

УДК 542.97:544.473-039.63:544.478.02

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗОВ И АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

© 2016 г. П. А. Калмыков, М. В. Ключев

Ивановский государственный университет, г. Иваново

E-mail: k_p.a@mail.ru, klyuev@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.12.2014 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС), а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучены палладийсодержащие катализаторы гидрирования на основе наноалмазов и активированного угля с содержанием металла 1 мас. %. Показано, что природа носителя влияет на энергию связи электронов палладия и устойчивость образующихся при закреплении металлоцентров. Полученные катализаторы активны в модельных реакциях гидрирования нитробензола и циклогексена в мягких условиях ($T = 318 \text{ K}$, $P_{\text{H}_2} = 0.1 \text{ МПа}$, растворитель – этанол), причем катализатор на основе наноалмазов существенно активнее и эффективнее, чем аналог на основе активированного угля.

Ключевые слова: наноалмазы, активированный уголь, катализаторы, гидрирование, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.7868/S002824211506009X

Палладийсодержащие катализаторы применяются во многих процессах современной нефтехимии и нефтепереработки. В промышленности наиболее распространенными носителями для палладиевых катализаторов являются оксид алюминия, алюмосиликаты, пемза и активированные угли [1]. Однако, из-за наличия в указанных носителях пор различного диаметра, часть из которых недоступна молекулам субстрата, палладий может быть не полностью задействован в каталитическом процессе. За последние 20 лет было открыто большое количество аллотропных форм углерода (фуллерены, нанотрубки, нановолокна, наноалмазы (НА), графен и др.), которые, как и активированный уголь могут содержать подходящие для закрепления металла функциональные группы и, таким образом, могут использоваться в создании катализаторов [2–4]. По сравнению с активированным углем, они отличаются большей удельной поверхностью, не имеют пор, проявляют химическую и термическую стойкость. Учитывая вышесказанное и коммерческую доступность НА, изучение катализаторов на их основе является актуальной задачей.

В данной работе проведено изучение состава и каталитических свойств двух материалов, содержащих по 1 мас. % палладия: на основе НА (1 мас. % Pd/НА) и активированного угля (1 мас. % Pd/С). Выбор катализаторов обусловлен тем, что оба носителя имеют углеродную природу, Pd/С широко используется в гидрировании, содержание метал-

ла 1 мас. % необходимо для уменьшения погрешности при проведении инструментальных исследований. Катализаторы были приготовлены по одинаковой методике и отличались только природой носителя. Их каталитические свойства были исследованы в модельных реакциях гидрирования нитробензола и циклогексена, проведенных в идентичных мягких условиях: растворитель – этанол, $T = 45^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$. Выбор субстратов, часто используемых в качестве модельных, обусловлен разной природой восстанавливаемых групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов. В работе использовались детонационные НА с удельной поверхностью $307\text{--}314 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ (средний размер кристаллического алмазного ядра частиц НА около 4 нм) и суммарным содержанием неуглеродных примесей не более 0.2 мас. %. Перед нанесением палладия суспензию 0.38–0.42 г наноалмазов в 100 мл воды предварительно обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин при 1/2 максимальной мощности ультразвукового гомогенизатора марки HD 3200 фирмы Bandelin electronic при 40–50°C. Затем к суспензии наноалмазов при перемешивании прилили смесь 100 мл раствора соли PdCl_2 в 1н соляной кислоте, приготовленного из расчета содержания палладия 1% от массы наноалмазов (0.004 г, 0.038 ммоль), и 5% раствора формиата лития в мольном соотношении 1 : 10, нагретых до 55°C.

Синтез проводили при 55 °С, через 20–30 мин выпал черный осадок. В конце синтеза реакцию массу нагревали до 70 °С и оставляли отстаиваться на сутки, затем проводили декантацию дистиллированной водой 3–4 раза с интервалом в сутки. Катализатор оставляли сушиться на воздухе при комнатной температуре. Затем образец 1 мас. % Pd/НА перемешивали с активированным углем марки М200 в соотношении 180 мг : 820 мг (общий вес 1 г) до создания однородной массы. Эта операция проведена для уменьшения ошибки при взвешивании. Катализатор 1 мас. % Pd/С получен аналогичным способом на основе активированного угля марки М200.

