

УДК 2212

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

© 2015 г. Ф. Н. Путилин¹, А. Н. Шатохин¹, Ф. Ф. Гулиев¹, И. А. Аксенов¹, С. В. Кардашев¹, А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: kar@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 21.11.2014 г.

Методом лазерной абляции в электрических полях получены палладиевые катализаторы при разных потенциалах диафрагмы. Катализаторы охарактеризованы методами РФЭС, ПЭМ и испытаны в гидрировании изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4. Показана высокая каталитическая активность (для изопрена TOFs = 397 с⁻¹, для 2,5-диметилгексадиена-2,4 TOFs = 158 с⁻¹).

Ключевые слова: лазерная абляция в электрических полях, гетерогенный катализ, корочковые катализаторы, ультрамалое содержание активного компонента, палладий.

DOI: 10.7868/S0028242115030107

Легкие олефины, являющиеся важным промежуточным звеном в получении различных полимеров и прочих химических продуктов, в основном получают за счет пиролиза или каталитического крекинга различного сырья. В качестве побочных продуктов в ходе получения олефинов образуются диеновые углеводороды, способствующие дальнейшему отравлению катализаторов полимеризации или ведущие к ухудшению качества получаемых полимеров. Так, согласно ГОСТу 25043-87 в высшем сорте пропилена, поступающего на дальнейшую полимеризацию, объемная доля диеновых углеводородов (пропадиена и бутадиена) не должна превышать 0.001 мас. %. Поэтому важным процессом очистки является селективное гидрирование, которое позволяет увеличить выход олефинов, в связи с чем актуальным становится создание высокоэффективных катализаторов гидрирования диеновых углеводородов.

Один из новейших методов синтеза высокоэффективных катализаторов — метод лазерной абляции [1], позволяющий напрямую наносить каталитически активный металл на поверхность выбранного носителя. Суть лазерной абляции заключается в облучении твердых материалов лазерными импульсами высокой энергии, приводящей к удалению вещества с поверхности материала. Получаемые в ходе синтеза различные частицы (кластеры, капли или твердые фрагменты) в дальнейшем осаждаются из полученной плазмы

на твердый носитель. Метод лазерной абляции имеет важные преимущества по сравнению с традиционными методами в высокой степени чистоты, точном контроле концентрации осажденных частиц и более широком диапазоне исходных веществ, поскольку материалы мишеней для лазерной абляции могут как изменяться, так и комбинироваться.

Принято считать, что главными параметрами процесса, влияющими на размеры и состав синтезированных наночастиц, являются: свойства лазерного излучения (интенсивность, длительность и скважность импульсов, длина волны), свойства подвергнутых абляции материалов (коэффициент поглощения, температура плавления и испарения, химические свойства) и свойства окружающей среды (вакуум, газовая атмосфера, жидкость). Разрабатываемый новый метод импульсной лазерной абляции-осаждения с управлением зарядовым составом и структурой лазерной плазмы в неоднородных электрических, магнитных и электромагнитных полях без изменения параметров лазерного излучения на мишенях [2], позволяет наносить сверхмалые количества металла на подложки различной структуры, состава и морфологии, в том числе — порошковые и наноматериалы, создавать полиметаллические катализаторы, контролировать размеры, форму, кристалличность и поверхностную концентрацию

осаждаемых частиц, существенно увеличивать площадь однородного осаждения.

Цель настоящей работы – синтез ряда катализаторов с помощью метода лазерной абляции в электрических полях при разных потенциалах управляющих диафрагмы, а также испытание полученных катализаторов в гидрировании изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя в работе использовали углеродную ткань производства ОАО “Светлогорск-Химволокно” (Республика Беларусь), содержание углерода в которой составляет 99.5%. Предварительно поверхность ткани очищали от адсорбированных примесей: ткань нагревали с ацетоном в течение 2 ч в автоклаве при 150°C, затем при той же температуре в смеси ацетона и этанола (2 ч), далее – в муфельной печи при 350°C в течение 3 ч. После обработки ткань тестировалась в модельном эксперименте (гидрировании изопрена), показавшем, что ткань не проявляет каталитической активности в гидрировании.

