

УДК 546.98: 661.728.7: 66.092-977

## КАТАЛИЗАТОР «ПАЛЛАДИЙ НА УГЛЕ», ПОЛУЧЕННЫЙ ПИРОЛИЗОМ ПРОПИТАННЫХ НИТРАТОМ ПАЛЛАДИЯ ГРАНУЛ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© *А.Б. Шишмаков, Ю.В. Микушина\*, О.В. Корякова*

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
ул. Софьи Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620108 (Россия),  
e-mail: mikushina@ios.uran.ru*

Пиролизом гранул порошковой целлюлозы, пропитанных нитратом палладия, получены катализаторы 1–8% Pd/C. Пиролиз проводили в реакторе с гидрозатвором при 600 °С. Восстановление металла осуществлялось газами пиролиза и углеродом матрицы. Установлено, что зольность гранул порошковой целлюлозы в ~40 раз меньше зольности сульфатной целлюлозы, из которой они были изготовлены. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показано, что палладий в катализаторах присутствует в виде наночастиц Pd(0), равномерно покрывающих углеродные волокна и бесформенных массивных металлических выделений до 20 мкм в поперечнике. В катализаторах 1–3% Pd/C доминируют (>95%) наночастицы 10–40 нм, в 8% Pd/C – 20–70 нм. Доля массивных металлических образований в Pd(1%)/C, Pd(3%)/C и Pd(8%)/C составляет: ~2%, ~5% и ~60% соответственно. Они состоят из агрегированных шарообразных частиц диаметром 0.05–0.15 мкм. РФА оксид палладия в катализаторах не обнаружен. Присутствие нитрата палладия в порошковой целлюлозе при ее карбонизации оказывает существенное воздействие на формирование углеродной матрицы. С ростом содержания нитрата палладия в порошковой целлюлозе снижается выход углеродного материала и повышается его общая пористость. ИК-спектроскопией зафиксировано присутствие в углеродной матрице палладиевых катализаторов кислородсодержащих эфирных группировок. Активность катализаторов в модельном процессе распада пероксида водорода растет с ростом дисперсности наночастиц палладия.

*Ключевые слова:* палладий, углеродный носитель, порошковая целлюлоза, пиролиз.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсной программы Уральского отделения Российской академии наук (проект № АААА-А19-119011790132-7).*

### **Введение**

Палладиевые катализаторы на угольной матрице (Pd/C) нашли широкое применение в процессах органического синтеза. Основанием для этого явилась богатая каталитическая химия палладия, включающая практически весь спектр процессов гидрирования, изомеризации, дегидрирования и гидрогенолиза, а также широкий ассортимент активных углей с развитой пористой структурой, их доступность и дешевизна [1–6]. Электропроводность угольной матрицы, ее стабильность в кислых и основных средах, отсутствие собственных сильнокислых и основных центров, провоцирующих побочные процессы, делают Pd/C зачастую незаменимым в тонком органическом синтезе и в топливных элементах [3, 7–11].

Приготовление Pd/C включает в себя следующие базовые стадии: формирование угля, нанесение прекурсора на поверхность угля и превращение исходного соединения палладия в активную форму [3, 11, 12].

Уголь получают пиролизом природных и синтетических материалов. В основном используются доступные природные материалы: каменный уголь, полукокс и растительное сырье (древесина, кокосовая скорлупа, косточки фруктов и т.п.) [12].

---

*Шишмаков Андрей Борисович* – научный сотрудник, кандидат технических наук, e-mail: mikushina@ios.uran.ru  
*Микушина Юлия Владимировна* – младший научный сотрудник, e-mail: mikushina@ios.uran.ru  
*Корякова Ольга Васильевна* – научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: ir@ios.uran.ru

Нанесение активной компоненты, как правило, осуществляют пропиткой угольной матрицы раствором соли (комплекса) или золя палладия [3, 11, 13–15]. Восстановление палладия (II) может проходить термически [16] или химически (H<sub>2</sub>,

\* Автор, с которым следует вести переписку.

гидразин гидрат, формальдегид,  $\text{NaBH}_4$  и т. п.) [12, 15, 17, 18], либо в ходе «восстановительной сорбции» (использование способности поверхности активных углей восстанавливать ионы благородных металлов в процессе их сорбции из растворов до образования металлической фазы) [19, 20]. Однако использование заранее сформированной угольной матрицы часто приводит к неравномерному распределению частиц металла в объеме носителя [7, 21].

Данный недостаток можно минимизировать, формируя носитель и металл одновременно. В этом случае предшественник металла вводится в предшественник угля. Например, в работах [22, 23] нитратом палладия(II) пропитывают древесные опилки. Восстановление палладия (II) реализуется в ходе пиролиза опилок. Таким образом, процесс синтеза упрощается, уменьшаются потери благородного металла и, соответственно, удешевляется стоимость катализатора. Сходным образом в работе [24] Pd/C на основе мезопористого углеродного материала был получен прямым синтезом с использованием тетраэтилортосиликата, сахарозы и соли палладия с последующей карбонизацией и удалением  $\text{SiO}_2$ -темплата с помощью HF.

В настоящей работе авторы предложили использовать в качестве предшественника углеродной матрицы катализатора гранулы порошковой целлюлозы (ПЦ). Влажные массы ПЦ являются пластичным материалом, из которого можно без труда штамповать изделие практически любой формы без связующего. В ходе получения целлюлозы и гидролиза последний в ПЦ материал оказывается избавленным от примесей солей металлов I и II групп периодической системы (содержание в древесине 0.2–1.7%). В результате углеродная матрица после пиролиза получается высокочистой. В дальнейшем это облегчает извлечение ценного металла из отработанного катализатора. Пропитку ПЦ солью палладия (II) можно осуществлять перед прессованием или, как это сделано в данном исследовании, после формирования гранулы.

