

Синтез и исследование нанесенных на активные угли Pd/C-катализаторов в модельной реакции окисления водорода

Ю.А. Тарасенко^а, Н.А. Болдырева^б, И.П. Герасимюк^а, В.Ф. Лапко^а, В.К. Яцимирский^б

^аИнститут сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03680 Киев 164, ул. Генерала Наумова, 13; факс: 452-93-27;

^бКиевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Украина, 01033 Киев 33, ул. Владимирская, 64; факс: 234-61-66

Методом восстановительной сорбции синтезированы нанесенные на активные угли СКН и КАУ палладиевые катализаторы, изучены их физико-химические характеристики. Исследованы каталитические свойства полученных катализаторов, нанесенных на углеродные сорбенты в окисленной и неокисленной формах. Показано, что каталитическая активность в реакции окисления H₂ выше для Pd/C-катализаторов на носителях в неокисленных формах по сравнению с окисленными, что обусловлено различным химическим состоянием нанесенного палладия.

Введение

Нанесенные катализаторы (Кт) на основе благородных металлов (БМ) и активных углей (АУ) в течение многих лет привлекают внимание исследователей [1]. Существуют различные методы их приготовления: совместное осаждение и осаждение на носитель, пропитка [1, 2], адсорбция и ионный обмен [3].

При создании нанесенных Кт с участием БМ и АУ обычно используют сорбцию носителем ионов БМ из растворов солей с последующим термическим или химическим восстановлением [4–6]. При этом важным является формирование металлической фазы заданной степени дисперсности, а также получение требуемого химического состояния БМ на поверхности носителя. Эти факторы определяют высокую активность и селективность получаемых Me/C-контактов, а также возможность применения таких систем для решения практических задач катализа [1, 2, 7].

В Институте сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины разработан новый метод синтеза нанесенных на АУ катализаторов из БМ – восстановительная сорбция (ВС). Его сущность состоит в приготовлении каталитических систем заданной функциональности при взаимодействии растворов солей БМ и АУ. Этот метод позволяет формировать металлическую или металлокомплексную каталитические активные фазы, а также получать частицы металла заданной дисперсности [8–10]. Другой важной особенностью метода ВС является использование в качестве носителей Кт синтетических АУ сферической грануляции (прежде всего СКН и СКС), которые обладают повышенными (по сравнению с техническими углями) электрохимическими и электрофизическими характеристиками, изменяемой в широких пределах пористостью и химией поверхности, а также высокими прочностными свойствами [11, 12].

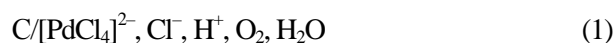
Преимущество ВС состоит в возможности восстановления ионов БМ непосредственно в ходе их сорбции из раствора с образованием металлической фазы на развитой поверхности носителя. При этом существенное значение для формирования Me/C-катализаторов имеет природа носителя, в частности, его восстановительная способность [9, 10, 13]. Следует отметить, что получение Кт методом пропитки требует последующего восстановления БМ водородом или гидразин-гидратом, что не обеспечивает равномерного распределения металла на поверхности пор [5, 14]. К факторам, обеспечивающим получение высокоэффективных Кт с заданными свойствами методом ВС, также относятся: строение углеродной матрицы, наличие гетероатомов (N, P, S), а также поверхностных функциональных групп (–COOH, –OH, =NH, –NH₂ и др.) [3, 12, 15]. Несмотря на очевидные преимущества нанесенных Кт, получаемых методом ВС, их физико-химические характеристики, Кт-активность в конкретных реакциях гетерогенного катализа практически не исследованы.

Поэтому целью настоящей работы является получение методом ВС нанесенных на АУ катализаторов на основе БМ на примере палладия, изучение их физико-химических характеристик и каталитической активности. В качестве модельной реакции был выбран процесс окисления водорода.

