

## НАНЕСЕНІ НА АКТИВНЕ ВУГІЛЛЯ Pd- і Pd, Au-КАТАЛІЗАТОРИ В РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ ТА МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

І.П. Герасимюк, В.О. Зажигалов, В.Ф. Лапко, А.О. Лисенко,  
Ю.О. Тарасенко

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Ген. Наумова 13, 03680, Київ–164, e-mail: ispe@ispe.kiev.ua*

*Методом відновної сорбції синтезовано нанесені на активне вугілля каталітично активні фази на основі Pd та Pd-Au. Вивчено їхні фізико-хімічні властивості та каталітична активність в реакціях окиснення H<sub>2</sub> та CO.*

*Catalytically active phases based on active carbon supported Pd and Pd-Au have been synthesized by the method of reductive sorption. Their physicochemical properties and catalytic activity have been studied in reactions of H<sub>2</sub> and CO oxidation.*

### Вступ

Нанесені каталізатори широко використовуються в хімічній промисловості [1]. Основними методами одержання таких каталізаторів є наступні: осадження на носій простих та складних сполук із розчинів солей; просочування з наступним відновленням; іонний обмін, комплексоутворення; осадження летких сполук із газової фази; нанесення каталітично-активних фаз у вакуумі. Ці методи складні з технологічної точки зору, а деякі з них пов'язані зі значними енергетичними витратами, тому розробка простих та ефективних методів одержання нанесених каталізаторів залишається актуальною проблемою.

Ми запропонували [2] новий метод синтезу нанесених на активне вугілля (АВ) каталізаторів – відновну сорбцію (ВС). Сутність його полягає у відновленні іонів благородних металів (БМ) в ході їхньої сорбції з розчинів на розвинутій поверхні активного вугілля. Цей метод дозволяє одержувати металічну або металокомплексну каталітично активні фази, керувати дисперсністю частинок відновленого металу. Процес відбувається в одну стадію при кімнатній температурі.

Метою даної роботи є синтез нанесених на активне вугілля каталізаторів на основі Pd методом ВС, дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей та каталітичної активності в модельних реакціях окиснення H<sub>2</sub> та CO. Останнім часом увагу дослідників привертає процес окиснення CO при низьких температурах та в присутності водню. Зокрема, нанодисперсне золото виявляє високу каталітичну активність в цих реакціях, окисненні вуглеводнів та в інших процесах [3].

### Експериментальна частина

Як носії використані синтетичне активне вугілля СКН та технічне кісточкове вугілля КАВ, які одержували карбонізацією, відповідно, вінілпіридинової смоли та фруктових кісточок з наступною активацією водняною парою. В роботі використано також окиснені зразки вугілля. Попередню підготовку активованого вугілля проводили шляхом

прожарювання зразків у струмені аргону при 850°C (1 год.). За параметр, що характеризує ступінь окиснення вугілля, правила статична обмінна ємність (СОЄ) за лугом, яка характеризує кількість кисеньвмісних протоногенних груп на поверхні носіїв. Окиснення зразків здійснювали азотною кислотою до СОЄ 2,0 мг-екв/г.

Для приготування каталізаторів застосовано метод відновної сорбції, який полягає у самовільному безструмовому (електрохімічному) відновленні іонів благородних металів при їхній сорбції із розчинів на поверхні активного вугілля [4]. Сорбцію паладію та золота проводили з 0,01 н розчинів  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  і  $\text{HAuCl}_4$  в 0,01 н  $\text{HCl}$ . Синтез каталізаторів здійснювали наступним чином: наважки 2 г АВ (СКН та КАВ), неокиснених та окиснених, заливали розчином хлоридного комплексу  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (100 мл) і проводили процес сорбції при постійному перемішуванні протягом 3 год. (за цей час відбувалася повна адсорбція металу із розчину). Вибрана кислотність середовища, що відповідає рН 2, є оптимальною для відновлення металу на АВ [5]. Для одержання Pd, Au/C-каталізаторів використовували лише активований СКН, а сорбцію проводили як послідовно із розчинів  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  та  $\text{HAuCl}_4$ , так і в оберненому порядку, або одночасно із сумішшю цих двох розчинів. Після сорбції зразки каталізаторів відмивали дистильованою водою від іонів  $\text{Cl}^-$  та сушили при 120°C.