Методы исследования. Анализ катализатора методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведен на приборе Kratos Axis Ultra DLD, энергия пропускания – 160 эВ (обзорный), 40 эВ (отдельные линии). Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода AlK α ($E = 1486.6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Вакуум в рабочей камере составлял 6.7×10^{-10} кПа. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии азота N1s с энергией связи ($E_{св}$) 400.0 эВ. Ошибка определения $E_{св} \pm 0.1$ эВ. Анализ образцов методом сканирующей электронной микроскопии выполнен на микроскопе Versa 3D HiVac (производства фирмы “FEI”, США), оснащенном системой двулучевой электронно-ионной микроскопии с катодом полевой эмиссии Шоттки и галлиевым жидкометаллическим ионным источником, энергодисперсионным анализатором EDS (EDAX, ЭРС), детектором вторичных электронов (STEM), а также уникальным DBS детектором и модулем торможения пучка электронов. Вакуум в рабочей камере составлял 8.0×10^{-10} кПа. Ускоряющее напряжение 10 кВ, плотность тока 0.17 нА – 0.26 нА, рабочее расстояние 9.8–10.2 мм, увеличение 25000–35000 раз. Ошибка при проведении количественного анализа состава поверхности составляет от 3 до 10% в зависимости от природы элемента и его концентрации.

Методика гидрирования. Модельные реакции гидрирования нитробензола и циклогексена (схема) проводили следующим образом: в стеклянный реактор, снабженный рубашкой для термостатирования и магнитной мешалкой, под слой растворителя (10 мл этанола) помещали 30 мг катализатора и 10 мг NaBH $_4$, проводили активацию в течение 10 мин, затем в токе водорода вносили 1 ммоль субстрата и вели гидрирование при $T = 45$ °С, $P_{H_2} = 0.1$ МПа.

Наблюдаемую скорость реакции измеряли волюмометрическим методом по поглощению водорода. Известно, что истинную каталитическую активность гетерогенных катализаторов необхо-

димо относить к числу активных центров катализатора, которое оценить сложно. В идентичных условиях проведения реакции для сопоставления каталитической активности изучаемых объектов можно использовать число оборотов реакции (TON, мин $^{-1}$), которое показывает, сколько молей субстрата превращается на 1 моль Pd в минуту [5]. В исследуемых условиях изученные реакции имеют нулевой порядок по субстрату и первый по катализатору и водороду [6]. Для подтверждения протекания процессов в кинетической области использовали критерий Тиле (Φ) [7]: $\Phi = R \sqrt{\frac{W}{CD}}$,

где R – средний диаметр частиц катализатора, см, W – скорость реакции, моль/(л с), на линейном участке кинетической кривой до достижения 10% конверсии от теоретически рассчитанного для каждого субстрата, C – концентрация субстрата, моль/л, D – коэффициент диффузии, 10^{-5} см 2 /с. Критерий Тиле в проведенных экспериментах оказался существенно меньше 1 ($\Phi = 0.1–1.3 \times 10^{-5}$), что, безусловно, свидетельствует о протекании реакции в кинетической области.

Продукты анализировали на серийном хроматографе модели 3700 с ПИД. Хроматографическая стеклянная колонка диаметром 3 мм и длиной 2000 мм, заполненная лукопремом G-1000 (5%) на хроматоне N-AW-DMCS. Газ-носитель – азот. Температура испарителя 80–230 °С, колонки 40–180 °С (в зависимости от анализируемого вещества), расход газаносителя – 1.6 ± 0.02 л/ч, объем вводимой пробы – 0.5–1 мкл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом СЭМ была определена структура использованных носителей: активированного угля марки М200 (рис. 1а) и НА (рис. 1б).