Цель работы: осуществить синтез катализатора «палладий на угле» путем пиролиза гранул ПЦ, предварительно пропитанных нитратом палладия (II), и исследовать состояние палладия и углеродной матрицы в полученном материале.

### **Экспериментальная часть**

ПЦ получали гидролизом сульфатной целлюлозы Байкальского ЦБК (ТУ ОП 13-027 94 88-08-91) в 2.5 н соляной кислоте при 100 °С. Гидролиз проводили в течение двух часов. Полученный продукт промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной pH водной вытяжки. ПЦ отжимали на вакуум-фильтре до содержания в ней влаги 60%(вес.) и прессовали в гранулы диаметром 6 мм, длиной 15–25 мм. Сушили при 90 °С до постоянного веса.

Для синтеза трех образцов катализатора производили пропитку гранул ПЦ до насыщения (1.7 мл  $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$  ПЦ) водными растворами  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  («Fluka Analytical») palladium(II) nitrate dihydrate) концентрации: 3, 7 и 12 г/л.

Пропитанные гранулы ПЦ помещали в эксикатор в атмосферу  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (10% водный раствор аммиака), где и выдерживали 12 ч. Данная процедура приводит к гидролизу соли с образованием малорастворимых гидроксокомплексов Pd(II), что при сушке препятствует концентрированию палладия в поверхностных участках гранул. Далее образцы сушили на воздухе при комнатной температуре сутки, затем в сушильном шкафу при 90 °С 2 суток.

Образцы загружали в кварцевый реактор с гидрозатвором, нагревали (скорость нагрева 10 °С/мин) до 600 °С и карбонизировали в течение одного часа при заданной температуре. Выгрузка угля осуществлялась после полного остывания реактора. В том случае, когда на воздухе оказывается неостывший палладийсодержащий уголь, возможно выгорание углеродной матрицы.

Контрольный образец угля (С) получали аналогичным образом (без введения соли палладия).

Выход материала после карбонизации для образца С и гранул ПЦ, пропитанных растворами соли концентрации: 3, 7 и 12 г/л, составил – 22, 16, 15 и 10%(вес.) соответственно. Содержание металлического палладия в катализаторах составило: 1%, 3% и 8% (образцы Pd(1%)/C, Pd(3%)/C и Pd(8%)/C) соответственно. Содержание палладия в углях соответствует его количеству, введенному при синтезе.

В качестве образца для сравнения была проведена активация угля С водяным паром в кварцевом реакторе при 850 °С в течение 30 мин, расход воды – 50 мл  $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$  С (образец  $\text{C}_{\text{акт}}$ ). Выход  $\text{C}_{\text{акт}}$  на стадии активации составил 55%.

Определение зольности проводили согласно ГОСТ 18461-93.

Общую пористость углей по гептану определяли, погружая навеску гранул угля в гептан и выдерживая в нем в течение 1 ч при 20 °С.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Spectrum One» фирмы Perkin Elmer в диапазоне частот 4000–400 см<sup>-1</sup> в виде твердых порошков с использованием приставки диффузного отражения (DRA). Обработку и расчет интенсивностей спектров проводили с использованием специальных программ прикладного программного обеспечения спектрометра.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре «Rigaku D-MAX-2200V» (Япония) с вертикальным гониометром, в интервале  $2\theta=10-75^\circ$ , скорость сканирования 1 град·мин<sup>-1</sup>. Использовали Cu – K $\alpha$  – излучение (40 кВ, 30 мА,  $\lambda=1.54184\text{Å}$ ). Для автоматического поиска применяли базу данных PDF-2.

Электронные фотографии углей были сняты на электронном микроскопе GSM-5900LV («Jeol» Япония).

Модельную реакцию распада пероксида водорода на образцах осуществляли в термостатируемом реакторе, снабженном обратным холодильником, при перемешивании реакционной смеси посредством барботажа воздухом (скорость подачи 6.2 л/ч), при 50 °С с точностью термостатирования  $\pm 0.2$  °С. Образцы углей были предварительно растерты в порошок с частицами <0.1 мм. Реакцию проводили при начальной концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 0.055 моль/л и навеске образца – 0.006 г. Кинетические измерения осуществляли путем остановки реакции и определения содержания исходного вещества.

### **Обсуждение результатов**

Зольность исходной сульфатной целлюлозы составила 0.2 $\pm$ 0.04%(вес.). В золе зафиксировано присутствие: К, Na, Са, Mg, Fe, Si. Гранулы ПЦ обладают зольностью 0.005 $\pm$ 0.001%(вес.). Таким образом, синтез ПЦ сопровождается ~40-кратным снижением зольности материала. Элементный анализ Pd(1%)/C–Pd(8%)/C фиксирует только наличие углерода и палладия. Микропримеси металлов (К, Na и др.) находятся, очевидно, в следовых количествах.

В ходе пиролиза гранулы претерпели усадку в поперечном измерении: С ~30%, Pd-содержащие угли ~40%.

Общая пористость по гептану образцов С, Pd(1%)/C–Pd(8%)/C и С<sub>акт</sub> составила 0.9, 1.4 и 2.4 см<sup>3</sup>/г соответственно.