Порувата структура носіїв вивчена методами ртутної порометрії на приладі Pore Sizers-9700 фірми Micromeritics та за адсорбцією бензолу. Одночасно визначалась питома поверхня зразків за адсорбцією аргону та оцінювалась поверхня мезопор. Хімічний стан елементів в поверхневому шарі АВ визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на приладі ІЕЕ-15 фірми Varian з алюмінієвим анодом. Спектри калібрували за 1s-лінією вуглецю (284,3 еВ). Похибка визначення енергії зв'язку електронів ( $E_{\text{зв}}$ ) складала  $\pm 0,2$  еВ. Попередніми дослідженнями було встановлено, що під час запису спектрів хімічний стан адсорбованого металу не змінювався.

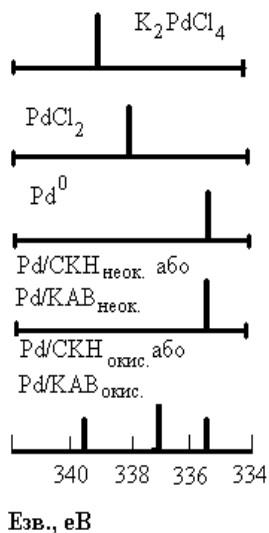
Каталітична активність синтезованих зразків Pd/C була досліджена в модельній реакції окиснення  $\text{H}_2$ , а Pd, Au/C- та Au/C-зразків в реакції окиснення CO. Реакцію окиснення  $\text{H}_2$  киснем вивчали в установці проточного типу при атмосферному тиску (1%  $\text{H}_2$ , 20%  $\text{O}_2$ , 79% Ar). Об'ємна швидкість реакційної суміші становила 0,5 л/хв, наважка каталізатора – 0,5 г. Для аналізу вихідної газової суміші та продуктів реакції використовували газовий хроматограф ЛХМ-8МД з детектором за теплопровідністю, як носій застосовували аргон. Окиснення CO проводилося на двох установках зі сталевими проточними реакторами. Аналіз газів здійснювали хроматографічно з використанням колонок: молекулярні сита СаА ( $\text{O}_2$ , CO) та силікагель КСК-2,5 ( $\text{CO}_2$ ) із застосуванням детекторів за теплопровідністю. На кожній з установок були використані два хроматографи Chrom-5. Аналіз CO і  $\text{O}_2$  проводили при 10-11°C, аналіз  $\text{CO}_2$  - при 60°C. В експерименті використовували дві газові суміші: 2,2% CO, 18,5%  $\text{O}_2$ , 79,3% He (об'ємна швидкість потоку 3600 год.<sup>-1</sup>) і 1,0% CO, 20%  $\text{O}_2$ , 79%  $\text{N}_2$  (об'ємна швидкість потоку 7000 год.<sup>-1</sup>).

## Результати та їхнє обговорення

Дослідження поруватої структури носіїв, окиснених і неокиснених, показало, що вугілля СКН має більш розвинену поруватість порівняно з КАВ. Так, об'єм мікро- та мезопор для КАВ складає 0,16 і 0,36 см<sup>3</sup>/г, тоді як для СКН – 0,46 і 0,58 см<sup>3</sup>/г відповідно. Питома поверхня пор за аргоном вугілля СКН (980 м<sup>2</sup>/г) приблизно вдвічі вища, ніж у КАВ (510 м<sup>2</sup>/г). Окиснення носіїв в незначній мірі змінює їхню порувату структуру.

