

- // J. of Alloys and Compounds. -2002. -**346**, № 1–2. -P. 263—268.
9. *Марків В.Я., Белявіна Н.М.* // Тез. доп. II міжнарод. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали". -Львів, 1997. -С. 260, 261.
10. *Криворученко О.П., Буянов Р.А., Золотовский Б.П.* // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. -1980. -**4**, № 2. -С. 26—28.
11. *Howard C. J., Kisi E.H., Roberts R.B., Hill R.J.* // J. Amer. Ceramic Soc. -1990. -**73**, № 10. -P. 2828—2833.
12. *Трунов В.К., Кинжибало Л.Н., Ефремов В.А., Кронгауз В.Г.* // Докл. АН СССР. -1981. -**260**, № 1. -С. 103—106.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 06.07.2004

УДК 544.47 + 544.478

Ю.А. Тарасенко, И.П. Герасимюк, В.Ф. Лапко, В.Д. Хаврюченко

АКТИВНОСТЬ Pd/C-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Изучена активность нанесенных методом восстановительной сорбции на активный уголь катализаторов типа Pd/СКН с различным распределением восстановленного палладия по глубине пористых гранул носителей в модельной реакции разложения пероксида водорода. Установлено, что активность углей СКН с нанесенным на их внешней поверхности Pd определяется наличием фазы металла, активность образцов с Pd внутри пор углей зависит от степени окисленности их поверхности. Сорбция и восстановление ионов $[PdCl_4]^{2-}$ на активных углях в процессе получения катализаторов сопровождаются дополнительным окислением поверхности углей, что подтверждается данными титрования по Бему и ИК-спектроскопии.

Одним из перспективных методов приготовления нанесенных на активные угли (АУ) катализаторов является метод восстановительной сорбции (ВС) [1—3]. Преимуществами метода являются возможность формирования металлической или металлокомплексной формы катализаторов на развитой поверхности углеродных носителей, получения частиц металла заданной дисперсности и, что особенно важно, управления распределением восстановленного металла по глубине пористых гранул АУ. Последний из указанных факторов имеет большое значение для осуществления быстрых процессов, когда необходимо создать диффузионные ограничения их скорости, для реализации медленных процессов, протекающих в кинетической области, защиты активной фазы от отравления каталитическими ядами и интенсивного абразивного износа.

В работе [4] установлен факт перехода восстановленного до металла Pd в ходе сорбции с внешней поверхности внутрь пористых гранул АУ с образованием различных структур — от "корочковых" до "желткового" типов. Это происходит вследствие окисления осажденного на внешней поверхности гранул АУ палладия кислородом воздуха в солянокислом растворе, диффузии образующихся ионов $[PdCl_4]^{2-}$ внутрь пор угля и

восстановления их там вновь до металла. Процесс имеет электрохимическую природу, он обусловлен разностью электродных потенциалов наружной поверхности АУ и внутренней поверхности его пор, которая возникает в процессе адсорбции и восстановления на угле молекулярного кислорода и протекает в сравнительно небольшом временном интервале (в течение 36 ч).

Цель работы — исследование каталитической активности образцов АУ с различным распределением металлического Pd по глубине пористых гранул носителя. Для оценки активности нанесенных катализаторов использовали модельную реакцию разложения пероксида водорода. Такой выбор обусловлен тем, что этот процесс относится к числу хорошо изученных на различных типах углей, как активированных, так и окисленных [5—7]. В литературе также известны данные по исследованию кинетики и механизма каталитической реакции разложения пероксида водорода на азотсодержащих АУ типа СКН в зависимости от содержания в них азота без металлической фазы [8, 9].

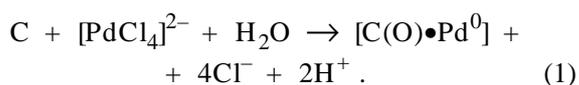
В качестве носителя катализаторов на основе Pd в работе использовали синтетический АУ сферической грануляции типа СКН, получаемый карбонизацией винилпиридиновой смолы с по-

© Ю.А. Тарасенко, И.П. Герасимюк, В.Ф. Лапко, В.Д. Хаврюченко, 2006

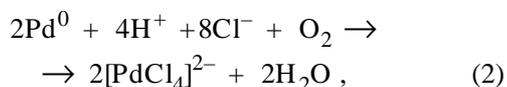
следующим активированием водяным паром. Носитель имеет следующие характеристики пористой структуры: суммарный объем пор — 1.17 см³/г (из них объем микропор и мезопор — 0.46 и 0.58 см³/г соответственно); удельная поверхность, определенная хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона, составляет 980 м²/г.