ИК-спектр образца С (рис. 1) содержит следующие полосы поглощения с максимумами при: 3050 см<sup>-1</sup> – колебания групп =C–H [25]; 2930 см<sup>-1</sup> – ассиметричные валентные колебания СН–связи в алифатических цепях [26]; 2060 см<sup>-1</sup> – колебания сорбированного СО [27]; 1700 см<sup>-1</sup> – валентные колебания карбониллов [28]; 1599 см<sup>-1</sup> – валентные колебания связи С=C в ароматическом кольце [26]; 1439 см<sup>-1</sup> – ассиметричные деформационные колебания групп –CH<sub>2</sub>– [26]; 1146 см<sup>-1</sup> – валентные колебания С–О [26, 28, 29]. Следует отметить, что в области 1000–1200 см<sup>-1</sup> проявляются и деформационные колебания гидроксильных групп, но отсутствие в спектре их валентных колебаний (3000–3700 см<sup>-1</sup>) позволяет отнести полосу 1146 см<sup>-1</sup> к колебаниям эфирной группы. В целом, кислородсодержащие и алифатические группировки в материале присутствуют в следовых количествах. Вид ИК-спектра является характерным для карбонизата, полученного пиролизом растительного сырья [25, 28, 29].

В спектрах палладийсодержащих углей (рис. 1) отсутствует полоса поглощения монооксида углерода. В области 1000–1200 см<sup>-1</sup> наблюдается интенсивное поглощение в виде полосы сложной формы с максимумом 1108 см<sup>-1</sup>. Исходя из отсутствия в спектрах образцов валентных колебаний гидроксильных групп (3000–3700 см<sup>-1</sup>), можно отнести данное поглощение к валентным симметричным и ассиметричным колебаниям С–О–С групп.

Сходная картина наблюдалась при пиролизе смеси поликарбоната и каменноугольного пека [30], когда в результате реакции деструкции поликарбоната образуются промежуточные продукты присоединения радикалов (Ar–O· и Ar–OC(O)) к соединениям каменноугольного пека с образованием соединений с эфирной и сложноэфирной группами.

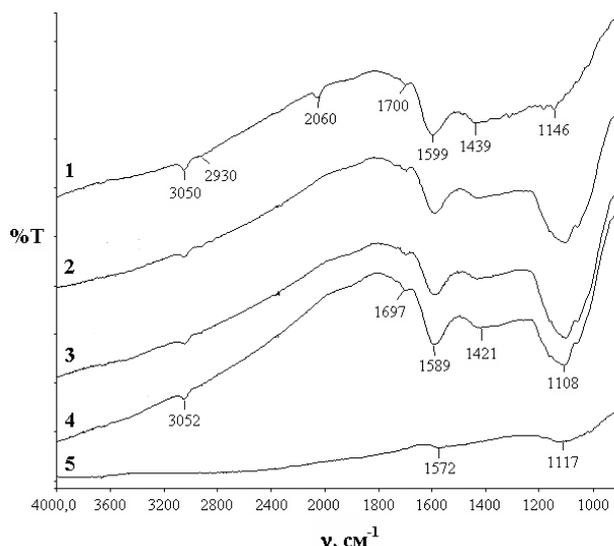


Рис. 1. ИК-спектры образцов: 1 – С; 2 – Pd(1%)/С; 3 – Pd(3%)/С; 4 – Pd(8%)/С и 5 – С<sub>акт</sub>

Таким образом, присутствие нитрата палладия при пиролизе ПЦ приводит: 1 – к уменьшению выхода карбонизата с ростом содержания соли металла в ПЦ (рост величины обгара), 2 – к увеличению общей пористости гранул карбонизата, 3 – к формированию в составе карбонизированного материала эфирных группировок.

Обращает на себя внимание то, что при синтезе древесного окисленного угля (ДОУ) из активного угля, когда в качестве окисляющего агента используется кислород воздуха (240 °С), ДОУ обретает широкий спектр различных кислородсодержащих группировок (–ОН, С=О, С–О–С) [28]. В случае, когда окислитель – азотная кислота (80 °С), в ДОУ появляются только карбонильные и эфирные группы [31].

Активация карбонизата С водяным паром приводит к тому, что в С<sub>акт</sub> фиксируются только группы С=С и С–О–С, которые присутствуют в следовых количествах (рис. 1).

Полученные результаты позволяют заключить: присутствие нитрата палладия в ПЦ при ее карбонизации оказывает существенное воздействие на формирование углеродной матрицы. Сформированная структура углеродной матрицы сопоставима со структурой специально окисленного карбонизата. Наличие в углеродной матрице кислородсодержащих группировок должно способствовать повышению ее сорбционной способности [28].

На дифрактограммах всех образцов Pd(1%)/С, Pd(3%)/С и Pd(8%)/С фиксируются ярко выраженные пики, соответствующие (111), (200) и (220) отражениям металлического палладия (рис. 2). С ростом содержания палладия в материале наблюдается увеличение интенсивности указанных рефлексов. Соотношение площадей пиков Pd на дифрактограммах соответствует соотношению концентраций палладия в углях. Присутствие в материале PdO не обнаруживается (в границах чувствительности РФА).

Оценка среднего размера частиц палладия проведена с использованием уравнения Дебая-Шеррера:

$$D = K \cdot \lambda / (\Delta 2\theta \cdot \cos\theta),$$

где D – размер частиц,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, K – безразмерный коэффициент формы частиц,  $\theta$  – брэгговский угол,  $\Delta(2\theta)$  – ширина рефлекса на полуширине. Расчет проводили по наиболее интенсивному дифракционному пику Pd (111). Коэффициент (K) выбран 0.94 (кристаллы кубической сингонии). Средний размер частиц палладия в Pd(1%)/С – Pd(8%)/С составил 25, 26, и 44 нм соответственно.

На рисунке 3 представлены микрофотографии поперечных сколов гранул палладийсодержащих образцов. Углеродная матрица представляет собой агрегат спутанных углеродных волокон (рис. 3, фотография 1). Длина волокна достигает 0.2 мм при толщине ~ 9 мкм.

