

УДК 544.723.222: 544.478

УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ПАЛЛАДИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2020 г. О. Б. Бельская^{1,*}, Е. А. Райская¹, О. И. Кривонос¹,
М. В. Тренихин¹, член-корреспондент РАН В. А. Лихолобов²

Поступило 22.04.2020 г.
После доработки 12.05.2020 г.
Принято к публикации 15.06.2020 г.

Впервые получен ячеистый углеродный носитель посредством модифицирования поверхности ячеистого углеродного материала пиролитическим углеродом. На его основе были впервые синтезированы палладиевые катализаторы с варьированием размера частиц нанесенного металла. На примере реакции газофазного гидрирования ацетилена показана возможность использования катализаторов в реакциях селективного гидрирования.

Ключевые слова: пеноуглерод, ячеистый углеродный носитель, палладиевые катализаторы, гидрирование ацетилена

DOI: 10.31857/S2686953520030036

Палладиевые катализаторы на углеродных носителях широко используются в процессах нефтехимии и органического синтеза [1, 2]. В зависимости от требований конкретной реакции и условий ее проведения используются углеродные материалы различной природы (активные угли, технический углерод, графит, углеродные волокна, нанотрубки, аэрогели и т.д.) и различные методы их модифицирования [3, 4]. Одним из перспективных, но мало изученных в качестве носителей для катализаторов, материалов являются углеродные пены. Они сочетают в себе присущую углероду в отсутствие воздуха высокую термическую и химическую стойкость, и, благодаря “ажурности” трехмерной структуры, низкую плотность, высокую внешнюю поверхность и низкое сопротивление движению высокоскоростного газового потока через объем такого носителя.

В настоящее время в качестве прекурсоров для получения углеродных пен используют каменноугольный пек, целлюлозные и лигноцеллюлозные материалы, термореактивные полимеры, а также готовые пены на основе полиуретановых, фурфурольных, фенольных и других смол [5, 6]. 3D-структура, текстура и свойства углеродных пен, получаемых такими методами, в заметной степени зависят от природы исходного прекурсора, имеющего полимерное строение. Вследствие этого возможности влиять на процесс образования и, в конечном счете, на строение и свойства целевой углеродной пены существенно ограничены. Недавно нами был разработан способ получения углеродной пены с ячеистой структурой с использованием в качестве сырья углеводородных газов [7, 8]. Такой подход, благодаря упрощению молекулярного состава исходного сырья, делает решение задачи контролируемой вариации свойств углерода ячеистой структуры более осуществимым. Способ включает две стадии: а) пиролиз пропан-бутановой смеси ($C_3H_8/C_4H_{10} = 4$, быстрый нагрев до 850°C и быстрое охлаждение до 25°C) с образованием жидких продуктов и б) последующее вспенивание последних (при их повторном нагреве до 850°C) за счет выделения из их объема летучих, захваченных на первой стадии при охлаждении, соединений. В зависимости от условий вспенивания (скорости нагрева, времени, природы газовой среды) можно получать пены с закрыто- (в среде инертного газа) и открыто-

¹ Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук” (Омский филиал), Омск, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук” (ИК СО РАН), Новосибирск, Россия

