обработки водородом.

Результаты ТПВ подтверждают обнаруженное методом РФЭС различие в способности палладия к восстановлению в зависимости от содержания оксидов железа в катализаторах, а также существенную степень взаимодействия палладия с железом в катализаторе 1Pd10Fe. Такое взаимодействие препятствует появлению PdH_x. В составе катализаторов 1Pd и 1Pd0.5Fe этот гидрид образуется только из малой части палладия, причем примерно одинаковой для обоих образцов. Способностью абсорбировать водород обладают только относительно крупные частицы палладия (от 4–5 нм), не находящиеся в плотном контакте с железом или его оксидом [25, 31]. По-видимому, оба образца содержат небольшую долю достаточно крупных частиц Pd, причем в составе 1Pd0.5Fe некоторая доля таких частиц слабо взаимодействуют с оксида-

ми железа, т.е. расположены они вдали от частиц модификатора.

3.4. Обсуждение результатов

В работе сравнивали катализаторы с очень малым и очень высоким соотношением Pd : Fe, чтобы выявить электронные и иные эффекты воздействия палладия на соединения железа и соединений железа на палладий. Палладий-железные катализаторы, приготовленные в настоящей работе, после восстановления включают в качестве нанесенных на Al_2O_3 компонентов Pd^0 , PdO , а также Fe^{3+} и Fe^{2+} , преимущественно в составе оксидов. По данным РФЭС, Pd^0 преобладает на поверхности $1\text{Pd}10\text{Fe}(30)$ и катализаторов, восстановленных при 320°C , а на поверхности $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(30)$ основная часть палладия присутствует в виде Pd^{2+} . В прокаленном прекурсор $1\text{Pd}10\text{Fe}(\text{no})$ и после его восстановления при 30°C преобладает Fe_2O_3 , а после обработки водородом при 320°C поверхность покрыта преимущественно Fe_3O_4 . Это согласуется с данными Мессбауэровской спектроскопии для $1\text{Pd}10\text{Fe}$, описанными ранее [9]. Поверхность прекурсора $1\text{Pd}0.5\text{Fe}$ и восстановленного катализатора содержит Fe_3O_4 и FeO независимо от условий восстановления.

Таким образом, катализатор со значительным содержанием железа (10 мас. %) можно представить как $\text{Pd}/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4)/\text{Al}_2\text{O}_3$, а с малым содержанием (0.5 мас. %) – как $\text{Pd}/(\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO})/\text{Al}_2\text{O}_3$. Следовательно, обе системы не являются истинно биметаллическими катализаторами, скорее оксиды железа можно назвать модификаторами поверхности носителя – оксида алюминия. Кроме того, на межфазных границах возможно образование шпинелей FeAlO_x и PdFeO_x .

Присутствие оксидов железа в составе катализатора, а также соотношение Pd : Fe существенно влияют на каталитические свойства в ГДХ диклофенака в водной среде. Кроме того, каталитические свойства зависят от условий восстановления образцов. При испытаниях в системе периодического действия катализаторы по величинам УКА (табл. 1) можно расположить в следующий ряд: $1\text{Pd}10\text{Fe}(320) \geq 1\text{Pd}0.5\text{Fe}(320) \geq 1\text{Pd}10\text{Fe}(30) > 1\text{Pd}(30) > 1\text{Pd}(320) > 1\text{Pd}(\text{no}) > 1\text{Pd}10\text{Fe}(\text{no}) > 1\text{Pd}0.5\text{Fe}(30) > 1\text{Pd}0.5\text{Fe}(\text{no})$. Видно, что в этих условиях модифицированные железом и предварительно восстановленные образцы более активны по сравнению с монометаллическим 1Pd после аналогичной обработки. Высокое содержание железа помогает повысить

активность катализаторов после мягкого восстановления, очень привлекательного с точки зрения безопасности и экономии энергии.