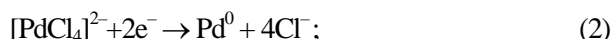
Модель восстановительной сорбции

Восстановительная сорбция – самопроизвольное, бестоковое (электрохимическое) восстановление ионов БМ в ходе их сорбции из растворов на поверхности носителей (АУ).

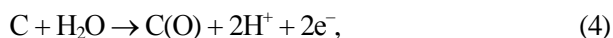
Например, в системе:



на АУ могут протекать следующие катодные реакции:



Эти реакции сопряжены с процессом окисления АУ:



где $\text{C}(\text{O})$ – окисленные состояния углерода на поверхности АУ.

Реакция (2) в системе (1) термодинамически возможна, если равновесный потенциал восстановления ионов палладия более положителен, чем таковой поверхности АУ:

$$\Delta E = E_{[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}^0} - E_{\text{АУ}} > 0. \quad (5)$$

Реакция (3) играет важную роль в системе (1) как определяющая скорость формирования потенциала на поверхности АУ [8, 16].

При контакте АУ с раствором потенциал его поверхности возрастает от некоторого исходного ($E_{\text{исх}}$) до стационарного ($E_{\text{ст}}$) значения. Для каждого типа АУ эти потенциалы зависят от рН раствора: увеличение рН вызывает сдвиг потенциалов в сторону отрицательных величин. В системе (1) $E_{\text{ст}}$ поверхности АУ изменяется в широком интервале. Поскольку равновесный потенциал пары $[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}^0$ превышает $E_{\text{ст}}$ АУ, на его поверхности происходит восстановление ионов палладия до металла (2). В отличие от неокисленного АУ, исходный потенциал окисленного АУ находится в области высоких положительных значений, а $E_{\text{ст}}$ этого угля несколько превышает потенциал пары $[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}^0$ [16]. Это затрудняет процесс восстановления ионов палладия на окисленных АУ до металла.

Экспериментальная часть

В работе в качестве носителей катализаторов были использованы образцы синтетического угля СКН, полученного карбонизацией винилпиридиновой смолы с последующим активированием водяным паром, и технического косточкового угля (КАУ), полученного из фруктовых косточек. Эксперименты проводили как на активированных, так и на окисленных образцах углей. Активирование углей осуществляли в токе аргона при 850 °С в течение 1 ч, а их окисление – кислородом воздуха или азотной кислотой.

В первом случае активированные образцы углей (КАУ и СКН) окисляли в течение 1 сут кислородом воздуха при комнатной температуре. При этом получали слабоокисленные угли, имеющие на поверхности небольшое количество протоногенных кислородсодержащих групп (фенольных и карбоксильных). В качестве характеристики степени окисленности углей использовали статическую обменную емкость (СОЕ) по щелочи, которая для слабоокисленных АУ составляла 0,3 – 0,8 мг-экв./г. Во втором случае уголь выдерживали в разбавленной азотной кислоте (1:3) на водя-

ной бане в течение 4 ч. Полученные угли имели на поверхности большее количество протоногенных групп (СОЕ = 2,0 мг-экв./г).

Приготовление Pd/C-катализаторов включает в себя нанесение активного компонента с одновременным восстановлением, ведущим к образованию металлического палладия или его металлокомплексов на поверхности углей СКН и КАУ. Закрепление палладия на поверхности углеродного носителя осуществляется при этом благодаря адсорбционному и химическому взаимодействию.

Катализаторы синтезировали следующим образом: навески углей (2 г) СКН или КАУ, окисленных и неокисленных, заливали раствором хлоридного комплекса H_2PdCl_4 (концентрация по PdCl_2 – 0,01 н) в 0,01 н HCl (100 мл) и адсорбировали в течение 3 ч, периодически перемешивая. За это время происходило практически полное поглощение металла из раствора углем. Выбранная кислотность среды (0,01 н) является оптимальной для восстановления металла углем. Известно [9, 13], что при низкой кислотности среды возможен гидролиз соли палладия, при высокой – палладий на АУ не восстанавливается. После этого растворы отфильтровывали, а полученные образцы катализаторов сушили при 120 °С. При приготовлении катализаторов использовали мас. доли нанесенного металла от 0,1 до 1 %.