Удельную площадь поверхности углеродной ткани измеряли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1,02 t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 300°C в течение 12 ч до давления 3×10^{-3} атм. Изотерму адсорбции–десорбции азота снимали при температуре 77 К. Характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность была рассчитана по модели ВЕТ (Брунауэр–Эммет–Тэллер) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Общий объем пор и распределение пор по радиусам рассчитан по модели ВЖН (Баррет–Джойнер–Халенда) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Осаждение палладия на углеродные материалы без предварительного вакуумного отжига проводили на установке, описанной в работе [1]. В качестве источника лазерного излучения использовали импульсный эксимерный KrF-лазер CL7000 производства Центра Физического Приборостроения (г. Троицк): длина волны лазерного излучения 248 нм, длительность импульса 20 нс. Выбранные в данных экспериментах энергетические и временные параметры излучения: энергия импульса 50 мДж, частота 10 Гц, количество импульсов 8000. Площадь нанесения составила ~36 см². Катализаторы синтезировали при потенциалах диафрагм –49, 0, +49 В и при радиочастотном возбуждении лазерной плазмы генератором высокочастотных сигналов: $f \approx 8$ МГц, $U_{\text{вых}} \approx 7$ В.

Катализаторы испытывали в гидрировании изопрена (Sigma-Aldrich, 99%) и 2,5-диметилгексадиена-2,4 (Sigma-Aldrich, 99.8%). Каталитиче-

ские эксперименты проводили в термостатированных автоклавах при перемешивании под давлением водорода 0.30 Мпа. В стальной автоклав помещали стеклянный вкладыш для изоляции стальной поверхности от реакционной среды вместе с 1 мл субстрата, 30 мг катализатора и якорем магнитной мешалки. В качестве растворителя использовали бензол. Реакцию проводили при 80°C, постоянную температуру в реакторе поддерживали с помощью термостата “УТУ-2/77” с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Продукты реакции анализировали на хроматографе “Chrompack CP 9001” с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой длиной 30 м, внутренним диаметром 0.2 мм с неподвижной фазой SE-30. Условия проведения анализа продуктов гидрирования изопрена: объемная скорость потока газа-носителя 30 мл/мин, температура инжектора 150°C, температура детектора 250°C, начальная температура колонки 35°C, постоянная в течение 5 мин, скорость нагрева колонки: 0°C/мин, конечная температура колонки 35°C, постоянная в течение 1 мин.

Продукты гидрирования 2,5-диметилгексадиена-2,4 анализировали при следующих условиях: объемная скорость потока газа-носителя 30 мл/мин, температура инжектора 250°C, температура детектора 250°C, начальная температура колонки 60°C, постоянная в течение 5 мин, скорость нагрева колонки 10°C/мин, конечная температура колонки 220°C, постоянная в течение 1 мин.

Микрофотографии образов, а также картины дифракции были получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO912 AB OMEGA. Микрофотографии высокого разрешения – на микроскопе JEM-2100F (Jeol, Япония). Распределение частиц по размерам, а также средний размер частиц были получены анализом 100–200 частиц с помощью программы ImageJ. Межплоскостные расстояния частиц на поверхности носителя были получены быстрым преобразованием Фурье с помощью программы ImageJ.

Количественное определение палладия в образцах было выполнено на приборе IRIS Interpid II XPL (Thermo Electron Corp., USA) с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с радиальным и аксиальным наблюдением при длинах волн 310 и 95.5 нм.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводились на РФЭ-спектрометре Kratos Axis Ultra DLD.

Активности (ТОФ, частота оборотов реакции) катализаторов, которые использовались при селективном гидрировании 2,5-диметилгексадиена-2,4 и изопрена, были рассчитаны как моль

Таблица 1. Сводная таблица синтезированных катализаторов

Катализатор	Pd, % на 1 г ткани	Размер частиц	Потенциал диафрагмы, В
1	0.032	2.2 ± 0.2	–49
2	0.027	2.7 ± 1.2	0
3	0.017	3.1 ± 0.7	+49
4	0.014	2.8 ± 0.8	Радиочастотное возбуждение

Таблица 2. Межплоскостные расстояния, полученные обработкой микрофотографий синтезированных катализаторов быстрым преобразованием Фурье с помощью программы ImageJ