При испытаниях в проточной системе по убыванию степени превращения ДКФ в реакционной смеси, собранной за все время опыта (табл. 2), катализаторы можно расположить следующим образом: $1\text{Pd}(30\text{f}) > 1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f}) > 1\text{Pd}10\text{Fe}(320) \geq 1\text{Pd}(320) \geq 1\text{Pd}10\text{Fe}(320) > 1\text{Pd}0.5\text{Fe}(30)$. Из этого ряда исключены образцы, восстановленные в отдельном реакторе в мягких условиях (30s). Все они работают хуже, чем после мягкого восстановления непосредственно в проточном реакторе.

В проточной системе, более перспективной для промышленного применения, наглядно проявляются преимущества мягкого восстановления. Несмотря на несколько меньшую активность, достоинством катализаторов, модифицированных железом, является повышенная селективность целевой реакции ГДХ и достаточно высокая стабильность.

Возможные причины различий в каталитической активности перечислены ниже:

- 1) разный размер частиц активного компонента или текстура катализаторов;
- 2) разное электронное состояние палладия;
- 3) образование новых активных центров при взаимодействии палладия с железосодержащим модификатором (оксиды железа);
- 4) доступность для реагентов и адсорбционные свойства активных центров;
- 5) электронное состояние железа в составе модификатора.

Как показали физико-химические исследования, текстурные свойства катализаторов и размер частиц палладия мало зависят от присутствия и содержания железа. Для всех трех образцов – 1Pd , $1\text{Pd}0.5\text{Fe}$ и $1\text{Pd}10\text{Fe}$ – характерно наличие наночастиц палладия в одинаковом размерном интервале с диаметром не более 10–15 нм. Высокая дисперсность палладия и оксидов железа подтверждается методом РФА. В отличие от $1\text{Pd}10\text{Fe}$, для образцов $1\text{Pd}0.5\text{Fe}$ и 1Pd наблюдается образование PdH_x и его разложение в условиях ТПВ. Однако это скорее свидетельствует не о различиях в размере частиц палладия, а о вовлечении большей части палладия во взаимодействие с FeO_x в составе $1\text{Pd}10\text{Fe}$. Это препятствует образованию PdH_x .

Несущественные различия в текстуре и размерах частиц позволяют предположить, что каталитические свойства систем $\text{PdFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, исследованных в нашей работе, определяются главным образом составом поверхности, а также электронным состоянием и доступностью палладия для адсорбции и активации реагентов. Все эти параметры, как оказалось, зависят от содержания железа.

Результаты ТПВ, РФЭС и каталитических опытов свидетельствуют, что PdO на поверхности и в объеме монометаллического катализатора $1\text{Pd}(\text{no})$ способен в значительной степени восстанавливаться даже при комнатной температуре (30°C). Восстановление при 320°C обеспечивает увеличение доли Pd^0 , однако 100% восстановление Pd^{2+} не достигается, возможно, за счет сильного покрытия палладия оксидом алюминия, которое несколько возрастает в результате высокотемпературного восстановления, но значительно снижается при мягкой восстановительной обработке. Снижение может быть вызвано растворением части Al_2O_3 в воде.

Добавление небольшого количества железа (катализатор $1\text{Pd}0.5\text{Fe}$) существенно затрудняет восстановление PdO в мягких условиях и практически не влияет на долю Pd^0 на поверхности образца, восстановленного при 320°C , по сравнению с $1\text{Pd}(320)$. На поверхности катализатора с высоким содержанием железа ($1\text{Pd}10\text{Fe}$) палладий восстанавливается при 30°C примерно в той же степени, что и на поверхности $1\text{Pd}(30)$, а при 320°C – в большей степени (табл. 4).

Значительная степень восстановления палладия на поверхности (доля $\text{Pd}^0 > 75\%$) обеспечивает высокую и примерно одинаковую удельную каталитическую активность образцов $1\text{Pd}10\text{Fe}(320)$, $1\text{Pd}10\text{Fe}(30)$ и $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(320)$ (рис. 2). Катализатор $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(30)$ существенно менее активен в связи с малым (всего 12%) содержанием Pd^0 на поверхности (табл. 4).