*E-mail: obelska@ihcp.ru

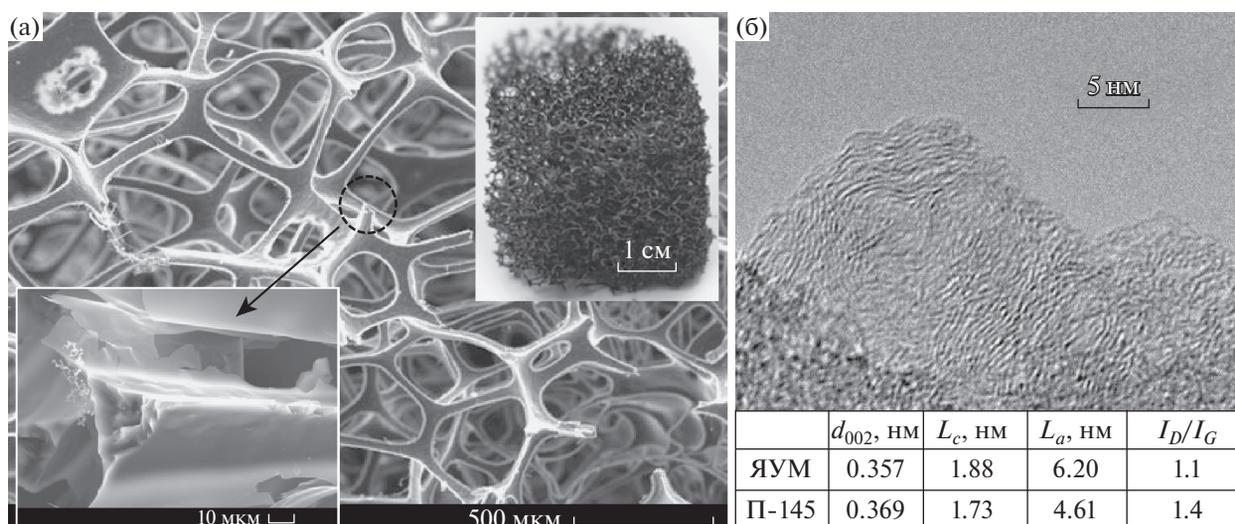


Рис. 1. СЭМ изображение ЯУМ (JSM-6610LV “JEOL”, Япония), скл грани (вставка снизу) и изображение ЯУМ при малом увеличении (вставка сверху) (а); ПЭМ изображение (JEM-2100 “JEOL”, Япония) поверхности грани ЯУМ (б). В таблице приведены структурные параметры ЯУМ (из данных РФА (D8 Advance, “Bruker”, Германия) и рамановской спектроскопии (DXR Smart Raman, “Thermo Fisher Scientific”, США) и для сравнения аналогичные показатели для технического углерода марки П-145.

ячеистой (на воздухе) структурой и регулировать размеры ячейки и толщину ее стенки. Вариабельность предложенного метода заключается в возможности изменять состав жидких продуктов пиролиза, содержащих как газо-, так и структурообразующие соединения, что позволяет реализовать более контролируемый конденсационный способ получения пеноуглерода (см., например, [6]).

Согласно данным, полученным методом электронной микроскопии, полученный ячеистый углеродный материал (ЯУМ) представляет собой полиэдрическую углеродную пену (вопросы образования пен рассмотрены, например, в [9]), объемной единицей которой является полиэдр (рис. 1). Его грани толщиной 20–50 мкм образуют при пересечении узлы, расстояние между которыми находится в диапазоне 75–600 мкм.

Согласно элементному анализу (анализатор VARIO EL CUBE, Германия) полученный материал содержит 92.7 мас. % углерода, 0.6 мас. % водорода, а также около 7 мас. % кислорода, присутствие которого объясняется частичным окислением поверхности воздухом. Материал, из которого сложен ЯУМ, имеет турбостратную графитоподобную структуру с большей трехмерной упорядоченностью, чем технический углерод П-145 (меньшие значения параметра решетки d_{002} и отношения интенсивностей полос D и G в КР-спектрах I_D/I_G , и большее значение размеров областей когерентного рассеяния в направлении кристаллографических осей a и c (L_a и L_c соответственно, рис. 1б). Грани углеродной матрицы

практически непористые, незначительная удельная поверхность, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота (ASAP-2020 Micromeritics, США), составляет $25 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и, вероятно, формируется в результате присутствия дефектов (трещин) в углеродном каркасе.

Для дополнительного развития внешней (геометрической) поверхности и увеличения прочности материала с целью дальнейшего использования в качестве носителя катализаторов было выполнено модифицирование поверхности ЯУМ пиролитическим углеродом. Оно проводилось путем выдерживания ЯУМ при температуре 950°C в потоке газовой смеси, содержащей углеводородные газы и аргон в объемном соотношении $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{C}_4\text{H}_{10} : \text{Ar} = 4 : 1 : 5$, в течение трех часов. Закрепляющиеся на поверхности непористые частицы углерода имели глобулярную структуру и формировали цепочки, локализуясь вдоль граней каркаса (рис. 2а). В результате модифицирования происходило уменьшение хрупкости материала, по-видимому, благодаря заполнению микротрещин, что отражалось в снижении удельной поверхности до $1 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Полученный таким способом ячеистый углеродный носитель (ЯУН) был использован для приготовления палладиевых катализаторов.