Для экспериментов были выбраны гранулы угля диаметром 0.4—0.6 мм, АУ дополнительно активировали и обескислородили в токе аргона при 850 °С. Палладий наносили методом ВС по следующей методике. Навески углей (0.5 г) заливали 0.01 н. раствором H₂PdCl₄ в 0.1 н. HCl и выдерживали в растворе при контакте с воздухом в течение 0.5, 3, 12, 24, 36 ч. Количество поглощенного углем палладия рассчитывали по разности его концентраций в растворе до и после адсорбции. Концентрации определяли атомно-абсорбционным методом с точностью ± 0.5 %. Предварительное активирование АУ в токе аргона обеспечивает практически полное восстановление адсорбированных ионов палладия до металла. Количество восстановленного на всех образцах углей Pd составляет 2 % от массы АУ. Наличие металлической фазы палладия контролировали методом рентгенофазового анализа. После адсорбции образцы углей промывали дистиллированной водой и сушили при 120 °С.

При выдержке угля в растворе в течение 0.5 ч происходит восстановление ионов [PdCl₄]²⁻ на внешней поверхности угля с образованием пористой пленки металла по схеме:



При дальнейшей выдержке образцов углей в растворе в течение 3, 12, 24 и 36 ч, когда электродный потенциал внешней поверхности АУ становится более положительным относительно равновесного потенциала восстановления ионов [PdCl₄]²⁻, происходит растворение восстановленного металла по реакции:



диффузия ионов [PdCl₄]²⁻ в поры носителя, а затем их восстановление на стенках внутренних пор АУ по схеме (1). Как показано в работе [4], электродный потенциал внутренней поверхности пор АУ сохраняет значения более отрицательные по сравнению с равновесным потенциалом ионов [PdCl₄]²⁻.

Для исследования активности катализаторов применяли 2 %-й водный раствор пероксида водорода квалификации х.ч. Навески катализаторов в каждом опыте составляли 0.1 г, а объемы растворов 10 см³. Как известно, водный раствор H₂O₂ имеет слабокислую реакцию (рН 4.1—4.3), однако после контакта с АУ, как ионообменником, рН раствора H₂O₂ в условиях наших экспериментов становился близким к нейтральному (рН 7.5—7.7). Каталитическую активность образцов исследовали газометрическим методом в термостатируемой ячейке, что позволяет, измеряя объем выделяющегося кислорода во времени, определять скорость процесса. Разложение H₂O₂ исследовали в диапазоне температур 20—60 °С. Объем выделившегося газа измеряли каждые 3 мин, процесс вели при непрерывном перемешивании раствора магнитной мешалкой. Эксперимент считали законченным, когда объем выделившегося кислорода составлял намного больше половины объема, соответствующего полному разложению H₂O₂. Объемы газа приводили к нормальным условиям. Из соотношения объемов кислорода, выделившегося за время τ, и кислорода, соответствующего полному разложению H₂O₂, определены степени разложения пероксида водорода (в %) и построены их зависимости от времени (рис. 1).

Поскольку сам уголь СКН является также катализатором разложения H₂O₂, было проведено сравнительное исследование (холостые опыты) каталитической активности образцов угля без Pd, выдержанных в фоновом растворе (0.1 н. HCl) в течение тех же интервалов времени. Так как восстановление ионов [PdCl₄]²⁻ на угле сопровождается некоторым окислением его поверхности (схема 1), было предпринято исследование особенностей химии поверхности АУ методами титрования по Бему [10] и ИК-спектроскопии. При этом использовали методику обратного титрования 0.1 н. раствором HCl раствора щелочи после обработки образцов углей. ИК-спектры с Фурье-преобразованием были записаны на спектрометре Nexus-470 фирмы Nicolet в области 400—4000 см⁻¹ в режиме пропускания. С помощью компьютерной программы Omnic спектры пропускания были затем преобразованы в спектры поглощения. Образцы для съемки спектров готовили в виде тонко измельченных порошков АУ и помещали их между стеклами из KBr (количество сканов — 32, разрешающая способность — 4 см⁻¹).