На рис. 1б видно, что структура НА представляет собой фрактальную систему с различным размером отдельных зерен, тогда как структура активированного угля (рис. 1а) состоит из отдельных чешуек графита различных форм и размеров. Методом ЭРС анализа проведено качественное и количественное изучение поверхности носителей (табл. 1). Оба носителя имеют углеродную структуру с наличием на поверхности кислородсодержащих групп различной природы. Соотношение С : О в обоих образцах примерно одинаковое 1 : 0.19. В образце активированного угля наблюдается примесь калия около 0.5 мас. % и других химических элементов, наличие которых обусловлено природой источника активированного угля (уголь марки М200 изготавливают из кокосовых отходов: скорлупа кокосовых орехов, древесины). Основной примесью в НА является железо, поскольку они синтезируются в стальной камере

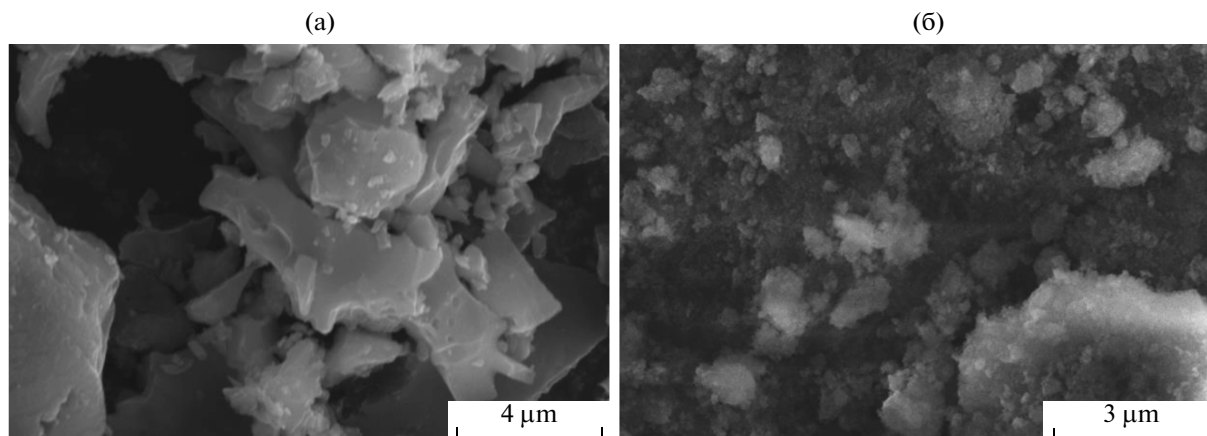


Рис. 1. СЭМ-изображение активированного угля марки М200 (а) и НА (б)

подрывом смеси тротила и гексогена с отрицательным кислородным балансом [8].

Методами РФЭС и ЭРС анализа подтверждено количественное закрепление Pd на носителях. Элементный состав катализаторов по данным ЭРС и РФЭС представлен в табл. 2.

Приготовленные катализаторы исследованы методом РФЭС как до (Pd/НА-1 (образец без добавления активированного угля) и Pd/С-1 соответственно), так и после гидрирования нитробензола (Pd/НА-2 (с добавлением активированного угля) и Pd/С-2 соответственно). Обработка спектров проведена по стандартным процедурам с использованием программного пакета CasaXPS [9]. В обзорном спектре катализатора 1 мас. % Pd/НА наблюдаются линии углерода, кислорода, азота и очень слабые линии Pd и хлора.

Поскольку перед гидрированием катализатор активировали боргидридом натрия, в спектре образца Pd/НА-2, кроме элементов, указанных выше, также зарегистрированы линии натрия и бора. С 1s-спектр для исходного образца (Pd/НА-1, рис. 2) является типичным для НА. Для образца Pd/НА-2 в С 1s-спектре появляется дополнительное состояние, отвечающее sp^2 -гибридизованному углероду (Pd/НА-2, рис. 2) и обусловленное “разбавлением” образца углем. “Разбавление” приводит и к умень-

шению интенсивности спектра Pd (рис. 3). Примечательно, что по данным элементного анализа содержание Pd в катализаторе до и после гидрирования в пределах ошибки метода практически не изменилось.

Содержание Pd в исследованных образцах (рис. 3) очень низкое, практически на пределе чувствительности метода. Тем не менее, в них можно выделить два состояния, отвечающих металлическому Pd⁰ с энергией связи 335.0 эВ [10] и хлориду Pd²⁺ с энергией связи 337.6 эВ [11]. Соотношение этих состояний в образце Pd/НА-1 равно 36% и 64%, соответственно. Таким образом, в результате синтеза катализатора только часть Pd под действием формиата лития перешла в нуль-валентное состояние. В образце Pd/НА-2, то есть после обработки боргидридом натрия и после гидрирования содержание Pd⁰ возрастает до 54%, а содержание Pd²⁺ – уменьшается до 46%. Поскольку после гидрирования образец был на воздухе, этот пик можно отнести к оксидной пленке [12] которой покрылись частицы нуль-валентного Pd. В целом, после гидрирования доля Pd⁰ ожидаемо существенно увеличивается.