При синтезе катализаторов 0.5% Pd/ЯУН были взяты различные предшественники палладия и применены различные процедуры приготовления, позволяющие варьировать размер частиц нанесенного металла. Так, одним из часто исполь-

зуемых методов синтеза катализаторов “палладий на углеводе” является метод гидролитического осаждения полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) палладия с их последующим жидкофазным восстановлением, детально описанный в [10, 11]. В нашем случае в водный раствор H_2PdCl_4 по каплям добавлялся водный раствор KHCO_3 до достижения pH 5, в полученный темно-коричневый раствор ПГК палладия (Pd-ПГК) помещали образец ЯУН в виде блоков длиной 2 см и диаметром 1 см и выдерживали до полного обесцвечивания раствора. Восстановление палладия в образце Pd/ЯУН(ПГК) проводили в растворе формиата натрия при pH 11 и температуре 90°C . Использование в качестве предшественника комплекса трис(дибензилиденацетон)дипалладий(0) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ не требует стадии восстановления металла и, как правило, позволяет получать высокодисперсные частицы нанесенного палладия; катализатор с использованием этого соединения был приготовлен обработкой блоков ЯУН раствором $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ в трихлорметане при 80°C аналогично методике [12].

В результате были синтезированы катализаторы, принципиально различающиеся размерами частиц нанесенного палладия. Если в образцах Pd/ЯУН(ПГК) средний размер палладиевых частиц составлял 8 нм, то в случае Pd/ЯУН(ДБА) он не превышал 2 нм (рис. 2б, 2в). Данные катализаторы были испытаны в реакции газофазного гидрирования ацетилена с целью селективного получения этилена. Реакцию проводили в проточном режиме при атмосферном давлении в температурном интервале $20\text{--}90^\circ\text{C}$ согласно методике, описанной в [13]. Образец загружался в реактор в виде кусочков блока, имеющих размер $2\text{--}4$ мм, которые сохраняли ячеистую структуру материала, и дополнительно обрабатывался водородом при 300°C . Реакционная смесь состояла из ацетилена (4 об. %) и водорода (96 об. %), скорость газового потока во всех экспериментах обеспечивала время контакта равное 0.7 с, что было эквивалентно нагрузке 1.6 моль (C_2H_2) ат. $(\text{Pd})^{-1} \text{c}^{-1}$. Зависимости конверсии ацетилена и селективности образования этилена от температуры реакции представлены на рис. 3а. В качестве образца сравнения (рис. 3, кривая 3) был использован палладиевый катализатор 0.5%Pd/Сибунит, приготовленный пропиткой мезопористого углеродного материала Сибунит (фракция $0.07\text{--}0.09$ мм, $S_{\text{уд}} = 320 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, $D_{\text{ср}} = 7$ нм) раствором нитрата палладия, следуя методике [13], со средним размером частиц палладия 8 нм.

Данные рис. 3 демонстрируют существенное различие каталитических характеристик испытанных катализаторов. Для высокодисперсного катализатора 0.5%Pd/ЯУН(ДБА) полная конверсия достигается уже при 40°C при селективности

