

Синтез и исследование нанесенных на синтетические активные угли палладиевых катализаторов гидрирования

Ю.А. Тарасенко, И.П. Герасимюк, В.Ф. Лапко, А.А. Лысенко

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03680 Киев 164, ул. Генерала Наумова, 13; E-mail: ISPE @ ispe.kiev.ua*

Газоволюмометрическим методом исследована каталитическая активность нанесенных на активные угли палладиевых катализаторов в модельной реакции гидрирования фенилацетилена. Показано, что наиболее высокую каталитическую активность проявляют Pd/C-композиции, которые содержат металлическую фазу восстановленного палладия. Предельная активность указанных катализаторов достигается при содержании металлического палладия ≈ 1 % массы образца.

Введение

Нанесенные катализаторы на основе благородных металлов и активных углей (АУ) в течение многих лет привлекают внимание исследователей, особенно в аспекте разработки новых модификаций носителей и новых методов нанесения каталитически активных компонентов на углеродную основу [1–4]. Практическая ценность АУ как носителей катализаторов определяется прежде всего его пористой структурой (наличием достаточного количества микро- и мезопор необходимого размера), высокой химической устойчивостью, механической прочностью и незначительным содержанием примесей. При этом методы нанесения активной массы должны быть простыми, давать композиции с высокой активностью и воспроизводимыми характеристиками.

В последние годы в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины разработан новый метод извлечения благородных металлов из растворов – восстановительная сорбция (ВС). Его сущность заключается в использовании способности АУ восстанавливать ионы благородных металлов непосредственно в процессе их сорбции из растворов вплоть до образования металлической фазы на развитой поверхности носителя. Подбирая условия ведения процесса ВС, можно формировать нанесенные на АУ металлические либо металлокомплексные каталитические системы.

Особенностью метода ВС является также использование в качестве сорбентов и носителей катализаторов, разрабатываемых в ИСПЭ НАН Украины, синтетических АУ сферической грануляции. Они обладают повышенными по сравнению с техническими углями электрохимическими и электрофизическими характеристиками, изменяемыми в широких пределах пористостью и химией поверхности, а также высокими прочностными свойствами.

Цель настоящей работы – исследование каталитической активности палладиевых катализаторов, нанесенных методом ВС на синтетические АУ в модельной реакции гидрирования фенилацетилена (ФА), а также сопоставление каталитических свойств различных образцов, в которых палладий находится в виде металлической фазы либо адсорбированных поверхностных комплексов.

Экспериментальная часть

В работе использовали синтетические АУ сферической грануляции СКС и СКН [5], получаемые путем карбонизации сополимеров стирола и дивинилбензола (СКС) и винилпиридиновых смол (СКН), с последующим активированием карбонизатов. В качестве носителей катализаторов использовали активированные и окисленные модификации синтетических АУ СКН и СКС. Для сравнения применяли также промышленные технические АУ – БАУ и АГ-3.

Угли активировали в токе аргона при 850 °С в течение 1 ч и охлаждали до комнатной температуры в инертной среде. Для окисления углей их кипятили 4 ч в разбавленной азотной кислоте (1:3) на водяной бане. Значение СОЕ полученных образцов по щелочи составило 2,0 мг-экв./г.

Пористую структуру АУ исследовали методами адсорбции азота при -196 °С и ртутной порометрии на приборе Pore Sizer-9700 фирмы “Micromeritics”. Характеристики углеродных носителей катализаторов приведены в табл. 1.

Палладий адсорбировали на подготовленные носители методом отдельных навесок в статических условиях из солянокислых растворов (рН 0–2) хлорида палладия и аммиачных растворов (рН 10–11) аммиака палладия при 25 °С. Величину адсорбции палладия (A_{Pd} , ммоль/г) рассчитывали по убыли его концентрации до и после контакта угля с раствором. Содержание

палладия в растворах определяли атомно-абсорбционным и спектрофотометрическим методами.