На рис. 1, а представлены кривые разложения H₂O₂ на образцах, содержащих нанесенный

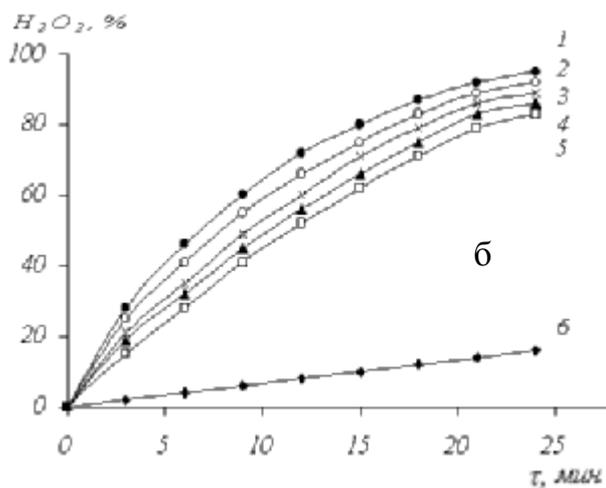
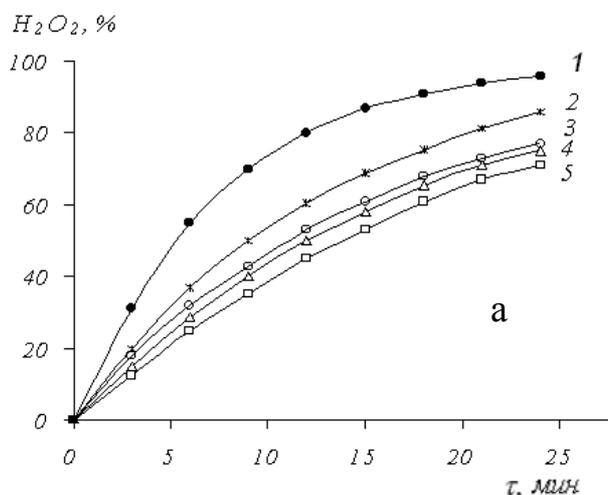


Рис. 1. Зависимость степени разложения пероксида водорода от времени на образцах катализаторов СКН, содержащих Pd (а) и без него (б), выдержанных в 0.1 н. НСl: 1 — 30 мин; 2 — 3 ; 3 — 12; 4 — 24; 5 — 36 ч; б — СКН, окисленного HNO_3 в течение 6 ч.

Pd на внешней поверхности АУ (кривая 1) и с распределением металла по глубине угольных гранул (кривые 2–5). Видно, что наибольшей Кт-активностью обладает образец с Pd, находящимся на внешней поверхности АУ; при увеличении времени выдержки в растворе НСl и миграции металла внутрь гранул АУ активность образцов последовательно уменьшается.

На рис. 1, б для сравнения приведены кинетические кривые разложения H_2O_2 на образцах СКН без Pd, выдержанных в растворе НСl в течение таких же интервалов времени (кривые 1–5). На этом же рисунке дана кинетическая кривая для сильноокисленного, полученного кипячением в HNO_3 , угля СКН (кривая б). Приведенные данные показывают, что СКН, выдержанный в фоновом растворе 30 мин, имеет активность значительно меньшую, чем образец с нанесенным на внешней поверхности Pd. В то же время образцы, выдержанные в НСl в течение 3, 12, 24 и 36 ч, проявляют несколько большую активность, чем образцы с палладием. Таким образом, Pd внутри пор АУ "спрятан" от контакта с катализируемым веществом, а Кт-активность образцов определяется особенностями химии их поверхности, в частности, степенью окисленности угля.

Для двух наиболее характерных образцов (с Pd и без него, выдержанных в растворах НСl 30 мин) рассчитаны константы скоростей (при температурах 20–60 °С) и энергии активации процесса разложения H_2O_2 .

Как показано ранее [8, 9], реакция разложения пероксида водорода при низкой концентрации в

растворе протекает по первому порядку, а кинетическое уравнение процесса записывается как:

$$v = k_c \cdot K_A \cdot C_n, \quad (3)$$

где k_c — константа скорости реакции; K_A — константа адсорбции; C_n — концентрация H_2O_2 (моль/см³).