Вивчення методом РФЕС хімічного стану паладію, сорбованого на АВ (рис. 1), показало наступне. На неокисненому вугіллі для Pd характерна лінія з максимумом при 335,7 еВ, яка співпадає з енергією 3d<sub>5/2</sub>-електронів металічного Pd. Спектр паладію на окисненому вугіллі більш складний, в ньому можна виділити три лінії, що відповідають енергії зв'язку електронів Pd. Найбільш інтенсивна з них при 337,0 еВ, згідно

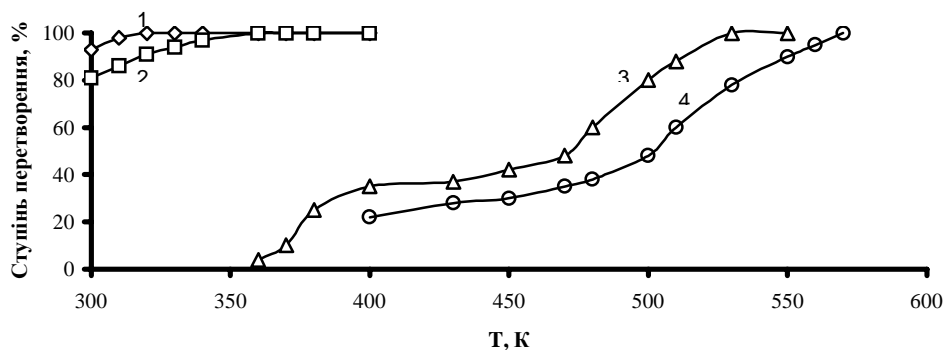
літературним даним [6, 7], може бути пов'язана з утворенням поверхневого  $\pi$ -комплекса з переносом заряду з вуглецевої матриці на метал і частковим відновленням іонів паладію. Лінія з меншою інтенсивністю при 335,7 еВ обумовлена повним відновленням паладію до металу на неокиснених ділянках поверхні вуглецю, в той час як лінія 339,6 еВ відповідає адсорбованим іонам  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  на окисненій поверхні носія. Адсорбція золота з розчинів  $\text{HAuCl}_4$ , як на неокисненому, так і на окисненому АВ, супроводжується повним його відновленням до металу, про що свідчить наявність в РФЕ спектрах нанесених зразків лінії 83,6 еВ.



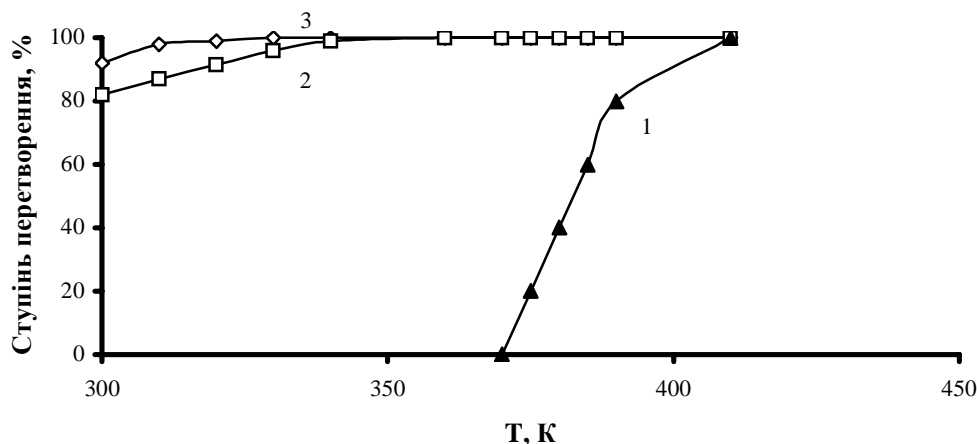
**Рис. 1.** Штрих-діаграми РФЕ-спектрів паладію в індивідуальних сполуках і адсорбованого на АВ із солянокислих розчинів.