Важно, что по данным РФЭС (табл. 4) модификация катализаторов оксидами железа сильно снижает степень покрытия палладия оксидом алюминия по сравнению с 1Pd , и это действие усиливается с увеличением соотношения $\text{Fe} : \text{Pd}$, хотя при этом палладий на поверхности в некоторой степени покрывается модификатором, причем степень покрытия больше при высоком соотношении $\text{Fe} : \text{Pd}$. Следовательно, в прекурсорах модифицированных железом катализаторов PdO расположен ближе к поверхности и

большей степени доступен для восстановления, а образующийся в ходе восстановления Pd^0 – для адсорбции и активации H_2 , а также ДКФ из реакционной смеси. Это способствует улучшению каталитических свойств. Также из табл. 4 видно, что степень декорирования палладия носителем существенно снижена для $1\text{Pd}(30)$ и сравнима с наблюдаемой для $1\text{Pd}10\text{Fe}(30)$. В результате катализатор $1\text{Pd}(30\text{f})$ оказался наиболее активным и стабильным в ходе тестирования в ГДХ ДКФ в проточном реакторе. Недостатком этого катализатора по сравнению с $1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f})$ и $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(30\text{f})$ является сниженная селективность в процессе ГДХ, по-видимому, из-за высокой активности в гидрировании. Изменения селективности палладия при взаимодействии с железом или его оксидами отмечали ранее в литературе [32]. Различия между катализаторами в зависимости от содержания железа и условий восстановления показаны на рис. 10.

Активация H_2 путем диссоциативной хемосорбции легко протекает на поверхности Pd^0 . Активация хлорорганических соединений возможна также на других активных центрах, например, на поверхности модификаторов – оксидов железа, носителя – Al_2O_3 , или на шпинельных палладий-железных центрах, которые могут формироваться при сильном взаимодействии палладия с оксидами железа. Такое взаимодействие в катализаторе $1\text{Pd}10\text{Fe}(320)$ подтверждается данными РФЭС о существенном сдвиге энергии связи $\text{Pd}3d$ электронов Pd^{2+} (примерно на 1 эВ и более) и Pd^0 (0.6 эВ) по сравнению с величинами, характерными для поверхности $1\text{Pd}(320)$ и $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(320)$ (табл. 5). Также имеются заметные различия в $E_{\text{св}}(\text{Fe}2p)$ между $1\text{Pd}0.5\text{Fe}$ и $1\text{Pd}10\text{Fe}$ как невосстановленными, так и восстановленными при 30 и 320°C . Сдвиги особенно явно наблюдаются для компонента, содержание которого в катализаторе меньше, т.е. для Fe в составе $1\text{Pd}0.5\text{Fe}$ и для Pd в составе $1\text{Pd}10\text{Fe}$.

Сильное взаимодействие палладия с оксидами железа находит подтверждение в данных ИК ДО спектроскопии. Оно служит причиной сдвигов полос в ИК ДО спектрах $1\text{Pd}10\text{Fe}(320)$, отвечающих линейной и мостиковой адсорбции CO на палладии, по сравнению с их положением в спектре $1\text{Pd}(320)$. В согласии с результатами РФЭС, для катализатора $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(320)$ после такой же восстановительной обработки смещения полос поглощения CO не наблюдается, так как с железом взаимодействует меньшая часть палладия.

