

УДК 544.723.222:544.478

## ПЕНОУГЛЕРОД ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРЫ – НОВЫЙ ТИП НОСИТЕЛЯ ДЛЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2020 г. Е. А. Райская<sup>1,\*</sup>, О. И. Кривонос<sup>1,\*\*</sup>, М. В. Тренихин<sup>1,\*\*\*</sup>, О. Б. Бельская<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

\*e-mail: kanewa@rambler.ru

\*\*e-mail: koi1981@mail.ru

\*\*\*e-mail: tremv@yandex.ru

\*\*\*\*e-mail: obelska@ihcp.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 15.07.2020 г.

Показана возможность использования в качестве носителя катализаторов нового углеродного материала – пеноуглерода с ячеистой структурой, синтезированного из продуктов пиролиза углеводородных газов. Модифицирование полученного пеноуглерода посредством осаждения на его поверхности частиц наноглобулярного углерода позволило получить непористый материал с удельной поверхностью менее 1 м<sup>2</sup>/г и открыто-ячеистой структурой. С использованием метода гидролитического осаждения были сформированы дисперсные частицы палладия, равномерно распределенные по поверхности носителя. Установлено, что полученный катализатор “палладий, закрепленный на ячеистом углероде” является перспективным для реакции селективного гидрирования ацетилена до этилена.

Ключевые слова: *ячеистый пеноуглерод, углеродный носитель, палладиевый катализатор, газофазное гидрирование ацетилена*

DOI: 10.31857/S0023117720060092

Катализаторы на основе углеродных носителей широко используются в различных процессах нефтехимии и органического синтеза. В зависимости от требований конкретной реакции и условий ее проведения используются углеродные материалы различной природы: активные угли, технический углерод, графит, углеродные волокна, нанотрубки, аэрогели т.д. [1–4]. Выбор углеродного материала позволяет оптимизировать морфологию и прочностные свойства катализатора, а разработанные методы модифицирования – регулировать текстурные характеристики, состав и концентрацию кислородсодержащих групп (карбокислых, лактонных, карбонильных, фенольных) на поверхности, варьируя тем самым адсорбционные и кислотно-основные свойства [5–7]. Однако, несмотря на большое разнообразие форм имеющихся углеродных материалов, получение новых углеродных носителей с заданными свойствами является интенсивно развивающимся направлением исследований. Так, в качестве одного из перспективных материалов рассматриваются углеродные пены, которые характеризуются низкой плотностью и высокой внешней поверхностью, а их структура с наличием крупных связан-

ных макропор способствует быстрому переносу вещества через данный материал. В качестве прекурсоров для получения углеродной пены используют каменноугольный пек, целлюлозные и лигноцеллюлозные материалы, термореактивные полимеры. Кроме того, ее получают посредством карбонизации полимерных пен на основе полиуретановых, фурфурольных, фенольных и других смол [8, 9].

В ЦНХТ СО РАН предложен синтез пеноуглерода с использованием в качестве исходного материала легких углеводородных газов [10]. Открыто-ячеистая структура данного материала обеспечивает высокую доступность активного металла, закрепленного на геометрическую поверхность, и низкое сопротивление газовому потоку. Это дает возможность реализовать высокие линейные скорости при проведении реакции и сократить время контакта реагента с активным центром, что может быть важным для обеспечения селективного образования целевого продукта в схеме последовательных превращений.

Цель данной работы – получение углеродного носителя на основе пеноуглерода ячеистой структуры и синтез палладиевого катализатора на его

основе. Оценка свойств полученного катализатора проводилась в газофазном гидрировании ацетилена.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ячеистого пеноуглерода (ПУ) был выполнен по двухстадийной схеме согласно [11]. Для этого на первой стадии получали жидкие продукты пиролиза пропан-бутановой смеси (объемное соотношение  $C_3H_8/C_4H_{10} = 4$ ) при температуре  $850^\circ C$ . На второй стадии – вспенивании – жидкие продукты подвергались высокотемпературной обработке при  $850^\circ C$  в кислородсодержащей среде с образованием пеноуглерода ячеистой структуры. Модифицирование исходного ПУ выполняли посредством осаждения на его поверхности частиц наноглобулярного углерода. Осаждение проводилось при температуре  $950^\circ C$  из потока газовой смеси, содержащей углеводородные газы и аргон (в объемном соотношении 1 : 1) в течение 3 ч.