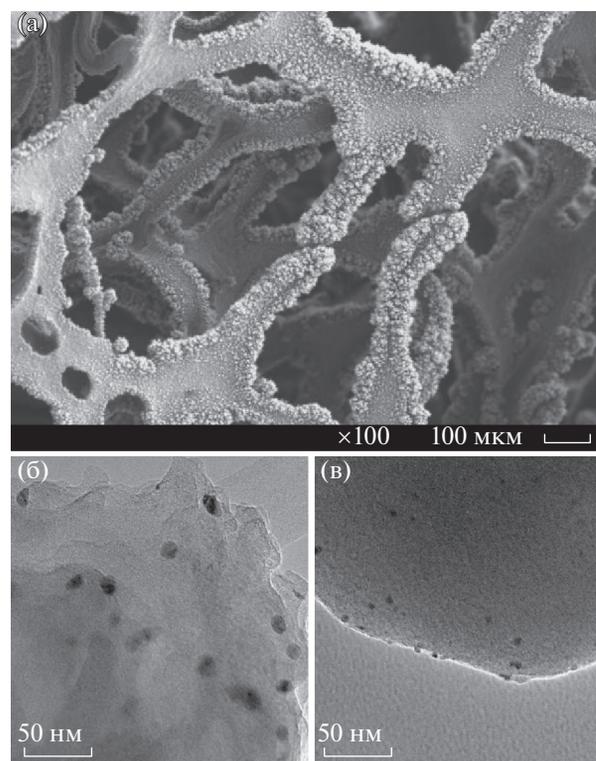


Рис. 2. СЭМ изображение поверхности ЯУН (JSM-6610LV “JEOL”) (а); ПЭМ изображение (JEM-2100 “JEOL”) частиц палладия, находящихся на поверхности ЯУН, полученных из Pd-ПГК (б) и Pd-ДБА (в).

образования этилена 44%, но при повышении температуры выше 50°C наблюдается снижение селективности в результате преимущественного образования этана (рис. 3а). И, хотя образцы 0.5%Pd/ЯУН(ДБА) и 0.5%Pd/Сибунит показали близкие значения ($\sim 45\%$) максимального выхода этилена (рис. 3б), достигаемые при различных температурах, очевидно, что использованные условия испытания являются неоптимальными для высокоактивного катализатора 0.5%Pd/ЯУН(ДБА). Каталитические свойства образца 0.5%Pd/ЯУН(ПГК) принципиально отличаются от свойств 0.5%Pd/ЯУН(ДБА) и подобны свойствам 0.5%Pd/Сибунит: конверсия выше 90% наблюдается только в области высоких ($80\text{--}95^\circ\text{C}$) температур, однако, в отличие от 0.5%Pd/Сибунит (имеющего близкий размер частиц палладия), в этом же температурном диапазоне образец 0.5%Pd/ЯУН(ПГК) продемонстрировал более высокую селективность по этилену (63% при 90°C , по сравнению с 40% для 0.5%Pd/Сибунит) (рис. 3а). На этом же катализаторе, благодаря его свойству сохранения высокой селективности по этилену (60–66% в диапазоне температур $20\text{--}90^\circ\text{C}$ и в диапазоне конверсий ацетилена 5–95%),

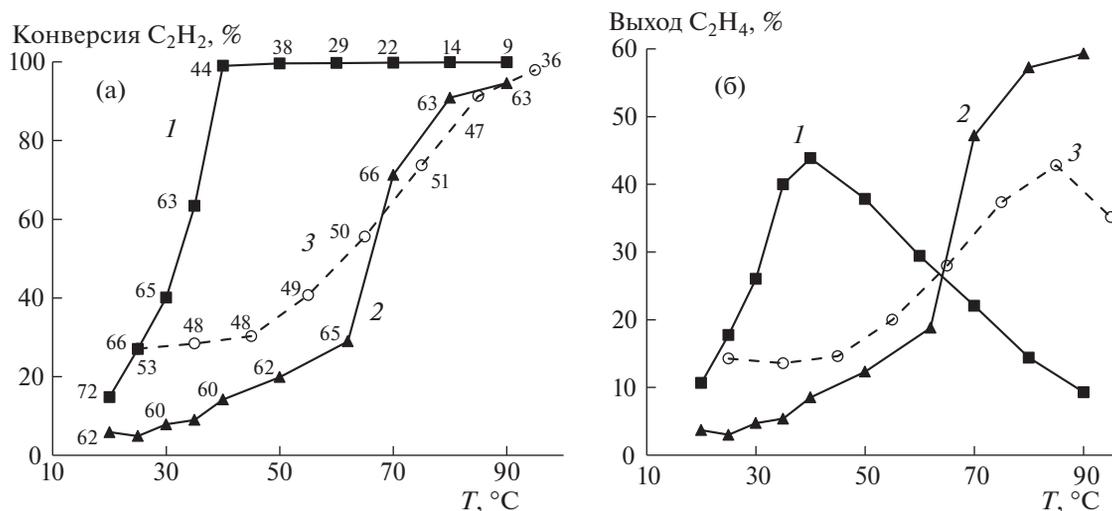


Рис. 3. Зависимости конверсии ацетилена и селективности образования этилена (числа над кривыми) (а) и выхода этилена (б) от температуры реакции для образцов 0.5%Pd/ЯУН(ДБА) (кривая 1), 0.5%Pd/ЯУН(ПГК) (кривая 2), 0.5%Pd/Сибунит (кривая 3).