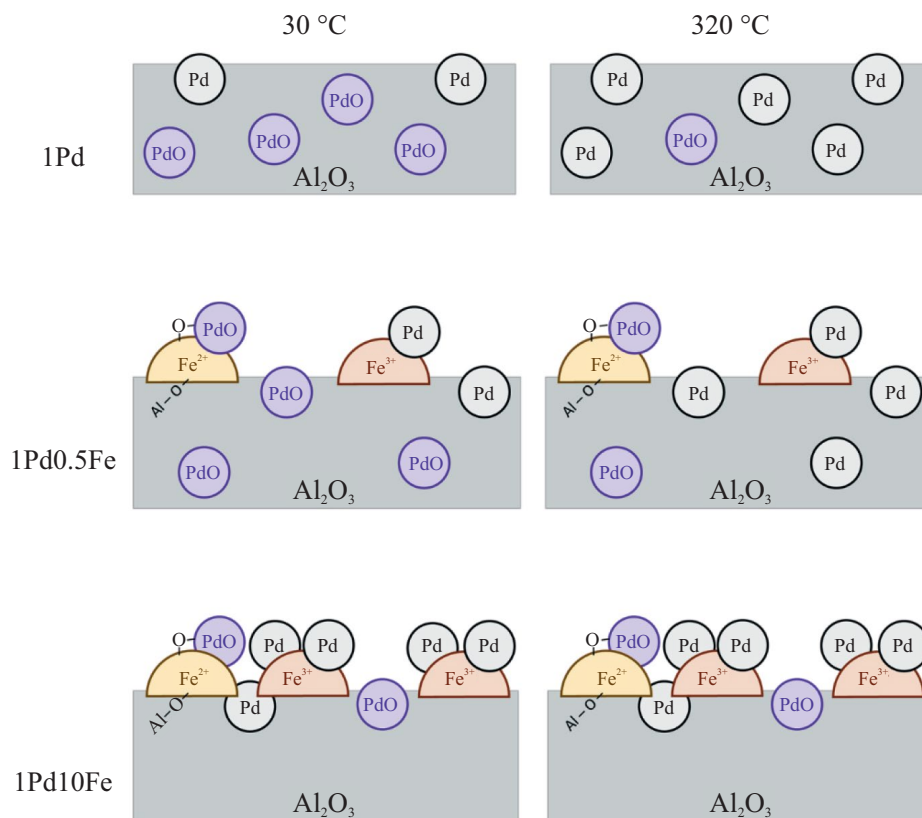


Рис. 10. Структура поверхности палладийсодержащих катализаторов после мягкого и высокотемпературного восстановления.

О сильном взаимодействии Pd-Fe-O_x свидетельствуют также результаты ТПВ: отсутствие пика выделения водорода в ходе разложения PdH_x говорит о большем воздействии оксидов железа на состояние палладия в составе 1Pd10Fe по сравнению с 1Pd0.5Fe. Поскольку Fe^0 в выбранных условиях восстановления методом РФЭС на поверхности катализаторов не обнаружен, как не обнаружены методом РФА объемные фазы шпинелей, наиболее вероятно образование Pd-Fe-O_x в местах контакта палладия с оксидами железа.

В литературе описано существование шпинельных структур герцинита (hercynite) FeAl_2O_4 [33], формирующихся при взаимодействии FeO и Al_2O_3 [34], однако объемные шпинельные фазы образуются только при высокотемпературном прокаливании или при использовании других приемов, которые не применяли в настоящей работе. Идентификация методом РФА затруднена из-за наложения рефлексов герцинита, Fe_2O_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [35]. Можно лишь предположить, что шпинельные структуры могут формировать-

ся на границах контакта фаз оксидов железа и Al_2O_3 . Образование новых центров в большей степени влияет на состояние палладия в составе 1Pd10Fe в связи с преобладанием железа в этом образце и является одной из причин его повышенной активности в реакторе периодического действия после мягкого восстановления.

Модификация Al_2O_3 оксидами железа воздействует на условия спилловера водорода от палладия к диклофенаку, адсорбированному на иных участках поверхности катализатора. В литературе [36] имеются сведения о том, что спилловер водорода легче протекает по поверхности оксидных носителей, способных к восстановлению, чем по поверхности Al_2O_3 . Расстояние, на которое может мигрировать водород в ходе спилловера, определяется склонностью образующего оксид металла к изменению валентности в поверхностном слое [37]. Поверхность 1Pd10Fe практически полностью модифицирована оксидом железа (металла с переменной валентностью), а в составе 1Pd0.5Fe спилловер активированного на Pd^0 водорода, как в ходе

восстановления катализатора, так и в реакционной среде, в большей степени должен протекать по поверхности Al_2O_3 . Это может служить одной из причин большей активности $1\text{Pd}10\text{Fe}(30)$ в ГДХ по сравнению с $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(30)$.