Палладий в материале представлен образованиями двух типов. Первый тип – наночастицы Pd(0) сферической формы, равномерно покрывающие поверхность всех углеродных волокон (рис. 3, фотографии 2–4). Второй тип – массивные бесформенные выделения металла до 20 мкм (рис. 3, фотография 5). С ростом содержания палладия в материале доля образований второго типа увеличивается. Визуально на основании анализа микрофотографий можно заключить, что доля данных образований в Pd(1%)/С, Pd(3%)/С и Pd(8%)/С составляет: ~2%, ~5% и ~60% соответственно. При более высоком разрешении удалось установить, что выделения второго типа состоят из агрегированных шарообразных частиц, диаметром 0.05–0.15 мкм.

Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы палладийсодержащих углей:  
1 – Pd(1%)/C; 2 – Pd(3%)/C;  
3 – Pd(8%)/C

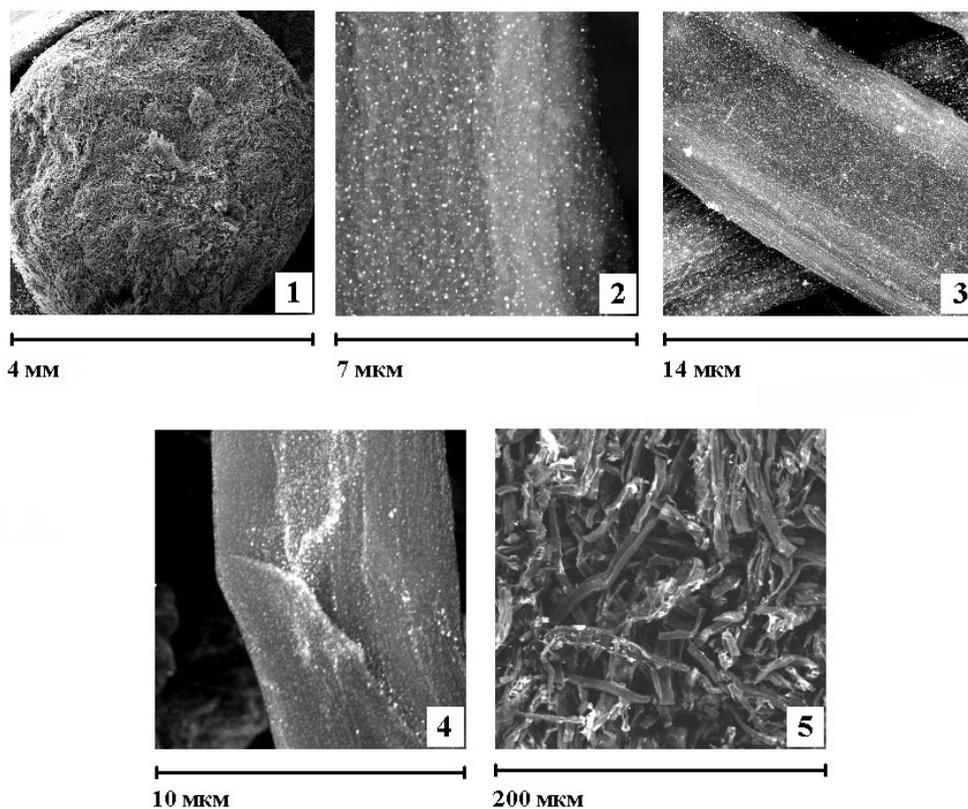
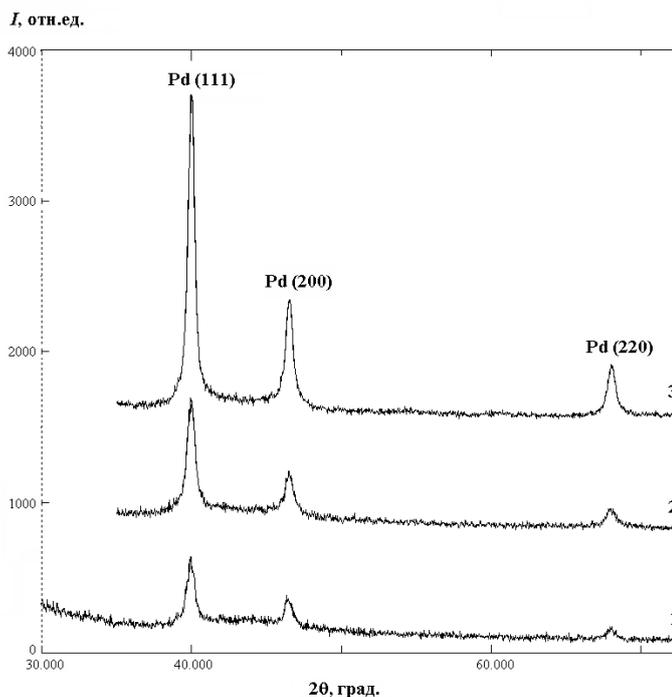


Рис. 3. Микрофотографии образцов: 1, 2 – Pd(1%)/C; 3 – Pd (3%)/C; 4 и 5 – Pd(8%)/C

На основании данных электронной микроскопии для палладия первого типа был произведен расчет распределения частиц металла по размерам. Результаты приведены на рисунке 4. Кривые для образцов Pd(1%)/C и Pd(3%)/C близки. Они характеризуются достаточно узким распределением частиц по размерам. Более 95% металла присутствует в виде частиц 10–40 нм. Наиболее массовая фракция (~55%) – 20 нм. При переходе к образцу Pd(8%)/C экстремум смещается в область частиц меньшей дисперсности. При этом

наблюдается увеличение разброса частиц по размерам. Диаметр основной массы частиц (>95%) находится в границах 20–70 нм. В общей массе преобладают частицы палладия (67%) размером 40–60 нм.