Катализатор	d , Å	d [4], Å	hkl	Решетка
1	2.22	2.24	111	Pd
	1.35	1.33	00-4	PdO
2	2.58	2.57	210	Pd(0.5)Pd ₃ O ₄
	1.61	1.64	112	PdO
3	2.51	2.57	210	Pd(0.5)Pd ₃ O ₄
	1.27	1.28	420	Pd(0.5)Pd ₃ O ₄
4	2.25	2.24	111	Pd
	1.95	1.94	002	Pd
	1.10	1.12	222	Pd

прореагировавшего субстрата на моль палладия в единицу времени:

$$\text{TOF} = \frac{\text{Conv.} \times v_{(\text{Substrate})}}{V_{(\text{Catalyst})} \times t}$$

С целью сравнения полученных результатов с литературными данными были также дополнительно учтены дисперсности D_M наночастиц палладия. При расчетах частицы, лежащие на поверхности, считались сферическими согласно [3].

$$\text{TOFs} = \frac{\text{Conv.} \times v_{(\text{Substrate})}}{V_{(\text{Catalyst})} \times t} \frac{1}{D_M}$$

Дисперсности, определяющие отношение поверхностных частиц к объемным, были вычислены по формуле $D_M = 0.885/d$ [3], где d – средний диаметр частиц, выраженный в нанометрах, а 0.885 – приведенный для палладия коэффициент, соответствующий отношению атомарного объема фазы металла v_M к средней эффективной площади атома a_M на поверхности частицы, которое можно вычислить по формуле:

$$\frac{v_M}{a_M} = \frac{A_r}{N_A \rho a_M},$$

где A_r – относительная атомная масса металла, N_A – число Авогадро, ρ – плотность металла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами лазерной абляции палладия с изменяемой в электрических полях структурой и зарядовым составом плазмы были синтезированы 4 катализатора (табл. 1). Проведены ПЭМ и РФЭС исследования их кристаллической структуры и химического (валентного) состояния. Катализаторы характеризуются узким распределением частиц металла по размерам на поверхности носителя (рис. 1, табл. 1), при этом средний размер частиц увеличивается при смещении потенциала диафрагмы в сторону положительного напряжения. Последнее согласуется с данными, полученными нами ранее [1]. Полученные данные демонстрируют узкое распределение частиц по размерам.

Межплоскостные расстояния для частиц синтезированных катализаторов были оценены из данных, полученных обработкой отдельных частиц с использованием быстрого преобразования Фурье (FFT) (рис. 2). Межплоскостные расстояния приведены в табл. 2.

Анализ картин электронной дифракции, полученных после исследования образцов с применением просвечивающего микроскопа высокого разрешения, показывает, что для катализатора 1 полученные рефлексы соответствуют межплоскостным расстояниям 2.247 Å (Pd(111)) и 1.513 Å (PdO(–10–3)). Для катализатора 2 1.627 Å (PdO(222)) и 1.155 Å (PdO(422)). Для катализатора 3 – 1.476 Å (PdO(020)), 1.299 Å (PdO(022)). Для ка-