При каталитических испытаниях в проточной системе важную роль играет эволюция катализатора под действием реакционной среды, которая определяется соотношением процессов дезактивации и восстановления палладия из окисленного состояния. Дезактивация, как показано ранее для $1\text{Pd}10\text{Fe}$ и 1Pd [9], практически не связана с изменением размера частиц палладия или с потерей активного компонента в результате вымывания в реакционную среду. Основной причиной может быть хлорирование активного компонента (Pd^0) под действием продукта ГДХ — HCl . Кроме того, возможно хлорирование оксидов железа, причем, по литературным данным магнетит подвержен хлорированию в большей степени, чем FeO [38, 39]. По-видимому, в реакционной смеси более активный магнетит превращается в FeCl_3 , связывает HCl и защищает палладий от окисления. Это подтвердилось данными РФЭС катализаторов после проточного каталитического эксперимента (табл. 7). На поверхности $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(30\text{f})$ и $1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f})$ содержание Pd^0 осталось высоким, а хлорированию в основном подверглось железо.

Методом РФЭС показано, что в реакционных условиях (водная среда, 30°C) может идти не только хлорирование Pd^0 , но и восстановление Pd^{2+} , причем оно гораздо легче протекает в присутствии большого количества оксидов железа (табл. 4). Это видно также из отсутствия продолжительного индукционного периода при каталитических испытаниях $1\text{Pd}10\text{Fe}(\text{no})$ в реакторе периодического действия.

Водород не слишком хорошо растворяется в воде [40]. Сравнение результатов проточных экспериментов, в которых катализаторы предварительно восстанавливали при 30°C в реакторе периодического действия (катализаторы $1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{s})$ и $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(30\text{s})$, табл. 6), где содержание водорода лимитировано его растворимостью в воде, и в проточном реакторе, где водород проходил через слой влажного катализатора (катализаторы $1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f})$ и $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(30\text{f})$, табл. 2), показало, что во втором случае мягкое восстановление происходит значительно эффективнее. Этим объясняется высокая стабильность работы и активность биметаллического катали-

затора $1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f})$ (а также $1\text{Pd}(30\text{f})$). Во второй половине каталитических испытаний конверсия ДКФ на $1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f})$ была почти такой же, как и в присутствии $1\text{Pd}(30\text{f})$, однако селективность образования продукта полного ГДХ диклофенака, АФА, на биметаллическом катализаторе существенно выше (табл. 2). Отметим, что в присутствии $1\text{Pd}(30\text{f})$ и $1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f})$ наблюдался индукционный период пониженной активности катализаторов, короткий в случае $1\text{Pd}(30\text{f})$ и продолжительный для $1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f})$. В ходе индукционного периода на $1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f})$ конверсия ДКФ сначала снижалась, затем медленно росла и достигала 90% после 90 мин реакции. По-видимому, это обусловлено реорганизацией поверхности биметаллической системы.

Меньшая способность $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(30\text{f})$ к восстановлению в мягких условиях, возможно, из-за контакта Pd с FeO или FeAl_2O_4 вместо оксидов, включающих Fe^{3+} , обусловила малую конверсию ДКФ и постепенную потерю активности этим катализатором в проточных условиях.

Все катализаторы, восстановленные при 320°C , во второй половине каталитического теста активны и обеспечивают конверсию ДКФ $>80\%$ (рис. 3а, табл. 2). Однако биметаллические катализаторы медленнее приходят к таким показателям, причем после достижения высокой конверсии образец $1\text{Pd}10\text{Fe}(320)$ с большим содержанием железа начинает быстрее терять эффективность по сравнению с $1\text{Pd}(320)$ и $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(320)$. Максимальную стабильность в последние 1.5 ч реакции имеет катализатор $1\text{Pd}0.5\text{Fe}(320)$, в котором железа мало, хотя в первой половине испытаний для него наблюдались существенные периодические колебания конверсии ДКФ с уменьшающейся амплитудой. В этом образце после восстановления содержится много Pd^0 , но железо в оксидах в исходной системе восстановлено в большей степени по сравнению с $1\text{Pd}10\text{Fe}(320)$. Можно предположить, что колебания вызваны соотношением интенсивностей протекания процессов хлорирования и восстановления компонентов. Однако этот вопрос требует дополнительных исследований.