Элементный состав ПУ анализировали с использованием элементного анализатора VARIO EL CUBE. Исследование текстурных характеристик проводили на адсорбционной установке ASAP-2020 Micromeritics. Анализ структурных и морфологических характеристик образцов проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 “JEOL”, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA 250 “Oxford Instruments” (ускоряющее напряжение микроскопа – 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке – 0.145 нм). Определение расстояния в кристаллической решетке частиц палладия выполняли с использованием программного пакета Digital Micrograph “Gatan”. Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа JSM-6610LV “JEOL”.

Для приготовления катализатора 0.5%Pd/ПУ применяли метод гидролитического осаждения полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) палладия с их последующим жидкофазным восстановлением, детально описанный в [12, 13]. В качестве исходного соединения палладия был выбран хлорид палладия(II) (квалификация “ч.”, Аурат), который растворяли в концентрированной хлористоводородной кислоте (молярное отношение Pd/HCl = 1:2) и разбавляли водой до необходимой концентрации. К полученному водному раствору тетрахлорпалладиевой кислоты  $H_2PdCl_4$  по каплям добавляли щелочной осадитель ( $KHCO_3$ ) до достижения pH раствора в пределах 4.4–4.6 для нейтрализации протонов кислоты и формирования гидролизованых форм комплексов. Затем образец ПУ помещали в полученный раствор и выдерживали до полного обесцвечивания раство-

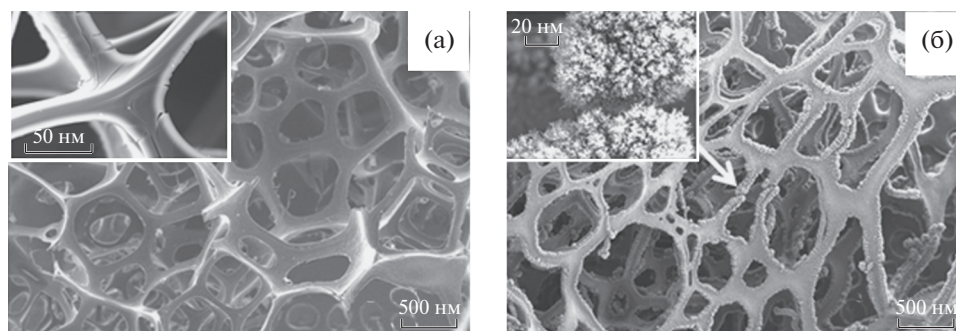
ра (~0.5 ч), доводили значение pH до 7.6 и отделяли образец от раствора декантацией. Для восстановления палладия полученный образец заливали водой и постепенно добавляли формиат натрия при pH = 11 и температуре  $90^\circ C$ . После восстановления образец Pd/ПУ промывали водой до pH = 7.

Каталитические испытания проводили на установке газофазного гидрирования ацетилена в проточном режиме при атмосферном давлении. Навеску катализатора 40.0 мг помещали в стеклянный реактор длиной 20 см и диаметром 1 см. Образец загружали в виде кусочков размером 2–4 мм, который позволял сохранить ячеистую структуру материала. Каталитические испытания проводили в температурном интервале  $20–95^\circ C$ . Исходная реакционная газовая смесь представляла собой смесь ацетилена (4 об. %) и водорода. Общая скорость потока реакционной смеси во всех экспериментах поддерживалась 100 мл/мин. Реакционную смесь на входе и выходе из реактора анализировали на хроматографе Хромос GX-1000 (Россия), снабженном капиллярной колонкой (25 м · 0.32 мм,  $SiO_2$ , рабочая температура  $60^\circ C$ ) и пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот.