Поскольку из уравнения (3) может быть вычислена наблюдаемая константа скорости $k_{\text{набл}} = k_c \cdot K_A$:

$$k_{\text{набл}} = \frac{2.3}{m/W \cdot \tau} \cdot \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_\tau}, \quad (4)$$

где m — масса катализатора, г; W — общий объем раствора, см³; V_τ — объем кислорода, выделившегося за время τ , см³; V_∞ — объем кислорода, соответствующий полному разложению H_2O_2 , см³, то средние значения констант скоростей реакции определяются, как и в работе [9], из наклонов прямолинейных участков зависимостей $\lg(V_\infty - V_\tau) - \tau$.

Результаты измерений приведены в табл. 1. Значения констант скоростей процесса разложе-

Т а б л и ц а 1

Константы скорости разложения H_2O_2 ($k_c \cdot 10^3$) на Pd/C-катализаторах при разных температурах

Катализатор	Температура, °С				
	20	30	40	50	60
СКН (Pd — 2 % мас.)	1.78	2.03	2.39	3.76	4.03
СКН (без Pd)	1.56	1.75	2.05	3.21	3.85

ния H_2O_2 при различных температурах были использованы для расчета энергий активации процесса по уравнению Аррениуса. Расчетная величина энергии активации для образца СКН с нанесенным на внешней поверхности Pd составляет 22.2 кДж/моль, а для образца без палладия — 27.0 кДж/моль.

В работе [6] отмечено, что каталитическая активность АУ в исследуемой реакции без нанесенных металлов определяется степенью окисленности поверхности, причем с увеличением окисленности АУ активность катализаторов закономерно уменьшается. Методом титрования по Бему определено количество протоногенных кислородсодержащих (фенольных и карбоксильных) групп (мг-экв/г) на образцах углей, которое пропорционально степени окисленности их поверхности [10]. Оказалось, что для всех образцов с Pd^0 , особенно тех, где металл находится внутри гранул носителя, этот параметр больше, чем у образцов, не содержащих палладий. Вероятный механизм дополнительного окисления поверхности АУ при восстановлении на них ионов $[PdCl_4]^{2-}$ предложен в работе [11] при рассмотрении теоретической модели восстановительной сорбции благородных металлов на углях. Данные титрования по Бему приведены в табл. 2. Сопоставление данных табл. 2 и кинетических кривых (рис. 1) подтверждает факт уменьшения каталитической активности образцов АУ при увеличении степени окисленности их поверхности. Наименьшей активностью обладает образец, окисленный кипячением в HNO_3 (рис. 1, б, кривая б). Наибольшую активность имеет образец с нанесенным на внешней поверхности Pd^0 , где роль каталитически активной фазы играет восстановленный металл.

Рост количества кислородсодержащих групп на поверхности углеродных носителей, содержа-

Т а б л и ц а 2

Зависимость количества протоногенных (фенольных и карбоксильных) кислородсодержащих групп (мг-экв/г) на образцах АУ от времени выдержки в 0.1 н. растворе HCl

Катализатор	Время выдержки, ч				
	0.5	3	12	24	36
СКН (Pd, 2 % мас.)	0.69	1.03	1.15	1.21	1.31
СКН (без Pd)	0.42	0.51	0.64	0.75	0.83
СКН (окисленный HNO_3 в течение 6 ч)	—	2.60	—	—	—

щих сорбированный и восстановленный до металла Pd, демонстрируют также и ИК-спектры поглощения (рис. 2). Чисто углеродная матрица не дает полос поглощения в ИК-спектре, поскольку дипольный момент неполярной связи C–C и его производная по изменению длины, которая определяет интенсивность нормальных колебаний, весьма малы [12]. В связи с этим, чистый графит, как и прокаленные активные угли, не имеет характерных полос в ИК-спектрах, кроме связанных с продуктами окисления.