В обзорном РФЭС спектре катализатора 1 мас. % Pd/С-1 наблюдаются линии углерода, кислорода, палладия и хлора. В образце после гидрирования

Таблица 1. Данные ЭРС анализа носителей катализаторов

Активированный уголь (M200)										
Элемент	С	О	Fe	Al	К	Zr	Na	S	Si	Mg
мас. %	83.57	15.68	–	–	0.42	0.11	0.09	0.07	0.04	0.02
Наноалмазы										
Элемент	С	О	Fe	Al	Si	К	Zr	Na	S	Mg
мас. %	83.86	15.77	0.26	0.05	0.07	–	–	–	–	–

Таблица 2. Данные а) ЭРС анализа катализатора 1 мас. % Pd/C и б) РФЭС анализа катализатора 1 мас. % Pd/HA

а) 1 мас. % Pd/C					
Элемент	C	O	S	Si	Pd
мас. %	85.47	13.31	0.11	0.12	0.91
б) 1 мас. % Pd/HA					
Элемент	C	O	N	Cl	Pd
мас. %	89.12	8.18	1.70	0.40	0.60

нитробензола (Pd/C-2) добавляется линия натрия, видимо, оставшегося после активации катализатора NaBH_4 . Наблюдаемые C 1s-спектры исследованных образцов 1 мас. % Pd/C являются типичными для sp^2 -углерода и представляют собой интенсивную ассиметричную линию, характерную для активированного угля с энергией связи 284.5 эВ [13].

На рис. 4 приведены спектры 3d-электронов Pd для исходного катализатора и катализатора после гидрирования. Видно, что интенсивность пиков палладия уменьшается в ходе гидрирования. Причинами этого могут быть как укрупнение частиц Pd в процессе гидрирования, так и их частичный унос реакционной смесью. Выбор между этими вариантами можно сделать путем сравнения полученных данных с результатами элементного анализа. Действительно, в случае Pd/C содержание палладия в катализаторе после проведения реакции уменьшилось почти в 2 раза. Помимо уменьшения интенсивности в ходе катализа происходит также смещение основных пиков в сторону больших энергий связи. Обычно такое смещение трактуется как частичное окисление металлических частиц ка-

тализатора. В данном случае под частичным окислением можно понимать образование поверхностных комплексов с переносом заряда от Pd к нитробензолу.

При разложении спектра на компоненты (один из примеров разложения показан на рис. 4) всегда возникает компонента с интенсивностью несколько процентов и энергией связи более 338 эВ, которую можно отнести к ионам Pd^{2+} . Однозначно ответить на вопрос о природе этой компоненты пока невозможно. Однако вероятнее всего ее происхождение можно связать либо с оксидом палладия, либо с ионами $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, которые закрепились в местах, недоступных восстановителю. В пользу последнего варианта свидетельствует тот факт, что катализатор как до, так и после реакции содержит хлор.

Сопоставляя результаты анализа катализаторов можно констатировать, что Pd, закрепленный на HA, в процессе реакции с носителем не смывается, тогда, как в случае Pd/C потери металла составили практически 50% от первоначального содержания. Это может быть следствием участия азотсодержащих групп HA (амино- или амидных)