Активность образцов Кт в модельной реакции окисления H_2 кислородом изучали на установке проточного типа при атмосферном давлении в избытке O_2 (1 % H_2 , 20 % O_2 , 79 % Ar). Объемная скорость реакционной смеси составляла 0,5 л/мин, навеска катализатора – 0,5 г. Для анализа исходной газовой смеси и продуктов реакции использовали газовый хроматограф ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности.

В работе исследованы: пористая структура углеродных носителей (СКН и КАУ) и химическое состояние нанесенного палладия, поскольку именно эти характеристики определяют, в основном, каталитические свойства полученных образцов. Пористую структуру носителей изучали методами ртутной порометрии на приборе "Pore Sizers-9700" фирмы "Micromeritics" и по адсорбции бензола. Кроме того, измеряли удельную поверхность образцов по аргону и оценивали поверхность мезопор. Характеристики пористой структуры углей СКН и КАУ, окисленных и неокисленных, приведены в таблице.

Химическое состояние палладия, нанесенного на АУ, определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе ИЕЕ-15 фирмы "Varian" с алюминиевым анодом. Спектры калибровали по 1S-линии углерода (284,3 эВ) активных углей. Погрешность определения энергии связи ($E_{\text{св}}$) составляла $\pm 0,2$ эВ. Предварительными опытами было установлено, что в процессе съемки спектров химическое состояние адсорбированного металла не изменялось.

Характеристики пористой структуры носителей катализаторов

Образец угля	Объем, см ³ /г		Суммарный объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	
	микрорпор	мезопор		мезопор	пор по Ar
СКН					
неокисленный	0,46	0,58	1,17	10	980
окисленный HNO ₃				0	
окисленный воздухом	0,41	0,52	1,06	91	892
	0,44	0,55	1,11	95	932
КАУ					
неокисленный	0,16	0,36	0,71	11	510
окисленный HNO ₃				0	
окисленный воздухом	0,14	0,32	0,64	99	459
	0,15	0,34	0,67	10	485
				5	

К другим физико-химическим свойствам Кт, влияющим на каталитическую активность, следует отнести дисперсность восстановленного металла. Так, при сорбции палладия на неокисленных АУ происходит восстановление ионов палладия до металла с образованием пористой пленки, напоминающей гальваническое покрытие. На окисленных АУ восстановление до металла происходит лишь на сохранившихся после окисления углей активных (неокисленных) участках поверхности [15] в виде мелкодисперсной порошкообразной фазы.

Результаты и обсуждение

Анализ данных, приведенных в таблице, показал, что угли СКН обладают более развитой пористостью по сравнению с КАУ, за исключением удельной поверхности мезопор, которая приблизительно одинакова для обоих типов образцов. Вместе с тем существенно различаются объемы микро- и мезопор. Удельная поверхность по аргону углей СКН (980 м²/г) примерно в 1,9 раза выше, чем у КАУ (510 м²/г). Окисление углей приводит к незначительному уменьшению их пористости. Следует отметить, что для катализа реакций гидрирования особое значение имеет наличие у выбранных носителей микро- и мезопор с радиусами 5 – 8 и 30 – 70 нм соответственно [9].

Изучение методом РФЭС химического состояния палладия, сорбированного на АУ (рис. 1), показало, что его основное состояние на неокисленных углях характеризуется полосой 335,7 эВ. Эта полоса практически совпадает с линией металлического палладия 335,7 – 335,8 эВ. В спектрах палладия на окисленных углях проявляются три полосы, отвечающие энергии связи электронов палладия 3d_{5/2}: интенсивная при 337,0 эВ и более слабые – 339,6 и 335,7 эВ. По отношению к линиям палладия в индивидуальных соединениях

K₂PdCl₄ (338,4 эВ) и PdCl₂ (337,5 – 337,9 эВ) [17] для основной полосы адсорбированного состояния наблюдается смещение в область более низких энергий, что свидетельствует о значительном взаимодействии иона палладия с углеродной матрицей с образованием прочного поверхностного комплекса, характеризующегося переносом заряда с матрицы угля на палладий. Возможность образования таких комплексов обсуждалась в работе [14], в которой представлены результаты изучения закономерности адсорбции H₂PdCl₄ на различных углеродных носителях.