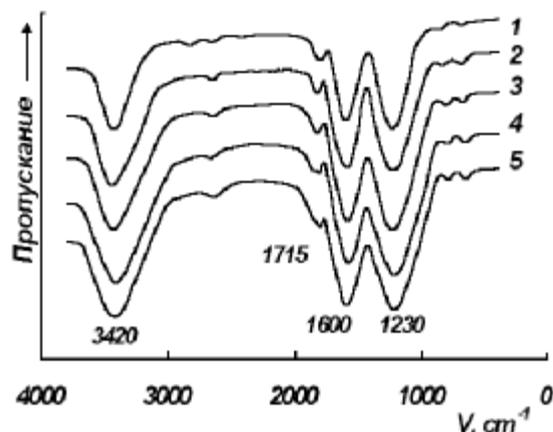


Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов активных углей СКН, выдержанных в 0.1 н. HCl: 1 — 36 ч (без Pd); 2 — 30 мин; 3 — 12; 4 — 24; 5 — 36 ч (с Pd).

Появление характеристических полос в ИК-спектрах АУ после проведения химической модификации свидетельствует о формировании полярных функциональных групп, которые могут поляризовать соседние связи C–C и придавать им активность в ИК-спектре. Поэтому в ИК-спектрах графитизированных образцов практически не наблюдаются явно выраженные полосы поглощения, которые проявляются лишь при окислении углеродного материала [12]. В ИК-спектрах АУ появляется слабая полоса 1715 см^{-1} , интенсивность которой последовательно возрастает с увеличением степени окисленности углей и достигает максимума для образца с Pd, выдержанного в растворе HCl в течение 36 ч (рис. 2, кривая 5). Эту полосу, согласно [12–14], можно отнести к $\nu_{C=O}$ карбоксильных и лактонных групп, связанных с углеродной матрицей. Интенсивность этой полосы для указанного образца выше, чем для образца без Pd, выдержанного в 0.1 н. растворе HCl в течение 36 ч и окисленного только кислородом воздуха (кривая 1).

Колебания ионизированной карбоксильной

группы ν_{COO^-} при этих частотах не наблюдаются, что видно из сравнения ИК-спектров бензойной кислоты и бензоата натрия (из библиотеки ИК-спектров программы Omnic прибора Nexus-470 фирмы Nicolet). Для чистой бензойной кислоты частоты $\nu_{\text{C=O}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$ лежат при 1688 и 1293 cm^{-1} , а для бензоата натрия частоты $\nu^{\text{ac}}_{\text{C=O}}$ и $\nu^{\text{сим}}_{\text{C=O}}$ — при 1552 и 1416 cm^{-1} соответственно. Аналогичное соотношение частот наблюдается для ацетата натрия, уксусной кислоты и других соединений.

Очень интенсивную и широкую полосу при 1600 cm^{-1} можно отнести к колебаниям хиноидных группировок различной природы совместно с колебаниями близлежащих связей C=C [12—14], а полосу при 1230 cm^{-1} (рис. 2) — к уширенным и перекрывающимся полосам асимметричных и симметричных колебаний групп C-O-C в соответствии с отнесениями полос, предложенными в литературе [12—15]. Уширение полосы связано с неупорядоченностью угольной матрицы, поскольку для углеродных материалов с более регулярной структурой [14] эти полосы наблюдаются раздельно. Следовательно, структуру АУ нельзя представлять только как совокупность графитоподобных кластеров.

Существенное повышение интенсивности спектральных полос 1230 и 1600 cm^{-1} с увеличением степени окисленности угля (рис. 2, кривые 1—5) связано с формированием и накоплением на его поверхности других кислородсодержащих групп: фенольных и хинонных, характеристические полосы валентных колебаний C-O и C=O которых (1080—1300, 1590—1640 cm^{-1}) [12—14] перекрываются с полосами колебаний угольной матрицы, интенсивность последних заметно увеличивается из-за индукционного эффекта близлежащих атомов кислорода. То же можно сказать и о полосе 3420 cm^{-1} , где в области 3400—3470 cm^{-1} проявляются полосы валентных колебаний O-H фенольных и карбоксильных групп. То, что полоса 3420 cm^{-1} проявляется и в спектрах слабоокисленных образцов углей [16], связано, очевидно, с наличием на поверхности АУ хемосорбированной воды.