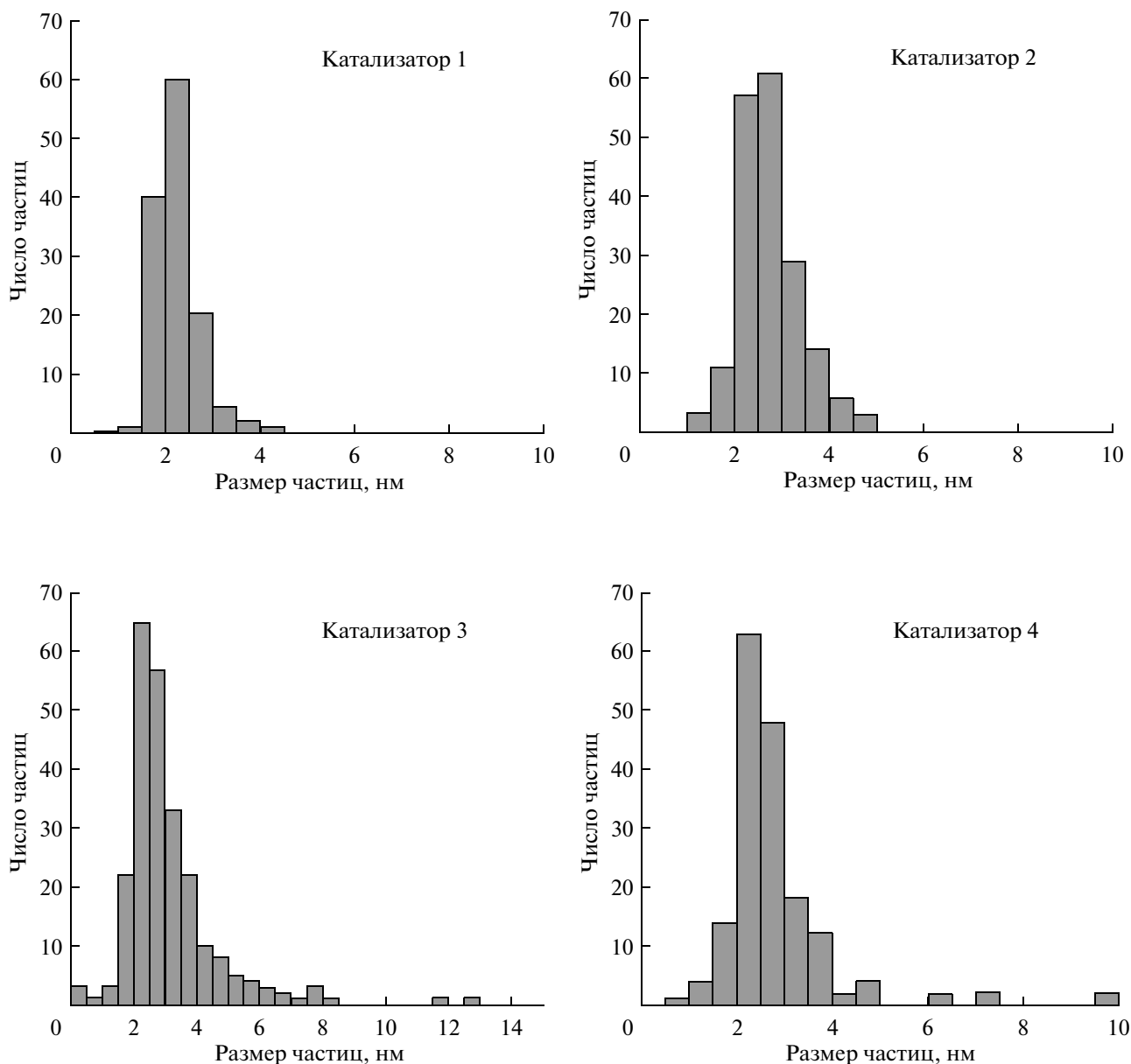


Рис. 1. Распределение по размерам частиц палладия на поверхности синтезированных катализаторов.

катализатора 4 2.076 Å (PdO(-110)), 1.958 Å (Pd(002)) [4, 5].

По данным FFT (табл. 2) и данным межплоскостных расстояний, полученных после исследования образцов ПЭМ высокого разрешения, следует, что образцы синтезированных катализаторов содержат как фазу металлического палладия, так и оксид палладия(II).

Анализ РФЭС позволяет оценить относительное содержание металлического Pd и PdO. В РФЭ-спектре катализатора 1 ярко выражены два химических состояния палладия (рис. 3). Дублет с энергией связи компоненты Pd3d5/2-электронов, равной 335.8 эВ, может быть отнесен к ме-

таллическому палладию, а компонента с энергией связи равной 337.2 соответствует оксиду палладия PdO. Оба этих значения на 0.4 эВ больше значений приведенных для этих веществ в работе [6], что может быть связано с особенностью взаимодействия палладия с углеродной подложкой. При этом содержание металлического Pd примерно в 1.5 раза больше, чем PdO. Наличие оксидных состояний палладия на углеродных волокнах связано с адсорбированным на их поверхности кислородом, не удаляемым без предварительного вакуумного отжига, что приводит к окислению металла при лазерном осаждении.