Pd 3d_{5/2}

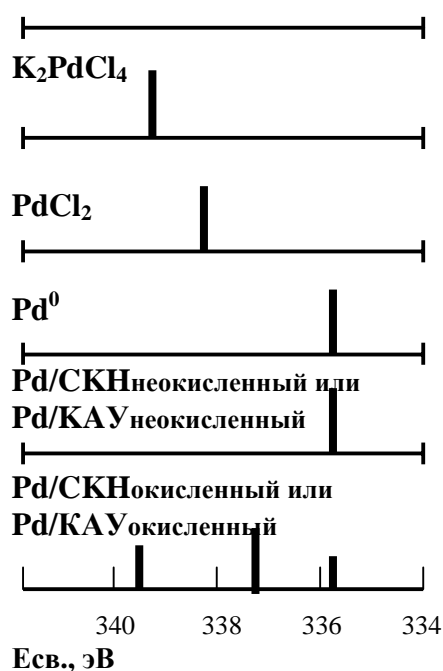


Рис. 1. Штрих-диаграммы РФЭС-спектров палладия в индивидуальных соединениях и адсорбированного на АУ из соляно-кислых растворов

Состояние палладия с энергией связи 337,0 эВ, фиксируемое на окисленных АУ, близко к состоянию Pd(I) в комплексе Pd₂Cl₂ – графит [18]. Состояние с E_{св} = 339,6 эВ идентифицировано в работе [14] как отвечающее взаимодействию иона [PdCl₄]₂⁻ с электронодефицитными участками АУ. Слабая линия 335,7 эВ в РФЭС палладия, нанесенного на окисленные АУ, обусловлена частичным восстановлением его ионов до металла. Таким образом, адсорбция палладия на окисленных углях приводит к образованию поверхностных металлокомплексов, содержащих анионы Cl⁻, а также металлической фазы на неокисленных участках поверхности.

При исследовании каталитической активности измеряли степень превращения H₂ при взаимодействии с O₂ на различных образцах Кт в зависимости от температуры и количества нанесенного палладия. Изучение каталитической активности Кт на чистых углях показало, что сами носители (СКН и КАУ) в неокис-

ленной и окисленной формах в реакции окисления H_2 неактивны.

На рис. 2 показано изменение степени превращения H_2 при взаимодействии с кислородом в зависимости от температуры на образцах Кт с разным количеством палладия (мас. доля, %), нанесенного на неокисленный СКН. Это свидетельствует о том, что фаза палладия, восстановленного до металла, проявляет Кт-активность в исследуемой реакции, причем она последовательно возрастает с увеличением количества нанесенного металла. Так, если для образца Pd/С-катализатора, содержащего мас. доли 0,1 % палладия 100 % - е превращение H_2 в H_2O достигается при 420 К, то для образца Кт (мас. долей палладия 0,5 %) оно реализуется при 340 К, а для образца с мас. долей 1 % палладия – при 320 К. Следовательно, максимальная Кт-активность для неокисленных образцов Pd/СКН достигается при содержании мас. долей нанесенного металла 1 %.