Таким образом, фракционный состав частиц Pd(0) первого типа в образцах Pd(1%)/C и Pd(3%)/C практически одинаков. В сравнении с первыми двумя образцами Pd(8%)/C характеризуется значительно большим относительным содержанием частиц металла грубодисперсной фракции.

На рисунке 5 представлены результаты кинетических экспериментов по распаду пероксида водорода (модельная реакция) на поверхности углей. Как карбонизат С, так и его активированный аналог проявляют чрезвычайно низкую каталитическую активность в модельном процессе. Активность Pd-содержащего материала растет с ростом содержания металла в угле. Вклад углеродной матрицы в процесс распада, исходя из спектральных данных и значения пористости, в ряду Pd(1%)/C–Pd(8%)/C, по-видимому, одинаков. Можно предположить, что повышенная общая пористость данных углей и наличие на их поверхности эфирных группировок положительно влияют на доступность наночастиц металла для взаимодействия с  $H_2O_2$ .

На основании кинетических данных (рис. 5) были рассчитаны начальные скорости распада пероксида водорода ( $W_0$ ) на карбонизатах. Зависимость  $W_0$  от содержания Pd(0) приведена на рисунке 6. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными рисунка 4 и тенденцией к увеличению содержания выделений металла второго типа в ряду Pd(1%)/C–Pd(8%)/C, выявляя ожидаемую взаимосвязь между размерами частиц палладия и каталитической активностью материала в модельном процессе.

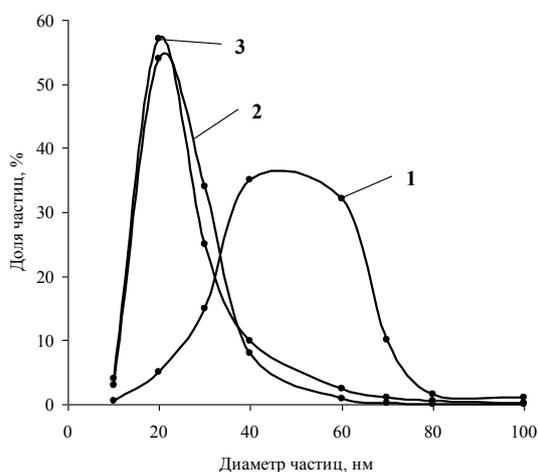


Рис. 4. Распределение по размерам частиц Pd(0) в палладийсодержащих углях: 1 – Pd(8%)/C; 2 – Pd(3%)/C; 3 – Pd(1%)/C

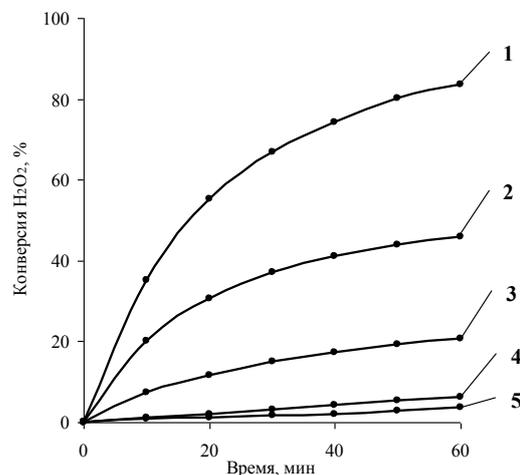


Рис. 5. Кинетические кривые распада пероксида водорода на образцах С,  $C_{акт}$  и палладийсодержащих углях: 1 – Pd(8%)/C; 2 – Pd(3%)/C; 3 – Pd(1%)/C; 4 –  $C_{акт}$ ; 5 – С

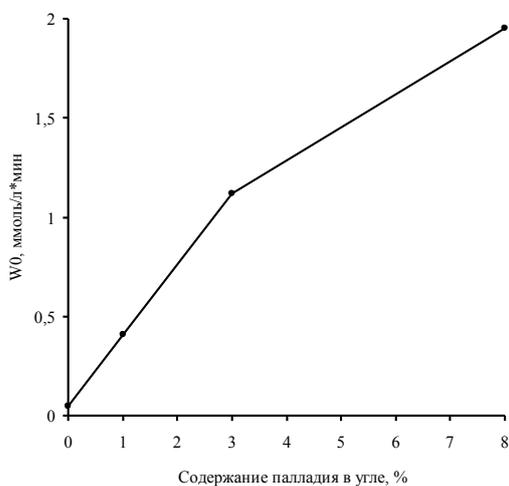


Рис. 6. Зависимость начальной скорости распада пероксида водорода от содержания Pd(0) в образцах С, Pd(1%)/C, Pd(3%)/C и Pd(8%)/C

## Выводы

Методами РФА и электронной микроскопии показано, что пиролиз при 600 °С, пропитанных нитратом палладия, гранул ПЦ в реакторе закрытого типа (с гидрозатвором, без продувки инертным газом) позволяет получать катализатор 1–8% Pd/C, который, благодаря восстановлению металла газами пиролиза и углеродом матрицы, содержит наночастицы Pd(0). Варьируя содержание нитрата палладия в ПЦ можно регулировать размеры наночастиц. Зафиксировано, что рост содержания Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в ПЦ сопровождается уменьшением выхода карбонизата и увеличением его пористости. Установлено, что присутствие нитрата палладия в ПЦ при ее пиролизе приводит к формированию в карбонизате эфирных группировок.