Химическое состояние палладия, адсорбированного на поверхности углеродных носителей, изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе IEE-15 фирмы "Varian" с алюминиевым анодом. Спектры калибровали по 1s-линии углерода (284,3 эВ) АУ. Подготовку образцов и съемку спектров РФЭС проводили по методике, описанной в работе [6]. Погрешность в определении энергии связи ($E_{св}$) составила $\approx 0,2$ эВ.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры активных углей

Показатель	Образец угля		
	СКН-3	СКН-4	СКНo-3
Суммарный объем пор, см ³ /г	1,17	1,28	1,20
Объем, см ³ /г			
микропор	0,46	0,50	0,42
мезопор	0,58	0,76	0,65
Поверхность, м ² /г			
микропор	960	850	920
мезопор	100	120	94

Активность нанесенных катализаторов (Kt) изучали на модельной реакции гидрирования ФА:



Гидрирование проводили в среде этилена в герметичном стеклянном реакторе, интенсивно перемешивая. Кинетику гидрирования ФА изучали газовольмометрическим методом; степень гидрирования тройных и двойных связей ФА определяли, анализируя непрелестности на анализаторе кратных связей.

В кинетических экспериментах варьировали: концентрацию ФА в растворе, давление водорода в системе, массу катализаторов, содержание каталитически активной фазы, температуру процесса, способ подготовки носителя, способ нанесения палладия, размеры частиц катализатора, химическое состояние палладия на носителе.

Получение палладий-углеродных катализаторов методом восстановительной сорбции

Теоретическое и экспериментальное изучение Red/Ох-процессов в системах растворы солей благородных металлов – активные угли [7–9] позволило разработать новый способ создания нанесенных катализаторов. Он предусматривает сорбционное измерение и разработку алгоритмов управления сопряженными электрохимическими реакциями восстановления сорбированных ионов благородных металлов и окисления поверхности углеродной матрицы.

Адсорбционные свойства синтетических АУ исследованы в соляно-кислых растворах, в которых палла-

дий находится в виде анионных комплексов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и в аммиачном растворе, содержащем катионные комплексы $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

На рис. 1 представлены зависимости количества палладия, поглощенного углями СКН и СКН_o, от его равновесной концентрации в растворе на фоне 0,1 М НСl и 10 М NH₄OH. Установлено, что из солянокислого раствора на АУ осаждается гораздо больше палладия, чем на окисленных углей (ОУ). В аммиачном растворе ОУ более емкий, чем АУ. В отличие от соляно-кислого раствора в аммиачном не выделяется металлический палладий. Очевидно, что в аммиачном растворе поглощение палладия на ОУ обусловлено катионообменной функцией этого угля. К специфической сорбции катионы аммиака палладия, по-видимому, не способны, поэтому практически он не поглощается АУ, поверхность которого заряжена положительно. Незначительное количество палладия, поглощенного АУ, следует отнести за счет частичной окисленности поверхности АУ.

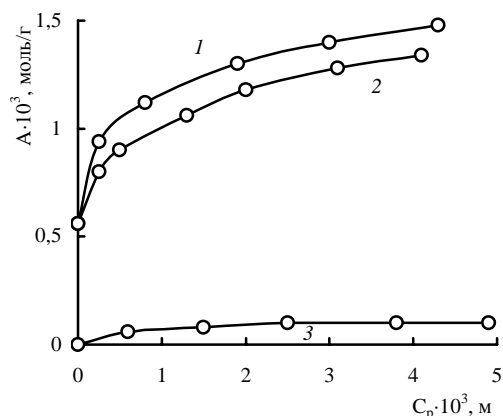
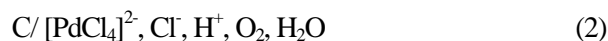
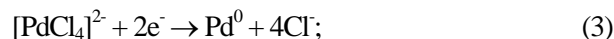


Рис. 1. Зависимость емкости АУ по палладию от его равновесной концентрации в растворе: 1, 2 – СКН в 0,1 М НСl при 20 и 50 °С; 3 – СКН в 10 М NH₄OH

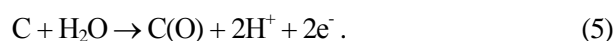
В системах



возможно протекание на АУ катодных реакций:



и сопряженной с ними балансом электронов реакции окисления углеродной матрицы:



Протекание реакции типа (3) в системе (2) термодинамически возможно, когда равновесный потенциал палладия положительнее такового поверхности АУ:

$$\Delta E = E([\text{PdCl}_4]^{2-} / \text{Pd}^0) - E_{\text{AV}} > 0. \quad (6)$$

Поэтому в системе (2) принципиальную роль играет реакция (4), которая определяет кинетику формирования и величину потенциала поверхности АУ.