Согласно данным РФЭС, для синтезированных

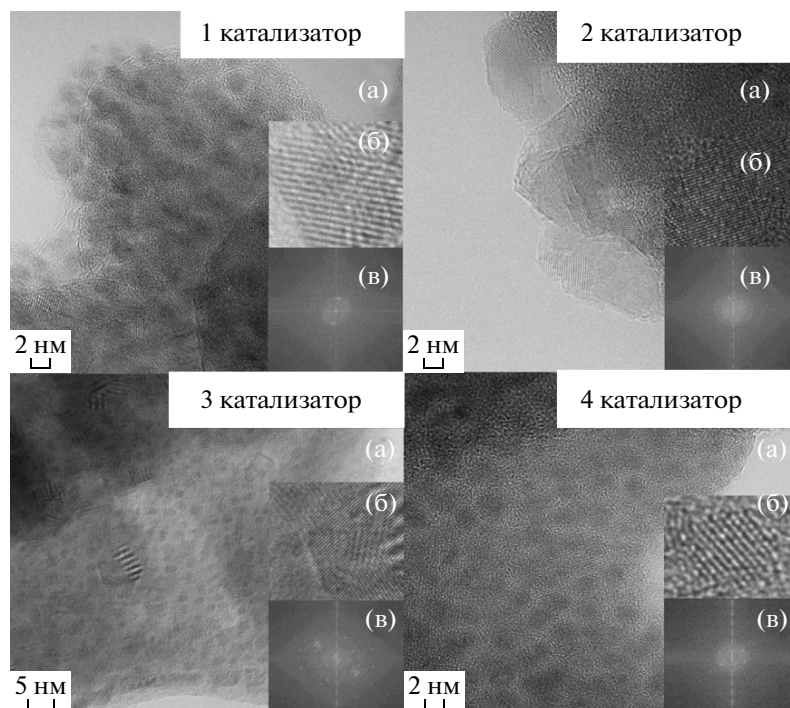


Рис. 2. Микрофотографии синтезированных катализаторов, выбранные частицы и картины, полученной быстрым преобразованием Фурье (FFT) с выбранных частиц: (а) микрофотография, (б) выбранная частица, (в) FFT-изображение с выбранной частицы.

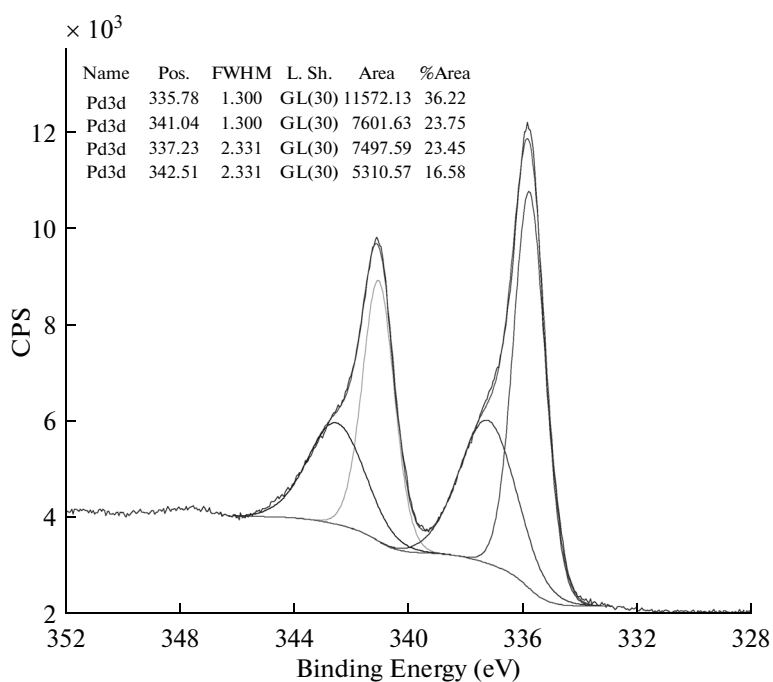


Рис. 3. РФЭС-спектр Pd3d-электронов катализатора 1 и результаты деконволюции: пик I соответствует энергии связи 335.78 эВ, II – 337.23 эВ, III – 341.04 эВ, IV– 342.51 эВ.

катализаторов содержание Pd(0) (табл. 3) уменьшается с изменением потенциала диафрагмы от –49 до +49 В (катализаторы 1–3).