## Список литературы

1. Семиколонов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 320–331. DOI: 10.1070/RC1992v061n02ABEH000938.
2. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. Синтез катализаторов Pd/C: подходы к регулированию структуры активных центров для достижения высокой селективности в реакциях гидрирования органических соединений // Российский химический журнал. 2019. Т. 62. №1-2. С. 141–159. DOI: 10.6060/rcj.2018621-2.12.
3. Якухнов С.А. Разработка эффективного способа получения катализаторов Pd/C для реакций кросс-сочетания, гидрирования и дебензилирования: дис. ... канд. хим. наук. М., 2019. 190 с.
4. Cini E., Petricci E., Taddei M. Pd/C catalysis under microwave dielectric heating // Catalysts. 2017. Vol. 7(3). 89. DOI: 10.3390/catal7030089.
5. Zou B., Chen X., Xia J., Zhou C. Alkaline ionic liquid modified Pd/C catalyst as an efficient catalyst for oxidation of 5-hydroxymethylfurfural // Journal of Chemistry. 2018. Article ID 2018743. 9 p. DOI: 10.1155/2018/2018743.
6. Carrara N., Betti C., Coloma-Pascual F., Almansa M.C., Gutierrez L., Miranda C., Quiroga M.E., Lederhos C.R. High-active metallic-activated carbon catalysts for selective hydrogenation // International Journal of Chemical Engineering. 2018. Article ID 4307308. 11 p. DOI: 10.1155/2018/4307308.
7. Лисицын А.С., Пармон В.Н., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов // Российский химический журнал. 2006. Т. 50. №4. С. 140–153.
8. Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2009. Vol. 88. Pp. 1–24. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.09.030.
9. Benavidez A.D., Burton P.D., Nogales J.L., Jenkins A.R., Ivanov S.A., Miller J.T., Karim A.M., Datye A.K. Improved Selectivity of Carbon-Supported Palladium Catalysts for the Hydrogenation of Acetylene in Excess Ethylene // Applied Catalysis A: General. 2014. Vol. 482. Pp. 108–115. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.05.027.
10. Liu S.-Y., Li H.-Y., Shi M.-M., Jiang H., Hu X.-L., Li W.-Q., Fu L., Chen H.-Z. Pd/C as a clean and effective heterogeneous catalyst for C–C couplings toward highly pure semiconducting polymers // Macromolecules. 2012. Vol. 45. Pp. 9004–9009. DOI: 10.1021/ma3019238.
11. Охлопкова Л.Б. Влияние условий приготовления катализаторов Pt/C и Pd/C на состояние и каталитическую активность металла в реакциях гидрирования органических субстратов и окисления неорганических ионов: дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2002. 147 с.
12. Аль-Вадхав Х.А. Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. №1. С. 3–18.
13. Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H.P., Okhlopova L.B., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A. Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface // Carbon. 2000. Vol. 38. N8. Pp. 1241–1255. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00026-9.
14. Симонов П.А. Катализаторы Pd/C: изучение физико-химических процессов формирования активного компонента из H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>: дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2000. 159 с.
15. Xiao F., Zhang X., Li Y., Cao D., Li H. Synthesis of Pd/C nanocatalyst for hydropurification of terephthalic acid with Pd nanocrystalline from aqueous colloidal solution // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2017. Vol. 9. N9. Pp. 1432–1437. DOI: 10.1166/nnl.2017.2488.
16. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Петров Л.А. Трехстадийный синтез Pd<sup>0</sup>/TiO<sub>2</sub> // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019. №7. С. 1451–1453. DOI: 10.1134/S0044457X19070158.
17. Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Суворикин Ю.В., Аношкина Е.А., Темерев В.Л., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г. Влияние углеродного носителя на каталитические характеристики Pd/сибунит и Pd–Ga/сибунит в процессе жидкофазного гидрирования ацетилена // Химия твердого топлива. 2015. №1. С. 17–22. DOI: 10.7868/S0023117715010119.
18. Cheng N.C., Lv H.F., Wang W., Mu S.C., Pan M., Marken F. An ambient aqueous synthesis for highly dispersed and active Pd/C catalyst for formic acid electro-oxidation // Journal of Power Sources. 2010. Vol. 195. N21. Pp. 7246–7249. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.039.
19. Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П., Лапко В.Ф., Яцимирский В.К. Синтез и исследование нанесенных на активные угли Pd/C-катализаторов в модельной реакции окисления водорода // Катализ и нефтехимия. 2003. №11. С. 51–56.

20. Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.П., Каленюк А.А., Лапко В.Ф. Палладий-углеродные катализаторы для процессов жидкофазного гидрирования // Поверхность. 2015. Вып. 7(22). С. 161–172.
21. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампида Х.Э., Федоров Г.И., Сагдеев А.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А. Синтез и регенерация палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. Т. 4. №2. С. 34–52.
22. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Антонова М.В., Клокова С.В., Маслаков К.И., Егоров А.В., Лихолобов В.А. Катализатор гидродехлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. №6. С. 753–762. DOI: 10.7868/S0453881115060106.
23. Klokov S.V., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Levanov A.V., Chernyak S.A., Likhobolov V.A. Effective Pd/C catalyst for hexachlorobenzene hydrodechlorination by direct pyrolysis of sawdust impregnated with palladium nitrate // Catalysis Communications. 2016. Vol. 77. Pp. 37–41. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.01.013.
24. Hu Q., Pang J., Jiang N., Hampsey J.E., Lu Y. Direct synthesis of palladium-containing mesoporous carbon // Microporous and mesoporous materials. 2005. Vol. 81. N1. Pp. 149–154. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.01.030.
25. Микова Н.М., Наймушина Л.В., Чесноков Н.В., Павленко Н.И., Селютин Г.Е., Кржтон А., Кузнецов Б.Н. FTIR- и ЭПР-спектроскопическое изучение процесса пиролиза модифицированной медью целлюлозы // Химия растительного сырья. 2001. №4. С. 53–58.
26. Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О., Шендрик Т.Г., Галушко Л.Я., Горбань О.А., Чотий К.Ю. Возможности комплексного использования палой листвы // Химия растительного сырья. 2005. №4. С. 71–78.
27. Халилов И.Ф., Ильясов И.Р., Герасимова А.В., Ламберов А.А., Бикмурзин А.Ш., Шатилов В.М. Влияние промотирования кобальтом и цинком на гидрирующую и олигомеризующую активность Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в процессе гидрирования БТК-фракции // Катализ в промышленности. 2013. №5. С. 29–38.
28. Гиндулин И.К. Получение и катионообменные свойства березового окисленного угля: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2008. 18 с.
29. Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Дроздов В.А., Лихолобов В.А., Седанова А.В., Дроздецкая М.С. Разработка углеродных модифицированных сорбентов медицинского назначения // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. №22. С. 633–641.
30. Сафаров Л.Ф. Термический сольволиз поликарбоната в каменноугольном пеке: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2017. 122 с.
31. Шишмаков А.Б., Еранкин С.В., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Валова М.С., Петров Л.А. Окисленные активные угли и углерод-минеральные материалы на основе порошковой целлюлозы // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 27–30.