На рис. 2 приведена схема рабочих электродных потенциалов в системе (2). Сопоставлением потенциалов Red/Ох- процессов установлено, что в ней возможно электрохимическое восстановление хлоридных ионов палладия.

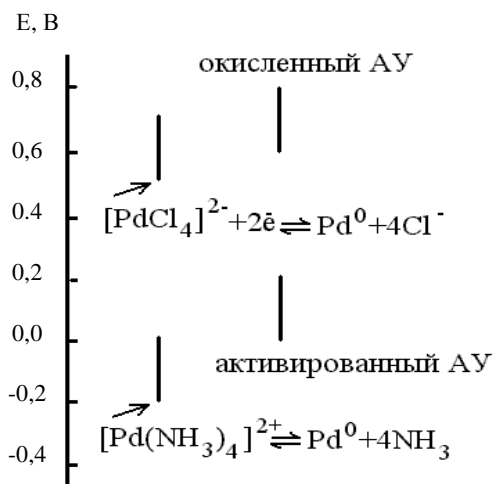
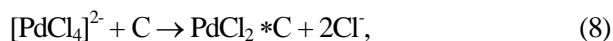


Рис. 2. Схемы рабочих электродных потенциалов в системах: АУ – комплексы палладия

Изучение методом РФЭС углей с сорбированным палладием показало, что при контакте АУ с палладий-содержащим раствором с рН 1–2 образуется металлическая фаза палладия:



При контакте сильноокислого раствора (рН 0) палладия с АУ, на поверхности которого установилось значение $E_{\text{ст}}$, характерно образование поверхностных комплексов с возникновением связи металл – углерод между атомом палладия и поверхностью АУ с переносом электронной плотности с поверхности АУ на атом палладия и лиганды хлора:



где С – комплексы палладия на поверхности углеродной матрицы.

При контакте окисленных образцов АУ с солянокислыми палладийсодержащими растворами, и тем более с аммиаком, образование металлических форм палладия термодинамически невозможно, так как потенциал угля лежит выше значений потенциала системы $[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}^0$.

Данные РФЭС показывают, что на окисленном АУ палладий находится в адсорбированном состоянии. В аммиачном растворе сорбция палладия как на активированных, так и на ОУ металлическая фаза не образуется.

Таким образом, полученные результаты показывают, что поглощение палладия из хлоридных растворов на АУ происходит либо посредством восстановления до металлического состояния или в результате специфической адсорбции хлоридных комплексов. На ОУ процесс ограничивается образованием поверхностных комплексов. В аммиачных растворах возможен только катионный обмен.

Активность нанесенных палладиевых катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования фенилацетилена

На основании предварительных опытов установлено, что все используемые в работе углеродные носители не проявляли каталитической активности в реакции гидрирования ФА. Варьирование условий проведения реакций (1) на пробных образцах катализаторов показало также следующее.

При изменении исходной концентрации ФА в растворе от 2 до 20 г/л скорость процесса (1) остается постоянной вплоть до высокой степени превращения ФА, причем скорости гидрирования тройных и двойных связей примерно одинаковы. При изменении парциального давления водорода в системе от 0,025 до 0,10 МПа с его увеличением скорость гидрирования ФА возрастает почти линейно. При разной температуре (25, 35 и 45 °С) энергия активации (E_A) процесса (1) составляет 30–40 кДж/моль.

Полученные данные свидетельствуют, что в среде неводного растворителя реакция (1) имеет нулевой порядок по ФА и первый – по давлению водорода. При этом отсутствует торможение процесса, связанное с адсорбцией на катализаторе продуктов реакции. Таким образом, в приближении, удобном для практических целей, скорость гидрирования ФА может достаточно полно характеризовать каталитические свойства Pd/C-композиций и служить критерием оценки их активности. Исходя из этого, все дальнейшие эксперименты проводили при 25 °С и давлении водорода 0,1 МПа.