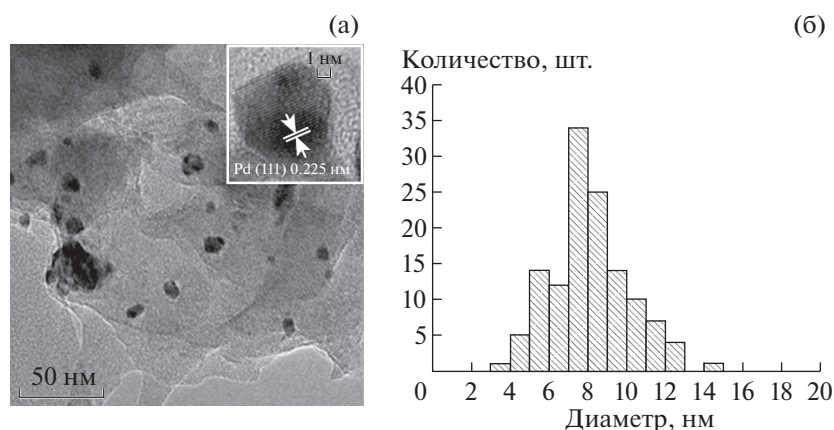
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Синтез и исследование углеродного носителя на основе ПУ.* Предшественником пеноуглерода ячеистой структуры являются жидкие продукты пиролиза пропан-бутановой смеси, которые, как было показано ранее [10], представляют собой совокупность различных полициклических ароматических соединений, имеющих широкий диапазон температур кипения:  $200–300^\circ C$  (нафталин и его гомологи),  $300–400^\circ C$  (антрацен, фенантрен), выше  $400^\circ C$  (пирен и бензпирен). В результате данная смесь содержит в своем составе соединения как газо-, так и структурообразующие и позволяет реализовать конденсационный способ получения пеноуглерода. Высокотемпературный ( $850^\circ C$ ) нагрев (вспенивание) жидких продуктов приводит к образованию пеноуглерода с ячеистой структурой (рис. 1) и сопровождается потерей массы около 70 мас. %, типичной для различных методов получения пеноуглерода [14].

Анализ электронно-микроскопических изображений показал, что полученный материал представляет собой полиэдрическую углеродную пену [15], объемной единицей которой является полиэдр (рис. 1а). Гранями выступают углеродные каналы Плато–Гиббса толщиной 20–50 мкм, образующиеся в результате соприкосновения трех пленок. Место пересечения каналов образует узел, а расстояние между узлами составляет от 75 до 600 мкм. Согласно данным элементного анализа, полученный материал содержит 92.7 мас. %



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения поверхности пеноуглерода: исходного (а), после модифицирования (б).



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические изображения поверхности (а) и диаграмма распределения частиц палладия по размеру (б) для образца 0.5%Pd/ПУ.

углерода и 0.6 мас. % водорода. Присутствие около 7% кислорода связано с частичным окислением поверхности в процессе вспенивания в кислородсодержащей газовой среде.

Грани углеродной матрицы гладкие и практически непористые. Незначительная удельная поверхность  $25 \text{ м}^2/\text{г}$  формируется в результате присутствия дефектов (трещин) в углеродном каркасе (рис. 1а, вставка) [16]. Поскольку присутствие дефектов может вызвать нежелательные эффекты, связанные с процессами диффузии, для их удаления и дополнительного увеличения геометрической поверхности и прочности материала было выполнено модифицирование полученного ПУ, которое заключалось в газофазном осаждении углерода на поверхности ПУ. В результате был получен непористый материал с удельной поверхностью менее  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ , измененной морфологией и соответствующим ростом геометрической поверхности (рис. 1б). Закрепленные частицы углерода являются непористыми и представляют собой цепочки наноглобул (рис. 1б, вставка).