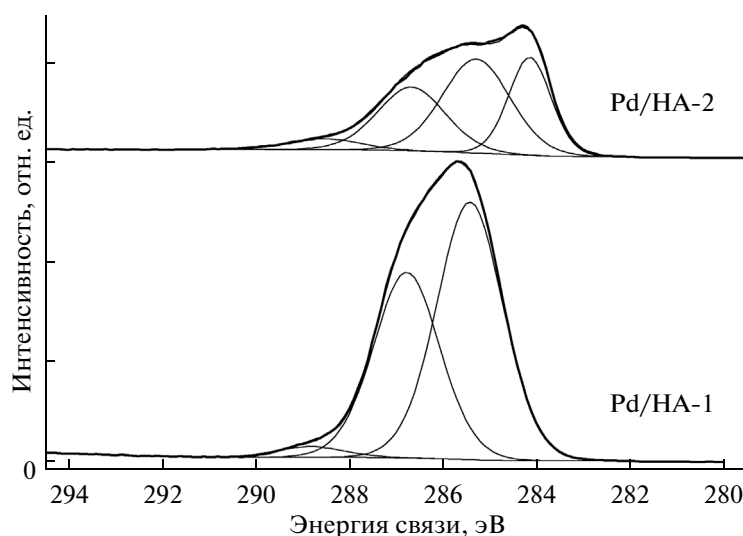


Рис. 2. C 1s-фотоэлектронный спектр для образцов катализатора 1 мас. % Pd/HA до реакции Pd/HA-1 и после гидрирования нитробензола Pd/HA-2 соответственно.

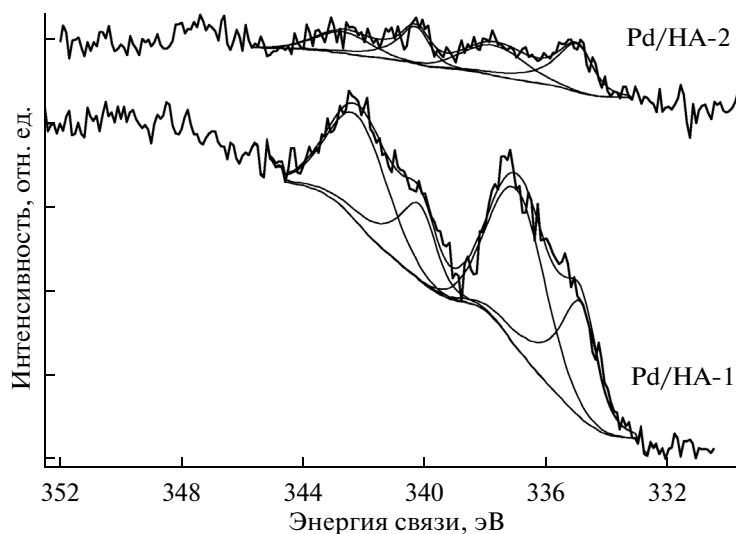


Рис. 3. Pd 3d-фотоэлектронные спектры 1 мас. % Pd/HA до реакции Pd/HA-1 и после гидрирования нитробензола Pd/HA-2 соответственно.

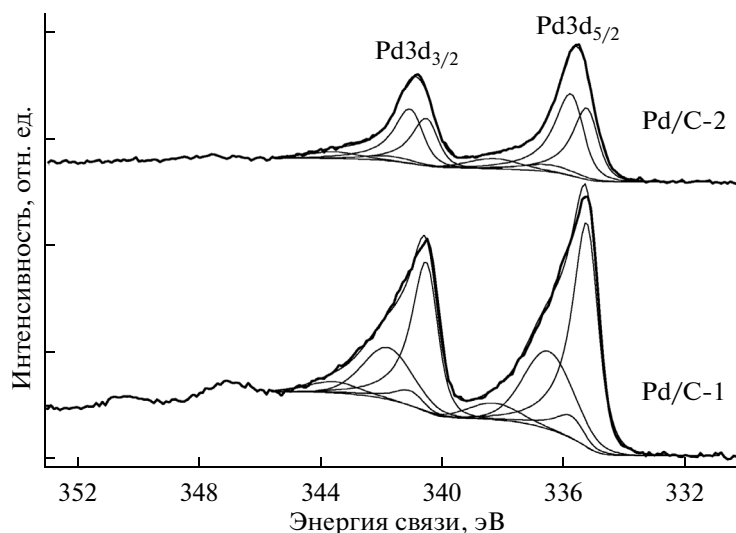


Рис. 4. Pd 3d-фотоэлектронные спектры 1 мас. % Pd/C до реакции Pd/C-1 и после гидрирования нитробензола Pd/C-2 соответственно.

[14] в процессе закрепления Pd. Действительно, в РФЭ спектрах до и после реакции в присутствии Pd/HA фиксируется присутствие азота, тогда как в Pd/C этого нет. В Pd/C часть металла (7–9%) находится в местах недоступных восстановителю и поэтому остается неактивной. После реакции в обоих катализаторах происходит смещение основных пиков как Pd3d_{5/2}, так и Pd3d_{3/2} в сторону больших энергий связи, по-видимому, за счет частичного окисления металлоцентров путем образования поверхностных комплексов с переносом заряда от Pd к нитробензолу. Кроме того, природа носителя оказывает влияние на энергию связи электронов Pd. В случае HA эта величина на Pd3d_{5/2}

уровне составляет 335.0 эВ, тогда как для угля – 335.3 эВ.