*Поступила в редакцию 6 ноября 2020 г.*

*После переработки 25 декабря 2020 г.*

*Принята к публикации 18 февраля 2021 г.*

**Для цитирования:** Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В. Катализатор «палладий на угле», полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия гранул порошковой целлюлозы // Химия растительного сырья. 2021. №2. С. 333–342. DOI: 10.14258/jcrpm.2021028813.

*Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V.\**, Koryakova O.V. "PALLADIUM ON COAL" CATALYST OBTAINED BY PYROLYSIS OF POWDER CELLULOSE GRANULES IMPREGNATED WITH PALLADIUM NITRATE

*Institute of Organic Synthesis. I. Ya. Postovsky Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. S. Kovalevskoy, 22/20, Yekaterinburg, 620108 (Russia), e-mail: mikushina@ios.uran.r*

By pyrolysis of powdered cellulose granules impregnated with palladium nitrate, catalysts of 1–8% Pd / C were obtained. Pyrolysis was carried out in a reactor with a water seal at 600 °C. Metal reduction was carried out with pyrolysis gases and matrix carbon. It was found that the ash content of powdered cellulose granules is ~ 40 times less than the ash content of sulfate cellulose, from which they were made. It was shown by X-ray phase analysis and electron microscopy that palladium in the catalysts is present in the form of Pd (0) nanoparticles uniformly covering carbon fibers and shapeless massive metal precipitates up to 20 μm in diameter. In catalysts 1–3% Pd / C, nanoparticles 10–40 nm dominate (> 95%), in 8% Pd / C, 20–70 nm. The share of massive metal formations in Pd (1%) / C, Pd (3%) / C and Pd (8%) / C is: ~ 2%, ~ 5% and ~ 60%, respectively. They consist of aggregated spherical particles 0.05–0.15 μm in diameter. XRD palladium oxide was not detected in the catalysts. The presence of palladium nitrate in powdered cellulose during its carbonization has a significant effect on the formation of the carbon matrix. With an increase in the content of palladium nitrate in powdered cellulose, the yield of carbon material decreases and its total porosity increases. Infrared spectroscopy revealed the presence of oxygen-containing ether groups in the carbon matrix of palladium catalysts. The activity of catalysts in the model process of decomposition of hydrogen peroxide increases with increasing dispersion of palladium nanoparticles.

*Keywords:* palladium, carbon carrier, powdered cellulose, pyrolysis.