удалось достичь выхода целевого продукта 60% (рис. 3б).

Такое свойство 0.5%Pd/ЯУН(ПГК) можно объяснить отсутствием у ЯУН (в отличие от Сибунита) каких-либо пор, влияющих на процессы массообмена вблизи частиц палладия, т.е. образующийся на первой стадии гидрирования этилен очень быстро диффундирует в объем газовой фазы и уносится с потоком, тогда как в мезопористом пространстве Сибунита такая быстрая диффузия осложнена, и молекула этилена, не выходя из поры, претерпевает последующее гидрирование до этана.

Результаты выполненного исследования свидетельствуют о перспективности использования углерода с ячеистой структурой в качестве носителя для палладиевых катализаторов и необходимости проведения соответствующих углубленных исследований как в фундаментальном, так и прикладном направлениях.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А19-119050790074-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rase H.F.* Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts. CRC Press, Boca Raton, 2000. 520 p.
2. *Liu X., Astruc D.* // *Adv. Synth. Catal.* 2018. V. 360. P. 3426–3459.
3. *Serp P., Machado B.* Nanostructured Carbon Materials for Catalysis. Royal Society of Chemistry, 2015. 570 p.
4. *Qu J.-Y., Han Q., Gao F., Qiu J.-S.* // *New Carbon Materials.* 2017. V. 32. P. 86–91.
5. *Stojanovska E., Calisir M.D., Ozturk N.D., Kilic A.* Carbon-based foams: Preparation and applications. In: *Nanocarbon and its Composites. Preparation, Properties and Applications.* Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. 2019. P. 43–90.
6. *Inagaki M., Qiu J., Guo Q.* // *Carbon.* 2015. V. 87. P. 128–152.
7. *Райская Е.А., Бельская О.Б., Лихолобов В.А., Лавренов А.В.* Способ получения ячеистого пеноуглерода. Пат. РФ № 2674201С1. 2018.
8. *Rayskaya E.A., Belskaya O.B., Likhonolov V.A.* // *Materials Today: Proceedings.* 2018. V. 5. № 12. P. 25962–25965.
9. *Кругляков М.П., Ексерова Д.Р.* Пена и пенные пленки. М.: Химия, 1990. 432 с.
10. *Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А.* // *Кинетика и катализ.* 2000. Т. 41. № 2. С. 281–297.
11. *Belskaya O.B., Talsi V.P., Mironenko R.M., Rodionov V.A., Sysolyatin S.V., Likhonolov V.A.* // *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2016. V. 420. P. 190–199.
12. *Yakukhnov S.A., Pentsak E.O., Galkin K.I., Mironenko R.M., Drozdov, V.A., Likhonolov V.A., Ananikov V.P.* // *ChemCatChem.* 2018. V. 10. P. 1869–1873.
13. *Шляпин Д.А., Глыздова Д.В., Афонсенко Т.Н., Теме-рев В.Л., Цырульников П.Г.* // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 4. С. 479–485.

**CARBON SUPPORT OF A CELLULAR STRUCTURE
AND PALLADIUM CATALYSTS ON ITS BASIS****O. B. Belskaya^{a,#}, E. A. Rayskaya^a, O. I. Krivonos^a,
M. V. Trenikhin^a, and Corresponding Member of the RAS V. A. Likholobov^b**^a *Center of New Chemical Technologies BIC, Boreskov Institute of Catalysis, Omsk, Russian Federation*^b *Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russian Federation*[#] *E-mail: obelska@ihcp.ru*

A cellular carbon support was first obtained by modifying the surface of the cellular carbon material with pyrolytic carbon. Based on it, novel palladium catalysts were synthesized with varying particle sizes of the supported metal. Considering, as an example, the gas-phase hydrogenation of acetylene, the prospect of using the catalysts in selective hydrogenation reactions was shown.

Keywords: carbon foam, cellular carbon support, palladium catalysts, acetylene hydrogenation