Полученные образцы катализаторов, содержащие 1 мас. % Pd, закрепленного на наноалмазах и активированном угле марки M200, были изучены в модельных реакциях гидрирования нитробензола и циклогексена (табл. 3). Согласно данным анализа продуктов реакций, полученным с помощью метода газожидкостной хроматографии, конверсия обоих гидрируемых субстратов составила 100%. В изученных условиях целевые продукты реакций – анилин и циклогексан получены с селективностью 100%.

Таблица 3. Активность 1 мас. % Pd/HA и 1 мас. % Pd/C и константа скорости реакции гидрирования

Субстрат	1 мас. % Pd/HA		1 мас. % Pd/C	
	TON, мин ⁻¹	k, л/(моль с)	TON, мин ⁻¹	k, л/(моль с)
нитробензол	133.0	788.0	43.4	255.9
циклогексен	49.9	294.2	39.1	236.9

Оба катализатора оказались активными в модельных реакциях гидрирования нитробензола и циклогексена, причем Pd/HA был активнее, чем Pd/C. Однако, если при гидрировании нитробензола активность Pd/HA более чем в 3 раза выше, чем у Pd/C, то для циклогексена – лишь на 20%. Это может свидетельствовать, либо о разных механизмах гидрирования этих субстратов, либо о влиянии стерического фактора: доступность внутренней двойной связи в циклогексене ниже, чем нитрогруппы в нитробензоле. По данным РФЭС (рис. 3 и рис. 4) в обоих катализаторах после реакции увеличивается количество нуль-валентного Pd. Можно предположить, что именно нуль-валентный Pd отвечает за процесс гидрирования в изученных условиях.

Авторы статьи выражают благодарность Вершинину Н.Н., Бакаеву В.А. и Ефимову О.Н. (ИПХФ РАН, г. Черноголовка) за помощь в приготовлении образца Pd/HA. Маслакову К.И. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва), Полетаеву А.А. Шульге Ю.М. за помощь в исследовании катализаторов.

Работа поддержана Минобрнауки в рамках Государственного задания, (инструментальные анализы) и ФСР (конкурс УМНИК-2014) (экспериментальная часть).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика: Научное издание / Пер. с англ. под ред. В.И. Ролдугина. Долгопрудный: Издательский дом “Интеллект” 2010. с. 504.
2. Pikna L., Heželová M., Demčáková S., Smrčová M., Plešingerová B., Štefanko M., Turáková M., Králik M., Puliš P., Lehocký P. // Chemical Papers. 2014. V. 68 № 5. P. 591.
3. Magdalinova N.A., Kalmykov P.A., Klyuev M.V. [Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 5. P. 299].
4. Magdalinova N.A., Kalmykov P.A., Klyuev M.V. [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 63].
5. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. М.: ИКЦ “Академкнига”. 2004. с. 679.
6. Magdalinova N.A., Klyuev M.V., Volkova T.G., Vershinin N.N., Bakaev V.A., Efimov O.N., Korobov I.I. // Russian Chemical Bulletin. 2011. V. 60. Issue 6. P. 1085.
7. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: Изд. МГУ. 1976. 265.
8. Danilenko V.V. // Physics of the Solid State. 2004. V. 46. Issue 4. P. 595.
9. CasaXPS // www.casaxps.com.
10. Rochefort A., Bertolini J.C., Abon M., Delichere P. // Surface Science. 1993. V. 294. P. 43.
11. Briggs D., Seah M.P. Practical surface analysis. John WILEY & SONS. 1993. V. 1. 2nd ed.
12. Tetsuya Tateishi, Yoshimasa Ito, Yoshimitsu Okazaki // Materials Transactions. JIM. 1997. V. 38. № 1. P. 78.
13. Hinnen C., Imbert D., Siffre J.M., Marcus P. // Applied Surface Science. 1994. V. 78. P. 219.
14. Dolmatov V.Yu., Fujimura T. // Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond NATO Science Series. 2005. V. 192. P. 217.