Важный результат настоящего исследования состоит в том, что за счет лучшей способности палладия к восстановлению в контакте с оксидами Fe^{3+} и Fe^{2+} , модифицирующими поверхность Al_2O_3 , и в меньшей степени ухода палладия с поверхности, катализатор $1\text{Pd}10\text{Fe}(30\text{f})$, восстановленный в мягких условиях непосредственно

в проточном реакторе, проявил высокую активность и стабильность в проточном каталитическом опыте при значительной конверсии ДКФ. Конверсия была ненамного ниже, чем в присутствии монометаллического 1Pd, восстановленного тем же способом, при большей селективности по продукту ГДХ. Высокая селективность очень важна при очистке водных сред, поскольку продукты иных процессов (например, гидрирования) могут оказаться менее экологически приемлемыми по сравнению с продуктами ГДХ.

Таким образом, результаты, полученные авторами, создают основу для разработки улучшенного технологического процесса очистки сточных вод производственных установок или больниц от диклофенака. Показано, что модифицированные оксидами железа в высокой концентрации катализаторы можно восстанавливать непосредственно в каталитическом реакторе в мягких условиях, без значительных затрат энергии и опасностей, связанных с получением и перемещением пирофорного катализатора, и при этом они отличаются хорошей активностью, стабильностью и селективностью к продуктам ГДХ.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что введение в состав катализатора 1 мас. %Pd/Al₂O₃ (1Pd) оксидов железа влияет на эффективность каталитического действия в гидрохлорировании диклофенака в разной степени в зависимости от количества добавляемого модификатора. Добавление 10 мас. % железа способствует лучшему восстановлению палладия при комнатной температуре, существенно снижает степень покрытия палладия носителем (Al₂O₃) и за счет этого обеспечивает доступность Pd⁰ для адсорбции реагентов реакции ГДХ — диклофенака и H₂. Также в этом катализаторе практически весь палладий находится в контакте с оксидами железа, возможно, с образованием смешанно-оксидных форм. В результате возрастает УКА в реакции ГДХ диклофенака в реакторе периодического действия по сравнению с немодифицированным палладиевым образцом. Модификация добавлением 0.5 мас. % Fe в виде оксида также уменьшает степень декорирования палладия носителем по сравнению с 1Pd, однако сильно снижает способность PdO к восстановлению в мягких условиях. По-видимому, это различие обусловлено раз-

ницей в составе модификатора, который при значительном содержании Fe в основном включает Fe₂O₃ и Fe₃O₄, а при малом — Fe₃O₄ и FeO. Кроме того, в катализаторе с низкой концентрацией железа большая его часть может входить в состав шпинелей типа FeAlO_x. В результате УКА катализатора 1Pd0.5Fe(30) существенно ниже по сравнению с таковой 1Pd10Fe(30) и 1Pd(30).

Мягкое восстановление в проточном реакторе при пропускании водорода через слой влажного катализатора оказалось более эффективным, чем в водной суспензии в реакторе периодического действия. В последнем варианте оно осложняется малой растворимостью водорода в воде. Постоянное пропускание водорода через катализатор в ходе каталитической реакции в проточной системе обеспечило высокую стабильность и отличные показатели конверсии на катализаторах 1Pd(30f) и 1Pd10Fe(30f). Однако модифицированный катализатор более селективен в реакции ГДХ и практически не дает дополнительных продуктов гидрирования, в отличие от 1Pd(30f).