*Синтез и исследование катализатора 0.5%Pd/ПУ.* Модифицированный углеродный носитель был использован для приготовления палладиевого катализатора. Выбранный метод нанесения металла обеспечил полное извлечение палладия из раствора и позволил закрепить его необходимое количество на поверхности ПУ.

Из данных просвечивающей микроскопии, полученных для образца 0.5%Pd/ПУ, следует, что углеродный материал носителя имеет преимущественно аморфную структуру. Частицы нанесенного палладия размером 4–12 нм расположены на поверхности носителя как изолированно, так и в составе конгломератов (рис. 2а). Зафиксированная кристаллическая решетка (рис. 2а, вставка) с параметром 0.225 нм характерна для плоскостей (111) металлического палладия (PDF 05-0681).

Распределение наночастиц палладия по размерам в образце 0.5%Pd/ПУ является мономодальным (рис. 2б). Среднее значение размеров составляет 8.1 нм. Данная величина рассчитана после усреднения 127 измерений размеров наночастиц.

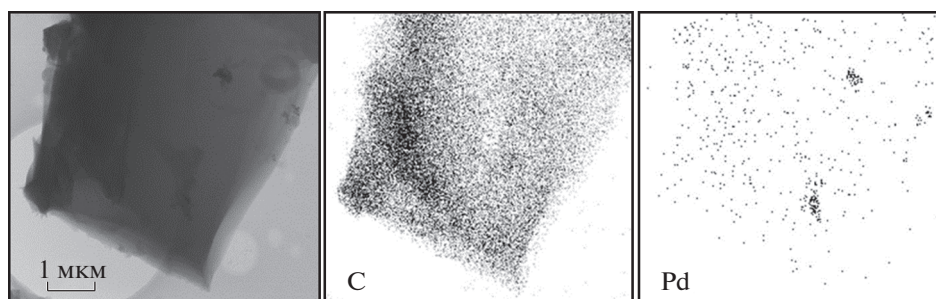


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение и карты распределения палладия на поверхности углеродного носителя в образце 0.5%Pd/ПУ, полученные из данных ЭДА.

Анализ рентгеновских карт, полученных для различных участков образца 0.5%Pd/ПУ с использованием энергодисперсионного анализа (ЭДА), также демонстрирует преимущественно равномерное распределение наночастиц палладия в углеродном носителе (рис. 3).

Для исследования каталитических свойств полученного образца была выбрана реакция газофазного гидрирования ацетилена, которая является актуальной в процессе очистки этилена [17]. Целевой реакцией является селективное гидрирование ацетилена в этилен. Для обеспечения высокой селективности требуется уменьшить время контакта реагента с палладиевым центром для снижения вероятности исчерпывающего гидрирования. С этой точки зрения использование непористого углеродного носителя с ячеистой

структурой может быть перспективным для данного типа реакций.

В качестве образца сравнения был использован катализатор 0.5%Pd/Сибунит, детально исследованный ранее [18]. Катализатор готовился пропиткой мезопористого углеродного материала Сибунит (фракция 0.07–0.09 мм,  $S_{уд} = 320 \text{ м}^2/\text{г}$ ) раствором нитрата палладия и характеризовался узким распределением частиц палладия по размерам с максимумом на гистограмме распределения 6–8 нм и средним размером частиц палладия 7.8 нм.