Таким образом, методом ВС получены нанесенные на активный уголь СКН катализаторы с различным распределением металла по глубине гранул носителя. Исследование каталитических свойств полученных образцов в реакции разложения H_2O_2 показало, что активность катализаторов с Pd внутри пор углей определяется приро-

дой самих носителей, поскольку разложение пероксида водорода происходит преимущественно на внешней поверхности гранул угля. Следовательно, каталитическая активность получаемых методом восстановительной сорбции образцов зависит не только от наличия фазы металла, но и от изменения химии поверхности углеродных носителей (формирования поверхностных кислородсодержащих групп) в процессе приготовления катализаторов. В заключение следует отметить:

- процесс ВС является эффективным методом приготовления катализаторов с различным распределением каталитически активной фазы (например, Pd) по глубине пористых гранул носителей — активных углей;

- восстановительная сорбция ионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на активных углях в аэрированных растворах сопровождается дополнительным окислением поверхности АУ, которое выражается в увеличении количества поверхностных кислородсодержащих групп на них;

- каталитическая активность образцов активных углей с нанесенным на их внешней поверхности Pd в реакции разложения H_2O_2 определяется наличием активной фазы металла. Активность образцов с Pd внутри пор углей зависит от химии их поверхности, в частности, степени окисленности, а металл при этом изолирован от катализируемого вещества вследствие разложения H_2O_2 на внешней поверхности гранул углей.

РЕЗЮМЕ. Досліджено каталітичну активність в реакції розкладу пероксиду водню нанесених на активне вугілля катализаторів типу Pd/СКН з різним розподілом відновленого паладію по глибині поруватих гранул носіїв. Встановлено, що каталітична активність зразків активного вугілля з нанесеним на його зовнішній поверхні Pd визначається наявністю активної фази металу, а активність зразків з Pd на внутрішній поверхні пор вугілля залежить від ступеня окисненості його поверхні. Сорбція та відновлення йонів $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на активному вугіллі в процесі одержання катализаторів супроводжується додатковим окисненням поверхні вугілля, що підтверджується даними титрування по Бьому та ІЧ-спектроскопії.

SUMMARY. The catalytic activity of supported catalysts on active carbon type Pd/C with different distribution of Pd on depth of porous granules of carrier SCN has been studied in reaction of hydrogen peroxide decomposition. It was established that catalytic activity of samples of active carbons with supported on their external surface Pd is determined by presence the active phase of metal. The activity of samples with Pd inside pores of carbons

is depended of degree oxidation of their surface. Sorption and reduction of ions $[PdCl_4]^{2-}$ on active carbons in process of obtaining catalysts accompanied by additional oxidation the carbon surface, that confirm data of titration on Boehm and IR-spectroscopy.

1. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Стрелко В.В. и др. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 8. -С. 559—564.
2. Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.П., Лапко В.Ф., Лысенко А.А. // Катализ и нефтехимия. -2001. -№ 9—10. -С. 72—76.
3. Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П. и др. // Там же. -2003. -№ 11. -С. 51—56.
4. Tarasenko Yu.A., Koryl S.A., Lapko V.F. et al. // Electrochemistry (Japan). -2002. -**70**, № 5. -P. 316—321.
5. Шпота Г.П., Тарковская И.А., Стражеско Д.Н. // Укр. хим. журн. -1974. -**40**, № 5. -С. 698—702.
6. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Петренко Т.П. // Адсорбция и адсорбенты. -1979. -Вып. 7. -С. 3—7.
7. Шпота Г.П., Тарковская И.А. // Катализ и катализаторы. -1982. -Вып. 20. -С. 69—72.

8. Глуцук Т.С., Белинский В.Н., Картель Н.Т. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1988. -№ 5. -С. 35—38.
9. Кублановский В.С., Обловатная С.Я. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 1—2. -С. 18—20.
10. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
11. Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A., Reznik G.V., Strelko V.V. // Hydrometallurgy - 94 (Papers Int. Conf.), Cambridge, England, Chapman and Hall, 1994. -P. 517—527.
12. Sellitti C., Koenig J.L., Ishida H. // Carbon. -1990. -**28**, № 1. -P. 221—228.
13. Аношин А.Н., Гасилович Е.А., Клименко В.Г. и др. Колебательные спектры многоатомных молекул. -М.: Наука, 1986.
14. Mawhinney D. B., Naumenko V., Kuznetsova A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2000. -**122**, № 10. -P. 2383—2384.
15. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. -М.: Наука, 1970.
16. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active Carbon. -New York: M. Dekker Inc., 1988.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 17.12.2004