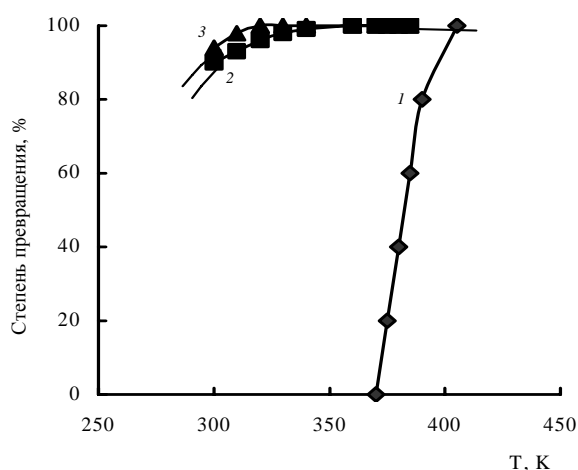


Рис. 2. Зависимость степени превращения H_2 в H_2O от температуры на Pd/СКН неокисленных катализаторах с различным количеством нанесенного палладия (мас. долей Pd, %): 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0

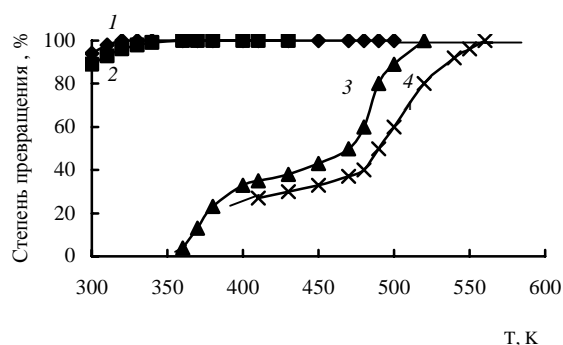


Рис. 3. Зависимость степени превращения H_2 в H_2O от температуры на Pd/С-катализаторах с различными носителями (мас. доля нанесенного Pd 1 %): 1 – Pd/СКН неокисленный; 2 – Pd/КАУ неокисленный; 3 – Pd/КАУ окисленный; 4 – Pd/СКН окисленный

На рис. 3 представлена зависимость степени превращения H_2 в H_2O от температуры на образцах Кт с разными носителями (окисленных и неокисленных СКН и неокисленных КАУ) и одинаковым количеством сорбированного палладия (мас. долей 1 %). Максимальную Кт-активность проявляют образцы на неокисленных носителях СКН и КАУ (кривые 1 и 2), причем активность неокисленных Pd/СКН несколько выше, чем неокисленных Pd/КАУ. Катализаторы на основе окисленных носителей СКН и КАУ проявляют примерно одинаковую низкую Кт-активность (кривые 3 и 4).

Среди факторов, влияющих на Кт-активность Pd/С-катализаторов на различных носителях, следует выделить пористую структуру углей и химическое состояние нанесенного палладия. Развитая поверхность микро- и мезопор углей неокисленных СКН по сравнению с неокисленными КАУ, безусловно, определяет более высокую каталитическую активность нанесенного катализатора на основе угля СКН. Более высокая активность Кт на неокисленных носителях СКН и КАУ обусловлена, вероятно, различным химическим состоянием нанесенного палладия на неокисленных и окисленных углях.

Кт-активность образцов на неокисленных носителях вызвана наличием фазы восстановленного до металла палладия.Metalloкомплексная форма сорбированного на окисленных АУ СКН и КАУ палладия является неактивной в реакции окисления H_2 . Невысокая Кт-активность образцов окисленных Pd/СКН и Pd/КАУ объясняется присутствием небольшого количества восстановленного металла на неокисленных участках поверхности носителей.

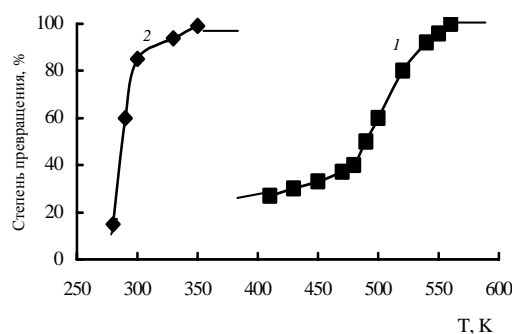


Рис. 4. Зависимость степени превращения H_2 в H_2O от температуры на Pd/СКН окисленных катализаторах (мас. доля Pd 1%) до (1) и после (2) обработки в токе водорода

Для повышения активности полученных на окисленных носителях катализаторов было проведено предварительное довосстановление их в среде водорода. На основе полученных данных построены зависимости (рис. 4) степени превращения H_2 в H_2O на образцах Кт Pd/СКН (окисленный) (количество мас. долей сорбированного палладия составляло 1 %) до (кривая 1) и после (кривая 2) процесса активации водорода.