Более энергозатратное высокотемпературное восстановление (320°C) обеспечивает увеличенное содержание Pd⁰ после восстановления обоих модифицированных железом катализаторов. В сочетании с пониженной степенью декорирования палладия носителем это обеспечивает высокую и сравнимую УКА модифицированных разным количеством железа катализаторов в периодическом реакторе и их хорошую стабильность в проточной системе. В проточных условиях наглядно видна эволюция катализаторов под действием реакционной среды. Модифицированный железом носитель защищает палладий от хлорирования выделяющимся в реакции ГДХ хлороводородом, а высокая способность палладия к восстановлению в мягких условиях способствует сохранению активных центров Pd⁰.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственных заданий МГУ 122040600057-3 и ААА-А-А21-121011990019-4 с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu S., Zhou S., Xing L., Shi P., Shi W., Zhou Q., Pan Y., Song M.-Y., Li A. // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 682. P. 756.
2. Zhao J., Wang Q., Fu Y., Peng B., Zhou G. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 22998.
3. Umbreen N., Sohni S., Ahmad I., Khattak N.U., Gul K. // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 527. P. 356.
4. Gros M., Petrović M., Barceló D. // *Environ. Tox. Chem.* 2007. V. 26. P. 1553.
5. Dobrin D., Bradu C., Magureanu M., Mandache N.B., Pârvulescu V.I. // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 234. P. 389.
6. Lokteva E., Golubina E., Likholobov V., Lunin V., Disposal of Chlorine-Containing Wastes / In: *Chemistry Beyond Chlorine*, Springer International Publishing. Eds. P. Tundo, L.-N. He, E. Lokteva and C. Mota, Cham, 2016. 559 p.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-30073-3_21
7. Munoz M., Mora F.J., de Pedro Z.M., Alvarez-Torrellas S., Casas J.A., Rodriguez J.J. // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 331. P. 45.
8. Nieto-Sandoval J., Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A. // *J. Hazard. Mater. Adv.* 2022. V. 5. P. 100047.
9. Lokteva E.S., Shishova V.V., Maslakov K.I., Golubina E.V., Kharlanov A.N., Rodin I.A., Vokuev M.F., Filimonov D.S., Tolkachev N.N. // *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 613. P. 156022.
10. Wu K., Qian X., Chen L., Xu Z., Zheng S., Zhu D. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 18702.
11. Nieto-Sandoval J., Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A. // *Chemosphere.* 2018. V. 213. P. 141.
12. Zhou T., Li Y., Lim T.-T. // *Separ. Purif. Technol.* 2010. V. 76. P. 206.
13. Liu M., Huang R., Li C., Che M., Su R., Li S., Yu J., Qi W., He Z. // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 201. P. 121.
14. Witońska I.A., Walock M.J., Binczarski M., Lesiak M., Stanishevsky A.V., Karski S. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 393. P. 248.
15. Zhang L., Meng Z., Zang S. // *J. Environ. Sci.* 2015. V. 31. P. 194.
16. Lokteva E.S., Shishova V.V., Tolkachev N.N., Maslakov K.I., Kamaev A.O., Maksimov S.V., Golubina E.V. // *Mendelev Commun.* 2022. V. 32. P. 249.
17. Silva J.M., Araújo J.F.D.F., Brocchi E., Solórzano I.G. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 19052.
18. Th P., Zimmermann R., Steiner P., Hüfner S. // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997. V. 9. P. 3987.
19. Amoyal M., Vidruk-Nehemya R., Landau M.V., Herskowitz M. // *J. Catal.* 2017. V. 348. P. 29.
20. Armenta M.A., Maytorena V.M., Flores-Sánchez L.A., Quintana J.M., Valdez R., Olivas A. // *Fuel.* 2020. V. 280. P. 118545.
21. Tian Z., Zhang W., Liu T., Liu J., Wang C., Lei L., Liao M., Wang C., Chen Y. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. V. 47. P. 41468.
22. Han X., Qing M., Wang H., Yu X., Suo H.-Y., Shen X.-F., Yang Y., Li Y.-W. // *J. Fuel Chem. Technol.* 2023. V. 51. P. 155.
23. Lu Z.-Y., Muir D.M. // *Hydrometallurgy.* 1988. V. 21. P. 9.
24. Tao F., Dag S., Wang L.-W., Liu Z., Butcher D.R., Bluhm H., Salmeron M., Somorjai G.A. // *Science.* 2010. V. 327. P. 850.
25. Boudart M., Hwang H.S. // *J. Catal.* 1975. V. 39. P. 44.
26. Babu N.S., Lingaiah N., Kumar J.V., Prasad P.S.S. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 367. P. 70.
27. Lieltz G., Nimz M., Völter J., Lázár K., Guczi L. // *Appl. Catal.* 1988. V. 45. P. 71.
28. Berry F.J., Changhai X., Jobson S. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. V. 86. P. 165.
29. Arnoldy P., Moulijn J.A. // *J. Catal.* 1985. V. 93. P. 38.
30. Arnoldy P., van Oers E.M., Bruinsma O.S.L., de Beer V.H.J., Moulijn J.A. // *J. Catal.* 1985. V. 93. P. 231.
31. Sepúlveda J.H., Fígoli N.S. // *Appl. Surf. Sci.* 1993. V. 68. P. 257.
32. Pino N., Sitthisa S., Tan Q., Souza T., López D., Resasco D.E. // *J. Catal.* 2017. V. 350. P. 30.
33. Liu W., Ismail M., Dunstan M.T., Hu W., Zhang Z., Fennell P.S., Scott S.A., Dennis J.S. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 1759.
34. Tataroğlu A., Al-Ghamdi A.A., El-Tantawy F., Farooq W.A., Yakuphanoglu F. // *Appl. Phys. A.* 2016. V. 122. P. 220.
35. Jastrzębska I., Szczerba J., Błachowski A., Stoch P. // *Eur. J. Mineral.* 2017. V. 29. P. 62.
36. Yewale A.D., Kherdekar P.V., Bhatia D. // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 249. P. 117281.
37. Kamada T., Ueda T., Fukuura S., Yumura T., Hosokawa S., Tanaka T., Kan D., Shimakawa Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145. P. 1631.
38. Schwertmann U. // *Plant and Soil.* 1991. V. 130. P. 1.
39. Sidhu P.S., Gilkes R.J., Cornell R.M., Posner A.M., Quirk J.P. // *Clays and Clay Minerals.* 1981. V. 29. P. 269.
40. Kolev N.I. Solubility of O₂, N₂, H₂ and CO₂ in water / In: *Multiphase Flow Dynamics 4: Turbulence, Gas Adsorption and Release, Diesel Fuel Properties*. Ed. N.I. Kolev. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. 209 p.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-20749-5_11