### References

1. Semikolenov V.A. *Uspekhi khimii*, 1992, vol. 61, no. 2, pp. 320–331. DOI: 10.1070/RC1992v061n02ABEH000938. (in Russ.).
2. Mironenko R.M., Bel'skaya O.B., Likhobolov V.A. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2019, vol. 62, no. 1-2, pp. 141–159. DOI: 10.6060/rcj.2018621-2.12. (in Russ.).
3. Yakukhnov S.A. *Razrabotka effektivnogo sposoba polucheniya katalizatorov Pd/C dlya reaktsiy kross-sochetaniya, gidrirovaniya i debenzilirovaniya: dis. ... kand. khim. nauk.* [Development of an effective method for preparing Pd / C catalysts for cross-coupling, hydrogenation and debenzylation reactions: dis. ... Cand. chem. sciences]. Moscow, 2019, 190 p. (in Russ.).
4. Cini E., Petricci E., Taddei M. *Catalysts*, 2017, vol. 7(3), 89. DOI: 10.3390/catal7030089.
5. Zou B., Chen X., Xia J., Zhou C. *Journal of Chemistry*, 2018, article ID 2018743, 9 p. DOI: 10.1155/2018/2018743.
6. Carrara N., Betti C., Coloma-Pascual F., Almansa M.C., Gutierrez L., Miranda C., Quiroga M.E., Lederhos C.R. *International Journal of Chemical Engineering*, 2018, article ID 4307308, 11 p. DOI: 10.1155/2018/4307308.
7. Lisitsyn A.S., Parmon V.N., Duplyakin V.K., Likhobolov V.A. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2006, vol. 50, no. 4, pp. 140–153. (in Russ.).
8. Antolini E. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 88, pp. 1–24. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.09.030.
9. Benavidez A.D., Burton P.D., Nogales J.L., Jenkins A.R., Ivanov S.A., Miller J.T., Karim A.M., Datye A.K. *Applied Catalysis A: General*, 2014, vol. 482, pp. 108–115. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.05.027.
10. Liu S.-Y., Li H.-Y., Shi M.-M., Jiang H., Hu X.-L., Li W.-Q., Fu L., Chen H.-Z. *Macromolecules*, 2012, vol. 45, pp. 9004–9009. DOI: 10.1021/ma3019238.
11. Okhlopko L.B. *Vliyaniye usloviy prigotovleniya katalizatorov Pt/C i Pd/C na sostoyaniye i kataliticheskuyu aktivnost' metalla v reaktsiyakh gidrirovaniya organicheskikh substratov i oksileniya neorganicheskikh ionov: dis. ... kand. khim. nauk.* [Influence of the conditions for the preparation of Pt / C and Pd / C catalysts on the state and catalytic activity of the metal in the reactions of hydrogenation of organic substrates and oxidation of inorganic ions: dis. ... Cand. chem. sciences]. Novosibirsk, 2002, 147 p. (in Russ.).
12. Al'-Vadkhav Kh.A. *Vestnik MITKhT*, 2012, vol. 7, no. 1, pp. 3–18. (in Russ.).
13. Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H.P., Okhlopko L.B., Lisitsyn A.S., Likhobolov V.A. *Carbon*, 2000, vol. 38, no. 8, pp. 1241–1255. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00026-9.
14. Simonov P.A. *Katalizatory Pd/C: izucheniye fiziko-khimicheskikh protsessov formirovaniya aktivnogo komponenta iz H2PdCl4: dis. ... kand. khim. nauk.* [Pd / C catalysts: study of physicochemical processes of formation of an active component from H2PdCl4: dis. ... Cand. chem. sciences]. Novosibirsk, 2000, 159 p. (in Russ.).
15. Xiao F., Zhang X., Li Y., Cao D., Li H. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2017, vol. 9, no. 9, pp. 1432–1437. DOI: 10.1166/nnl.2017.2488.
16. Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Petrov L.A. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2019, no. 7, pp. 1451–1453. DOI: 10.1134/S0044457X19070158. (in Russ.).
17. Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Surovkin Yu.V., Anoshkina Ye.A., Temerev V.L., Shitova N.B., Tsyryl'nikov P.G. *Khimiya tverdogo topliva*, 2015, no. 1, pp. 17–22. DOI: 10.7868/S0023117715010119. (in Russ.).
18. Cheng N.C., Lv H.F., Wang W., Mu S.C., Pan M., Marken F. *Journal of Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 21, pp. 7246–7249. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.039.
19. Tarasenko Yu.A., Boldyreva N.A., Gerasimuk I.P., Lapko V.F., Yatsimirskiy V.K. *Kataliz i neftekhimiya*, 2003, no. 11, pp. 51–56. (in Russ.).
20. Tarasenko Yu.A., Gerasimuk I.P., Kalenyuk A.A., Lapko V.F. *Poverkhnost'*, 2015, vol. 7(22), pp. 161–172. (in Russ.).

\* Corresponding author.

21. Bilalov T.R., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Kharlampidi Kh.E., Fedorov G.I., Sagdeyev A.A., Yarullin R.S., Yakushev I.A. *Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika*, 2009, vol. 4, no. 2, pp. 34–52. (in Russ.).
22. Lokteva Ye.S., Golubina Ye.V., Antonova M.V., Klokov S.V., Maslakov K.I., Yegorov A.V., Likholobov V.A. *Kinetika i kataliz*, 2015, vol. 56, no. 6, pp. 753–762. DOI: 10.7868/S0453881115060106. (in Russ.).
23. Klokov S.V., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Levanov A.V., Chernyak S.A., Likholobov V.A. *Catalysis Communications*, 2016, vol. 77, pp. 37–41. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.01.013.
24. Hu Q., Pang J., Jiang N., Hampsey J.E., Lu Y. *Microporous and mesoporous materials*, 2005, vol. 81, no. 1, pp. 149–154. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.01.030.
25. Mikova N.M., Naymushina L.V., Chesnokov N.V., Pavlenko N.I., Selyutin G.Ye., Krzhton A., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2001, no. 4, pp. 53–58.
26. Dmitruk A.F., Lesishina Yu.O., Shendrik T.G., Galushko L.Ya., Gorban' O.A., Chotiy K.Yu. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2005, no. 4, pp. 71–78. (in Russ.).
27. Khalilov I.F., Il'yasov I.R., Gerasimova A.V., Lamberov A.A., Bikmurzin A.Sh., Shatilov V.M. *Kataliz v promyshlennosti*, 2013, no. 5, pp. 29–38. (in Russ.).
28. Gindulin I.K. *Polucheniye i kationoobmennyye svoystva berezovogo okislennoogo uglya: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk*. [Obtaining and cation-exchange properties of birch oxidized coal: author. dis. ... Cand. tech. sciences]. Yekaterinburg, 2008, 18 p. (in Russ.).
29. P'yanova L.G., Baklanova O.N., Drozdov V.A., Likholobov V.A., Sedanova A.V., Drozdetskaya M.S. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2014, no. 22, pp. 633–641. (in Russ.).
30. Safarov L.F. *Termicheskiy sol'voliz polikarbonata v kamennougol'nom peke: dis. ... kand. tekhn. nauk*. [Thermal solvolysis of polycarbonate in coal tar pitch: dis. ... Cand. tech. sciences]. Yekaterinburg, 2017, 122 p. (in Russ.).
31. Shishmakov A.B., Yerankin S.V., Mikushina Yu.V., Koryakova O.V., Valova M.S., Petrov L.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2010, no. 2, pp. 27–30. (in Russ.).

Received November 6, 2020

Revised December 25, 2020

Accepted February 18, 2021

**For citing:** Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Koryakova O.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 2, pp. 333–342. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021028813.