Активність синтезованих Pd/C-каталізаторів у реакції окиснення водню залежить від природи носія і хімічного стану сорбованого паладію. Pd/C-контакти на окиснених носіях (СКН та КАВ) мають нижчу активність порівняно з неокисненими зразками (рис. 2). Дещо більша питома поверхня зразка Pd/СКН<sub>неок.</sub>, у порівнянні з Pd/КАВ<sub>неок.</sub>, сприяє більшій дисперсії паладію; можливо, саме тому він є трохи активніший при низьких температурах.

Методом РФЕС встановлено, що на поверхні неокисненого вугілля Pd перебуває у вигляді металічної фази, в той час як на окисненому носії кількість такої фази незначна, а переважна більшість металу перебуває у вигляді комплексу. Таким чином, різниця у стані Pd впливає на його властивості в окисненні  $\text{H}_2$ . Оскільки паладій на поверхні Pd/СКН перебуває переважно у складі металокомплексів, можна зробити висновок, що вони неактивні в даній реакції. Активними є зразки, де паладій відновлюється на поверхні АВ до металу, причому встановлено, що активність зразків, які містять 0,5 і 1,0 % ваг. Pd, близька, хоча при концентрації паладію 1,0% каталізатор є трохи активнішим (рис. 3).

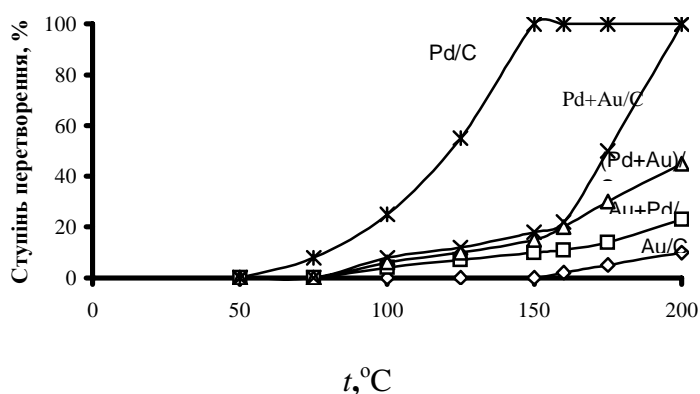


**Рис. 2.** Залежність ступеня перетворення  $\text{H}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  від температури на Pd/C-каталізаторах з різними носіями (кільк. Pd – 1% ваг.): 1-СКН<sub>неок.</sub>; 2-КАВ<sub>неок.</sub>; 3-КАВ<sub>ок.</sub>; 4-СКН<sub>ок.</sub>

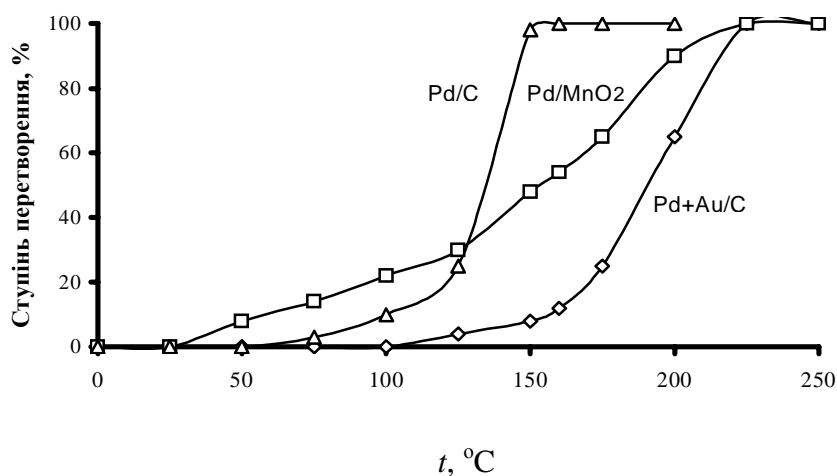


**Рис. 3.** Залежність ступеня перетворення  $H_2$  в  $H_2O$  від температури на  $Pd/CNH_{неок}$  каталізаторах з різною кількістю нанесеного  $Pd$  (% ваг.): 1-0,1; 2-0,5; 3-1,0.