дом от температуры. После обработки водородом катализатор Pd/СКН (окисленный) становился более активным (рис. 4, кривая 2). При 330 К степень превращения H_2 в H_2O для образца Кт, активированного водородом, составила 95 % (кривая 2), тогда как для неактивированного образца такая степень превращения достижима лишь при температуре 520 К (кривая 1).

Такое повышение Кт-активности образцов Pd/СКН (окисленного) может быть связано с восстановлением поверхностных комплексов палладия до металла. Образующаяся в этом случае металлическая фаза характеризуется более высокой дисперсностью, чем на неокисленных носителях, поскольку присутствующие на поверхности окисленных углей кислородсодержащие функциональные группы (хинонные, фенольные, лактонные, карбоксильные и др.) препятствуют срастанию и укрупнению частиц восстановленного палладия [3, 15].

Выводы

1. Исследована каталитическая активность нанесенных на активные угли (СКН и КАУ) палладиевых катализаторов в модельной реакции окисления водорода. Каталитически активной фазой в реакции окисления H_2 является восстановленный на поверхности активных углей до металла палладий. Максимальную каталитическую активность проявляют образцы с содержанием мас. долей нанесенного палладия 1,0 %.

2. Каталитическая активность образцов на разных носителях (СКН и КАУ, неокисленных и окисленных) определяется пористой структурой углей и химическим состоянием нанесенного палладия. Так, адсорбированный на окисленных углях в виде металлокомплексов палладий каталитически неактивен в исследуемой реакции.

3. Активирование в токе водорода Pd/C-катализаторов на основе окисленных углей повышает их каталитическую активность за счет восстановления металлокомплексов палладия на углях и формирования мелкодисперсной фазы металла.

Литература

1. Дзисько В.А., *Основы методов приготовления катализаторов*, Новосибирск, Наука, 1983.

2. Стайлз Э.Б., *Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика*, Москва, Химия, 1991.

3. Тарковская И.А., *Окисленный уголь*, Киев, Наук. думка, 1981.

4. Семиколенов В.А., *Успехи химии*, 1992, **61**(2), 320–331.

5. Яцимирский В.К., Болдырева Н.А., Цапюк Г.Г., Ищенко О.В., *Вісн. Київ. ун-ту, Хімія*, 1998, (35), 11–13.

6. Дзисько В.А., Карнаухова А.П., *Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов*, Новосибирск, Наука, 1978.

7. Грязнов В.М., Орехова Н.В., *Катализ благородными металлами*, Москва, Наука, 1989.

8. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Яценко В.В., *Журн. физ. химии*, 1993, **67** (11), 2328–2332.

9. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Стрелко В.В. и др., *Укр. хим. журн.*, 1994, **60** (8), 559–564.

10. Tarasenko Yu., Bagreev A., *Proc. Int. Conf. "3rd World Congress on Oxidation Catalysis"*, San Diego, USA, 1997, 5.

11. Стрелко В.В., Тарасенко Ю.А., Лавренко-Омединская Е.Д., Багреев А.А., *Укр. хим. журн.*, 1991, **57** (10), 1065–1069.

12. Николаев В.Г., Стрелко В.В., *Гемосорбция на активированных углях*, Киев, Наук. думка, 1979.

13. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Томашевская А.Н. и др., *Укр. хим. журн.*, 1995, **61**, (6), 93–98.

