

АННОТИРОВАННЫЙ ОТЧЕТ^(*)
о результатах НИР по гранту за 2021 год

Конкурс 2021 года на соискание грантов для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов и молодых сотрудников ИГУ.

Направление: Химия и химические технологии Шифр гранта: 091-21-310

1. Наименование НИР по гранту: «Разработка эффективных иммобилизованных Pd-P катализаторов гидрирования дизамещенных ацетиленовых соединений».
2. Структурное подразделение (кафедра, лаборатория): лаборатория катализа НИИНУС ИГУ
3. Исполнитель НИР: Корнаухова Татьяна Андреевна

5. Ожидаемые результаты в соответствии с заявленным планом работы:

Получить фундаментальные знания о природе модифицирующего влияния элементного фосфора, методов синтеза эффективных палладиевых катализаторов гидрирования дизамещенных ацетиленовых соединений, влиянии натриевой и H-формы цеолита, его текстурных характеристик на свойства палладиевых катализаторов в гидрировании дизамещенных ацетиленовых соединений. Сформировать новые эффективные иммобилизованные Pd-P катализаторы гидрирования.

6. Основные полученные научные результаты:

Проведен синтез и изучены свойства палладиевых катализаторов гидрирования, нанесенных на цеолитные носители, в том числе модифицированные элементарным фосфором. Нанесенные катализаторы получали двумя способами: химическим восстановлением *in situ* (Pd/ZSM-5(1), Pd/MCM-41(1), Pd-P/ZSM-5(1), Pd-P/MCM-41(1)) и пропиткой коллоидным раствором Pd-P частиц (Pd-P/ZSM-5(2)). На примере жидкофазного гидрирования модельного соединения – 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ) показано, что модифицирование нанесенных палладиевых катализаторов фосфором приводит к резкому повышению активности в гидрировании тройной связи МБИ без снижения селективности по образующемуся алкенолу. Для наиболее эффективного Pd-P катализатора (Pd-P/ZSM-5(1)) значение общей активности (в расчете на весь Pd) по сравнению с немодифицированным Pd катализатором возрастает

практически в 3.5 раза (от 60 до 210 мин⁻¹) с сохранением селективности по 2-метил-3-бутен-2-олу (МБЕ) 94-95% при конверсии МБИ 93-95%. Снижение селективности по алкенолу связано с дальнейшим гидрированием МБЕ до 2-метилбутан-2-ола. Высокая селективность в полугидрировании МБИ обусловлена не только термодинамическим фактором (соотношением констант адсорбционного равновесия алкинола и алкенола с Pd), но и кинетическим фактором. Скорость гидрирования МБИ в 2-2.5 раза превосходит скорость гидрирования С=С связи 2-метил-бутен-2-ола. По активности нанесенные катализаторы Pd-P/ZSM-5(1) превосходят биметаллические сплавы Pd₇Bi/SiO₂ (A=12 мин⁻¹, T=50°C, P(H₂)=1атм. [3]), соизмеримы с катализаторами PdZn/TiO₂ (A=180 мин⁻¹; T=40°C, P(H₂)=1 атм.), но уступают коллоидным растворам Pd-P наночастиц.

Активность Pd-P катализаторов в гидрировании МБИ зависит от метода их нанесения, а также природы катиона в цеолите (Na или H форма). Катализаторы, нанесенные на цеолиты в H форме менее активны в гидрировании. Оказалось, что независимо от природы цеолита (ZSM-5, MCM-41) Pd-P катализаторы, полученные методом химического восстановления, более эффективны в гидрировании алкинола. По активности они в два раза превосходят Pd-P катализаторы, полученные по второму методу – пропитка коллоидным раствором Pd-P частиц. По данным РФА и ПЭМ, одной из причин промотирующего действия фосфора, является повышение дисперсности катализатора, получаемого в присутствии фосфорного модификатора. Установление влияния метода нанесения активного компонента требует дальнейших исследований.

7. Предполагаемое использование результатов, в том числе в учебном процессе: Полученный материал может быть использован в лекционном курсе «Катализ» для магистрантов химического факультета 1-го года обучения.

8. Перечень публикаций(**) по результатам работы (статьи, доклады) с приложением отпечатков или рукописей, направленных в печать:

1. Корнаухова Т. А. Эффективные Pd-P нанокатализаторы гидрирования ацетиленовых спиртов, нанесенные на цеолитные носители / Т. А. Корнаухова, Т. П. Стеренчук, Е. А. Миленькая // Химия и химическая технология в XXI веке. Томск, 16-19 мая, 2022 (тез. докл. приняты к печати).