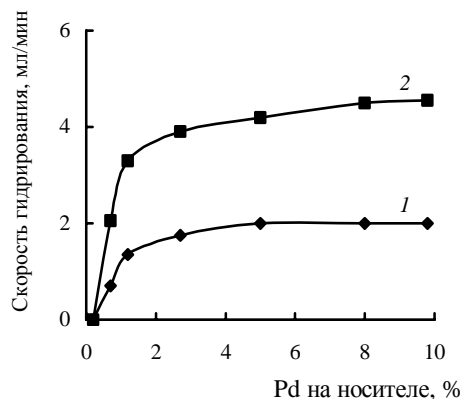


Рис. 3. Зависимость скорости гидрирования ФА от содержания палладия на катализаторе: носитель 1 – СКН-3, 2 – СКН-4

Далее с использованием закономерностей кинетики модельной реакции (1) было изучено влияние особенности приготовления нанесенных Pd/C-систем на их каталитическую активность.

Зависимость скорости гидрирования ФА от содержания активной фазы в Pd/C-катализаторе приведена на рис. 3, из которого следует, что наблюдается почти линейная зависимость между скоростью гидрирования ФА и содержанием палладия на катализаторе, что соответствует постоянной удельной активности последнего. В области более высоких степеней заполнения поверхности ($\geq 2\%$) активность катализатора практически не изменяется.

Изучено влияние природы углеродного носителя (синтетических и технических АУ) на активность Pd/C-контактов в реакции гидрирования ФА (табл. 2). Сопоставление этих данных показало, что катализаторы, приготовленные на основе синтетических АУ, обладают более высокой активностью по сравнению с образцами, приготовленными на основе технических АУ. При этом из синтетических АУ лучшие показатели были у угля СКН, из технических – у БАУ.

Таблица 2. Влияние углеродного носителя на активность Pd/C-катализаторов в реакции гидрирования ФА (при массе катализатора 0,25 г)

Носитель	Содержание активной фазы, %	Скорость гидрирования ФА	
		мл/мин	мл/(мин · г Pd)
АГ-3	5	0,89	71,2
БАУ	2	1,33	266,7
СКН-3М	5	2,7	88,4
СКНП-2	7	3,5	97,1

Из практики приготовления нанесенных катализаторов известно, что предварительная обработка АУ различными растворителями влияет на свойства и активность получаемых катализаторов. Для этого перед нанесением палладия АУ смачивали водой, этанолом или ацетоном, после чего формировали на них каталитически активную фазу. В табл. 3 представлены данные по активности нанесенных катализаторов в реакции гидрирования ФА.

Таблица 3. Влияние обработки АУ полярными растворителя на скорость гидрирования ФА

Растворитель	Масса катализатора	Содержание активной фазы, %	Скорость гидрирования ФА	
			мл/мин	мл/(мин · г Pd)
Вода	1,0	0,5	0,02	4,0
Этанол	1,0	0,5	0,057	11,4
Ацетон	0,5	1,0	0,65	131,0

Как видно из табл. 3, при обработке исходного АУ водой получают образцы катализатора с низкой активностью. Обработка АУ полярными растворителями

(спирт, ацетон) приводит к увеличению каталитической активности, причем наиболее эффективен ацетон. Причина заключается в придании поверхности АУ гидрофильных свойств при пропитке и смачивании, что обеспечивает лучшее проникновение раствора с солью палладия в мезо- и микропоры угля, при этом получают катализаторы с более высокой дисперсностью частиц палладия на поверхности носителя.

Решающее влияние на активность катализатора оказывает химическое состояние палладия в нанесенных катализаторах гидрирования ФА. Из данных табл. 4 видно, что наибольшую активность проявляют образцы катализаторов, приготовленные на основе АУ СКН в “благоприятных” для восстановительной сорбции палладия условиях. Образцы контактов, приготовленные на основе углей СКС и СКН из сильноокислых растворов, также недостаточно активны в реакции (1); они показывают низкую скорость гидрирования ФА. Судя по энергии связи, палладий на них находится преимущественно в виде поверхностного π -комплекса и лишь небольшая часть – в виде металла.

Таблица 4. Влияние условий приготовления Pd/C-катализаторов на кинетику гидрирования ФА

Носитель	Условия сорбции палладия	Энергия связи Pd 3d (5/2) в образце Кт, эВ	Содержание активной фазы, %	Размер частиц Pd, нм	Скорость гидрирования ФА, мл/мин
СКН ₀	0,1 н HCl	338,4	2	–	0
СНК		337,5–337,9			
СКС	2 н HCl	слабая полоса при 335,8	2	–	0,2
СКН-3М	0,1 н HCl	335,7 и 337,0	1	2,7	4,5
СКНП-2	0,05 н HCl	335,7 и 337,0	1	3,5	1,3

Образцы катализаторов, приготовленные на основе ОУ СКН₀, не активны в реакции гидрирования, так как не содержат металлического палладия. Данные РФЭС свидетельствуют, что на ОУ палладий находится в виде аниона $[PdCl_4]^{2-}$ или в форме PdCl₂.