14. Симонов П.А., Семиколенов В.А., Лихолобов В.А. и др., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1988, (12), 2719–2722.

15. Coloma F., Fierro J.L., Rodriguez-Reinoso F., *Langmuir*, 1994, **10** (3), 750–755.

16. Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A., Strelko V.V., *"Hydrometallurgy – 94" (Papers Int. Conf.)*, Cambridge, England, Chapman and Hall, 1994, 517–527.

17. Нефедов В.И., *Рентгеновская спектроскопия химических соединений*, Москва, Химия, 1984.

18. Темкин О.Н., Брук Л.Г., *Успехи химии*, 1983, **52** (2), 206–210.

Поступила в редакцию 13 мая 2002 г.

Синтез і дослідження нанесених на активоване вугілля Pd/C-катализаторів у модельній реакції окиснення водню

Ю.О. Тарасенко^а, Н.О. Болдырева^б, І.П. Герасимюк^а, В.Ф. Лапко^а, В.К. Яцимирський^б

^аІнститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03680 Київ 164, вул. Генерала Наумова, 13; факс: 452-93-27;

^бКиївський національний університет імені Тараса Шевченка,
Україна, 01033 Київ 33, вул. Володимирська, 64; факс: 234-61-66.

Методом відновної сорбції синтезовано нанесені на активоване вугілля СКН і КАВ паладієві катализатори та вивчені їх фізико-хімічні характеристики. Досліджено каталітичні властивості одержаних катализаторів, нанесених на вуглецеві сорбенти в окисненій та неокисненій формах. Показано, що каталітична активність у реакції окиснення H₂ вище для Pd/C-катализаторів на носіях в неокислених формах на відміну від окислених, що обумовлено різним хімічним станом нанесеного паладію.

Synthesis and studying of Palladium Supported Catalysts on Active Carbons in model reaction of hydrogen oxidation

Y.A. Tarasenko^a, N.A. Boldyreva^b, I.P. Gerasimuk^a, V.F. Lapko^a, V.K. Yatsimirskiy^b

^aInstitute of Sorption and Problem Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine
Gen. Naumov Str., 13, Kiev 164, 03680, Ukraine; Fax: 452-93-27;

^bKiev National University of T. Shevchenko,
Vladimirskaya Str., 64, Kiev 33, 01033, Ukraine; Fax: 234-61-66.

The Palladium Supported Catalysts have been obtained on Active Carbons by method of reductive sorption and their physical-chemical characteristics have been studied. The catalytic properties of Palladium Catalysts, supported on Active Carbons SCN and CAC in oxidized and unoxidized forms have been investigated. It has been shown that due to various chemical state of supported palladium catalytic activity in reaction of oxidation H₂ is higher for Pd/C-catalysts on carriers in unoxidized forms in comparison with oxidized forms.

**УВАГА! ВІДОМОСТІ ІЗ ПЕРШИХ РУК:
НАДІЙНИЙ "ОДЯГ" ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ ТРУБ!
Водостійке покриття для металевих труб на основі
епоксипраймера і поліетиленової композиційної плівки "Термізол".**

В лабораторії "Старіння та стабілізації покриттів" ІБОНХ НАН України розроблено і впроваджено у виробництво двошарову плівку "Термізол" з високою адгезією до модифікованого еластичного епоксипраймера ЕП-0010М.

Технологічний процес нанесення покриття на труби включає такі операції:

- нанесення епоксипраймера (валками або розпиленням);
- намотка з натягом (по спіралі) двошарової плівки "Термізол";
- надання часу для формування покриття.

Технічні показники:

Температура експлуатації, °С	Від -60 до +90 °С
Адгезія до сталі, кг/см, не менше	6,0
Товщина праймування, мм, не більше	0,1
Товщина полімерного покриття, мм	
- в один шар,	1,1
- у два шари.	2,2
мінімальна температура формування покриття, °С	10
Час формування покриття, год, не менше	12

Телефон 559-70-24