Синтезированные катализаторы были испытаны в гидрировании диенов (см. схему реакции, а и б). Основные продукты гидрирования изопре-

Таблица 3. Отношение Pd(0) к Pd(II) и концентрация палладия, углерода и кислорода на поверхности синтезированных катализаторов

Катализатор	Доля Pd(0), %	Доля Pd(II), %	Концентрация элементов на поверхности, ат. %		
			C	O	Pd
1	60.7	39.3	82.0	13.0	5.0
2	57.9	42.1	80.9	12.8	6.3
3	46.9	53.1	79.6	16.0	4.4
4	48.8	51.2	80.2	14.5	5.3

Таблица 4. Результаты TOF и TON для полученных катализаторов в гидрировании изопрена

Объект		Гидрирование изопрена				Гидрирование 2,5-диметилгексадиена-2,4				Условия
катализатор	размер частиц, нм	TON	TOF, сек ⁻¹	TOF _s , сек ⁻¹	селективность по олефинам, %	TON	TOF, с ⁻¹	TOF _s , с ⁻¹	селективность по олефинам, %	потенциал диафрагмы, В
1	2.2	122270	68	170	89	93188	26	65	78	-49
2	2.7	126517	70	221	93	79642	22	69	99	-3
3	3.1	105758	59	206	96	62733	17	61	99	+49
4	2.8	226018	126	397	91	179850	50	158	97	Радиочастотное возбуждение

на: алкены (3-диметилбутен-1, 2-метилбутен-1 и 2-метил-бутен-2), а также до 20% 2-метилбутана; гидрирование проходит с селективностью 93–

98% при конверсиях, близких количественным, которые достигаются за 30–60 мин после начала проведения реакции:

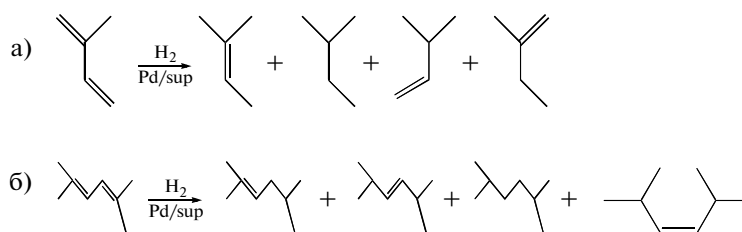


Схема реакции гидрирования диенов: а) гидрирование изопрена; б) гидрирование 2,5-диметилгексадиена-2,4.

Согласно полученным данным по гидрированию изопрена (табл. 4), TOFs максимален для катализатора 4 с размерами частиц 2.8 нм. При этом разница между катализаторами 3 и 4 не может быть объяснена различным содержанием Pd(II) согласно данным РФЭС (табл. 3), поскольку уже в течение 15 мин в условиях реакции оксид палладия восстанавливается до Pd(0). Снижение активности для катализаторов с уменьшением размера частиц Pd может быть связано с размерным эффектом, причинами которого может быть ряд эффектов, например геометрический [7, 8] или электронный [9].

Уменьшение селективности для катализатора 4 по сравнению с катализаторами 2 и 3 может быть объяснено более высокой каталитической активностью катализатора 4.

Основные продукты гидрирования 2,5-диметилгексадиена-2,4, как и в случае изопрена, — алкены: 2,5-диметилгексен-1, *цис*-2,5-диметилгексен-3, *транс*-2,5-диметилгексен-3. Наибольшую каталитическую активность, как и в случае гидрирования изопрена, продемонстрировал катализатор 4 (TOF = 50 с⁻¹).

Катализаторы демонстрируют схожую зависимость каталитической активности от размеров

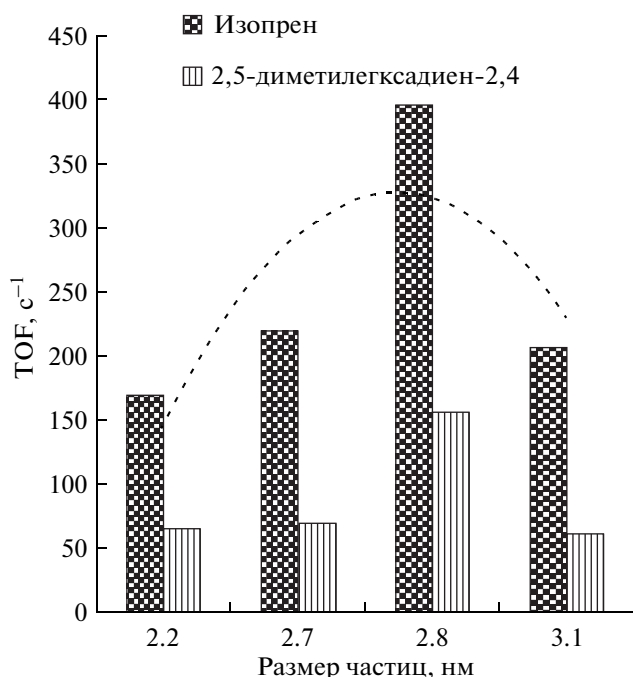


Рис. 4. Сравнение TOFs при гидрировании изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4 на полученных катализаторах с разными размерами частиц.