В реакції окиснення  $CO$  в роботі використано каталізатори на основі індивідуальних ( $Pd$  або  $Au$ ) і бінарних фаз ( $Pd, Au$ ), одержані послідовним і одночасним нанесенням металів на активоване вугілля СКН. Кількість нанесених металів в усіх випадках становила 1% ваг. Каталізатор, який містить лише  $Au$  на АВ СКН, малоактивний в цій реакції, що можна пояснити утворенням великодисперсної фази золота (рис. 4).



**Рис. 4.** Залежність ступеня перетворення  $CO$  в  $CO_2$  на АВ СКН нанесених каталізаторах від температури (склад газової суміші, % об.:  $CO$  2,2;  $O_2$  18,5;  $He$  79,3).



**Рис. 5.** Залежність ступеня перетворення  $CO$  в  $CO_2$  на АВ СКН нанесених каталізаторах від температури (склад газової суміші, % об.:  $CO$  1;  $O_2$  20;  $N_2$  79).

Більш активними виявилися каталізатори, що містять одночасно Pd і Au; максимальну активність має зразок, в якому Au нанесено після Pd. Золото на поверхні цього зразка утворює дрібнодисперсні частинки, оскільки ця поверхня вже частково заповнена відновленим паладієм. 100%-перетворення CO в CO<sub>2</sub> на Pd-Au/C-каталізаторі досягається при 200°C, що на 50°C вище, ніж для Pd/C-зразка, який є найбільш активним в окисненні CO.

Порівняння активності Pd/C-зразка з відомим промисловим Pd/MnO<sub>2</sub>-каталізатором (рис. 5) показало, що 100%-перетворення CO в CO<sub>2</sub> на цьому зразку досягається при 150°C, що на 75°C раніше, ніж на Pd/MnO<sub>2</sub>-каталізаторі (225°C). Pd, Au/C-каталізатор досягає повної конверсії при тій же температурі, що й Pd/MnO<sub>2</sub>, хоча починає працювати при більш високих температурах.

## Висновки

Відновна сорбція є ефективним методом синтезу нанесених на активне вугілля каталізаторів, які містять у своєму складі паладій. Каталітична активність зразків на різних вуглецевих носіях визначається поруватою структурою вугілля та хімічним станом нанесених металів. Каталітично активними в реакціях окиснення H<sub>2</sub> і CO є фази відновлених металів; адсорбований на окисненому вугіллі у вигляді металокомплексів паладій каталітично неактивний в реакції окиснення H<sub>2</sub>. Фаза Pd/C виявляє високу каталітичну активність в реакції окиснення CO, що перевищує активність відомого Pd/MnO<sub>2</sub>-каталізатора.

## Література

1. Стайлз Е.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. - Москва: Химия, 1991. - 240 с.
2. Tarasenko Yu. and Bagreev A. Proc. Int. Conf. 3<sup>rd</sup> World Congress on Oxidation Catalysis (San Diego, USA, 1997). - F-5.
3. Bond G. C. and Thompson D. T. Catalysis by gold // Catal. Rev. Sci. Eng. - 1999. - V. 41. - P.319-388.
4. 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.
5. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Томашевская А.Н., Гоба В.Е., Сварковская И.П. Сорбция микроколичеств палладия из воды и водных растворов углеродными сорбентами // Укр. хим. журн. - 1995. – Т. 61, № 6. - С.93-98.
6. Симонов П.А., Семиколенов В.А., Лихолобов В.А., Боронин А.И., Ермаков Ю.И. Палладиевые катализаторы на углеродных носителях // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1988. - № 12. - С.2719-2724.
7. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Комплексы Pd(I) в координационной химии и катализе // Усп. химии. - 1983. – Т. 52, № 2. - С.206-243.