Influence of Iron Content in Palladium Catalysts Supported on Alumina and their Reduction Conditions on the Hydrodechlorination of Diclofenac in Aqueous Solutions

E. S. Lokteva^{1, *}, M. D. Pesotskiy¹, E. V. Golubina¹, K. I. Maslakov¹,
A. N. Kharlanov¹, V. V. Shishova¹, I. Yu. Kaplin¹, S. V. Maksimov¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Leninskie Gory, 1, building 3, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: LES@kge.msu.ru*

Using the method of wet impregnation of alumina with iron and palladium nitrates, 1Pd0.5Fe and 1Pd10Fe catalysts modified with iron oxides were prepared with a target content of 1 wt % Pd, 0.5 or 10 wt % iron. The catalysts were compared with each other and with the monometallic catalyst 1Pd in the hydrodechlorination (HDC) of diclofenac (DCF) in dilute aqueous solutions at 30°C in batch and flow reactors after high-temperature (320°C) and mild (30°C) reduction; the latter was carried out in a batch or flow reactor. Using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), it was shown that after reduction at 320°C the surface of catalysts contains mainly Pd⁰, Fe²⁺ and Fe³⁺. The surface Fe²⁺/Fe³⁺ ratio increases as the iron content decreases. The reduction of Pd²⁺ to Pd⁰ is possible already at 30°C, but it proceeds much worse on the surface of 1Pd0.5Fe compared to 1Pd10Fe. According to XPS data, temperature-programmed reduction and infrared spectroscopy of diffuse reflection of adsorbed CO, modification with iron oxides increases the palladium content on the surface compared to 1Pd, promotes the emergence of new Pd–O–Fe centers, and affects the ability of palladium to be reduced. These effects increase with increasing iron content. Iron-modified catalysts reduced at 320°C showed similar activity and stability in the conversion of DCF in flow-through and batch systems. Unlike 1Pd0.5Fe, the 1Pd10Fe catalyst is highly efficient and stable even after mild reduction at 30°C. Under flow conditions with comparable DCF conversion, it provides increased selectivity in the HDC reaction of diclofenac compared to 1Pd, which is also active in hydrogenation.

Keywords: hydrodechlorination, diclofenac, palladium, iron oxide, aluminum oxide, environmental catalysis