частиц при гидрировании изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4 (рис. 4). Во всех случаях наиболее активным также был катализатор 4 (табл. 4) с размером частиц 2.8 нм. (Для изопрена: TOFs = 397 с⁻¹, за 60 мин конверсия составляет 98.8% при селективности 94% по олефинам; для 2,5-диметилгексадиена-2,4: TOFs = 158 с⁻¹, на 60 мин конверсия составляет 100% при селективности 97% по олефинам).

Катализатор 4 содержит наименьшее количество металла (0.014% Pd на 1 г). Исходя из наибольшей каталитической активности катализатора 4, можно предположить, что палладий на поверхности данного катализатора наиболее доступен для субстрата. Наибольшая каталитическая активность катализатора 4 может быть объяснена тем, что большинство частиц палладия расположены отдельно друг от друга, при этом образование агрегатов частиц наблюдается в наименьшей степени. Для катализаторов 1–3 степень агрегации частиц за счет послойного наложения оказывается существенно меньше, что делает их менее активными в процессе гидрирования.

Таким образом, методом лазерной абляции-осаждения палладия был синтезирован ряд нанесенных на углеродную подложку Pd-катализаторов с ультрамалым содержанием металла (0.014–0.032 мас. %). Методами ПЭМ, РФЭС и АЭС

показано, что с изменением потенциала диафрагмы от –49 В до +49 В уменьшается количество нанесенного металла и растет средний размер частиц. На поверхности носителя находятся как металлический палладий, так и палладий(II). Содержание Pd(0) уменьшается при изменении потенциала диафрагмы от –49 В до +49 В. Согласно полученным данным, применение радиочастотного возбуждения лазерной плазмы позволяет наносить наименьшее количество активного вещества, причем частицы на поверхности в ходе синтеза не агрегируют и более доступны для субстрата в ходе гидрирования. Методом РФЭС установлено, что основная часть Pd находится в приповерхностном слое носителя.

Данные, полученные в ходе гидрирования изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4, демонстрируют высокую каталитическую активность системы (для изопрена TON до 226000, TOFs до 397 с⁻¹, для 2,5-диметилгексадиена-2,4 TON до 180000, TOFs до 158 с⁻¹) при селективности более 90–98%. Установлено, что максимальной активностью в гидрировании тестируемых диенов обладает катализатор со средним размером частиц 2.8 нм, полученный при радиочастотном возбуждении лазерной плазмы, что может быть связано с более равномерным распределением каталитически активных частиц металла по поверхности катализатора и большим количеством доступных активных центров палладия по сравнению с катализаторами, полученными при других потенциалах диафрагмы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karakhanov E.A., Aksenov I.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Putilin F.N., Shatokhin A.N., Savilov S.V. // Appl. Catal. A. 2013. V. 464–465. P. 253.
2. Шатохин А.Н., Ем Г.Э., Путилин Ф.Н. Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12): Труды международной научно-технической конференции. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. С. 586.
3. Mastalir A., Kiraly Z., Berger F. // Appl. Catal. A. 2004. V. 269. P. 161.
4. The International Centre for Diffraction Data (ICDD – JCPDS) PDF2.
5. Zuo J.M., Mabon J.C. // Web-based Electron Microscopy Application Software: Web-EMAPS, Microsc Microanal 10 (Suppl 2), 2004; URL: <http://emaps.mrl.uiuc.edu/>
6. Brun M., Berthet A., Bertolini J.C. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1999. V. 104. P. 55.
7. Borodziński A. // Catal. Lett. 2001. V. 71. P. 169.
8. Semagina N., Renken A., Kiwi-Minsker L. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 13933.
9. Ryndin Y.A. et al. // Appl. Catal. 1989. V. 54. P. 277.