Образцы углей с адсорбированным аммиачным комплексом палладия каталитически не активны в реакции гидрирования ФА. Вместе с тем следует подчеркнуть, что последующая термическая обработка всех неактивных образцов в восстановительной атмосфере приводит к появлению заметной каталитической активности.

Заключение

Показано, что восстановительная сорбция является простым и удобным методом приготовления нанесенных на АУ катализаторов гидрирования из благородных металлов, в частности палладия.

Отличительной чертой метода ВС являются его электрохимическая природа и возможность формиро-

вания металлической фазы катализаторов непосредственно в процессе сорбции ионов палладия из раствора при обычной температуре.

Показано преимущество использования синтетических АУ сферической грануляции как эффективных носителей для приготовления палладий-углеродных катализаторов по сравнению с техническими углями, обусловленное высокой восстановительной способностью, развитой пористой структурой, химической стойкостью и прочностными характеристиками синтетических углей.

Химическое состояние палладия в нанесенных катализаторах оказывает решающее влияние на их активность в реакциях жидкофазного гидрирования, причем для гидрирования ФА каталитически активной фазой является металлический палладий.

На активность получаемых методом восстановительной сорбции катализаторов существенно влияет предварительная обработка поверхности носителей полярными органическими растворителями, повышающими гидрофильные свойства АУ и обеспечивающими распределение металла на большую долю поверхности мезо- и микропор.

Поскольку уже при содержании металлического палладия ($\approx 1\%$ массы) достигается предельная активность Pd/C-контактов, это позволяет определить ниж-

нюю границу количества вводимого в носитель металла и таким образом минимизировать его расход.

Литература

1. Стайлз Э.Б., *Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика*, Москва, Химия, 1991.
2. Симонов П.А., Семиколенов В.А., Лихолобов В.А. и др., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1988, (12), 2719.
3. Симонов П.А. и др. *Там же*.
4. Семиколенов В.А., *Успехи химии*, 1992, **61** (2), 320–331.
5. Николаев В.Г., Стрелко В.В., *Гемосорбция на активированных углях*, Киев, Наук. думка, 1979.
6. Андерсон Дж., *Структура металлических катализаторов*, Москва, Мир, 1978.
7. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Томашевская А.Н. и др., *Укр. хим. журн.*, 1995, **61** (6), 307–309.
8. Reznik G., Tarasenko Yu., Bagreev A., Yevtushenko N., *Proc. Carbon-92*, 1992.
9. Tarasenko Yu., Bagreev A., Lysenko A., Strelko V., *Proc. Carbon-94, Granada*, 1984.

Поступила в редакцию 4 декабря 2001 г.

Синтез та дослідження нанесених на синтетичне активоване вугілля паладієвих катализаторів гідрювання

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

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03680 Київ 164, вул. Генерала Наумова, 13; E-mail: ISPE @ ispe.kiev.ua*

Газоволюмометричним методом досліджена каталітична активність нанесених на активні вуглецеві сорбенти паладієвих катализаторів у модельній реакції гідрювання фенолацетилену. Встановлено, що найбільш високу каталітичну активність мають Pd/C-композиції, які містять металічну фазу відновленого паладію. Максимальна активність вказаних катализаторів досягається при вмісті металічного паладію $\approx 1\%$ маси зразку.

Synthesis and studying of Palladium Supported Catalysts on synthetic Active Carbon for reactions of hydrogenation

Y.A. Tarasenko, I.P. Gerasimuk, V.F. Lapko, A.A. Lysenko

*Institute of Sorption and Problem Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine,
13, Gen. Naumov Str., Kiev, 03680, Ukraine, E-mail: ISPE @ ispe.kiev.ua*

Catalytic activity of Palladium Supported Catalysts on Active Carbons in model reaction of phenylacetylene hydrogenation has been investigated by gas-volumetric method. Pd/C-compositions containing metal phase of reduced Palladium have been shown to have the highest catalytic activity. The highest catalytic activity of the above mentioned catalysts has been achieved at metal Palladium content of about 1% of sample mass.