Анализ каталитических данных показал, что для обоих образцов в диапазоне температур реакции 20–95°C наблюдается рост конверсии ацетилена, и значение выше 90% достигается только в области высоких (80–95°C) температур. Катализатор 0.5%Pd/ПУ показал селективности по этилену и этану  $63 \pm 3\%$  и  $24 \pm 5\%$  соответственно, которые практически не изменялись при повышении температуры (рис. 4). Для образца 0.5%Pd/Сибунит селективность по целевому продукту была ниже, а в области высоких конверсий ацетила (более 80%) наблюдалось ее падение с соответствующим ростом селективности образования этана. Вероятно, в мезопористом пространстве Сибунита быстрая диффузия молекул осложнена, и молекула этилена, не выходя из поры, претерпевает последующее гидрирование до этана.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в представленном исследовании был выполнен синтез носителя со структурой пеноуглерода и палладиевого катализатора на его основе. Показана возможность модифицирования поверхности ПУ дополнительным осаждением углерода из газовой фазы на исходный ПУ. Продемонстрированные преимущества полученного образца Pd/ПУ в газофазном гидрировании ацетилена позволяют рассматривать катализаторы на основе пеноуглерода как перспективные для реакций селективного гидрирования.

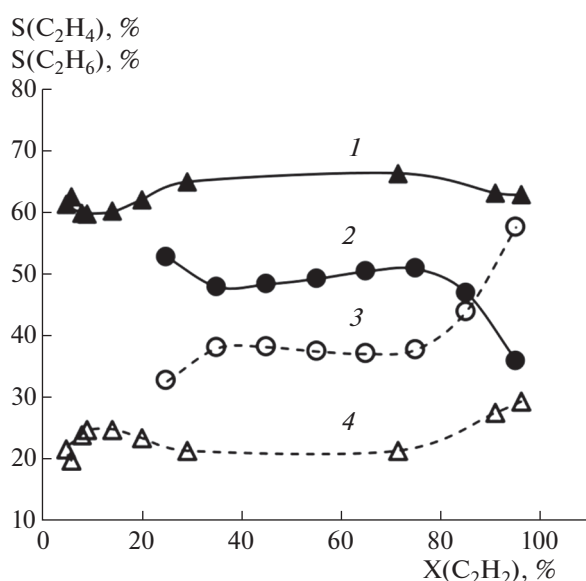


Рис. 4. Зависимость селективностей образования этилена (1, 2) и этана (3, 4) от величины конверсии ацетилена на катализаторах 0.5%Pd/ПУ (1, 3) и 0.5%Pd/Сибунит (2, 4) в реакции гидрирования в диапазоне температур 20–95°C.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦНХТ ИК СО РАН Д.В. Глыздовой и Т.Н. Афонасенко за помощь в проведении каталитических измерений.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Национальный центр исследования катализаторов” ИК СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Antolini E.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2009. V. 88. P. 1–24.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.030>
2. *Gallezot P., Chaumet S., Perrard A., Isnard P.* // J. Catalysis. 1997. V. 168. № 1. P. 104–109.
3. *Bueres R.F., Asedegbega-Nieto E., Diaz E., Ordonez S., Diez F.* // Catalysis Commun. 2008. V. 9. № 10. P. 2080–2084.
4. *Guo D.J., Li H.L.* // J. Power Sources. 2006. V. 160. I. 1. P. 44–49.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.026>
5. *Солдатов А.И.* // Вестник Челябинского государственного университета. 2004. Т. 4. № 1. С. 81–94.
6. *Клименко Н.А.* // Химия и технология воды. 2008. Т. 30. № 5. С. 478–489.
7. *Bazuła P.A., Lu A.-H., Nitz J.-J., Schüth F.* // Microporous and Mesoporous Mater. 2008. V. 108. P. 266–275.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.008>
8. *Chen C., Kennel E.B., Stiller A.H., Stansberry P.G., Zondlo J.W.* // Carbon. 2006. V. 44. I. 8. P. 1535–1543.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.021>
9. *Qu J.-Y., Han Q., Gao F., Qiu J.-S.* // New Carbon Materials. 2017. V. 32. I. 1. P. 86–91.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60109-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60109-4)
10. *Rayskaya E.A., Belskaya O.B., Likhobolov V.A.* // Mater. Today: Proceedings. 2018. V. 5. №. 12. P. 25962–25965.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.012>
11. *Райская Е.А., Бельская О.Б., Лихолобов В.А., Лавренов А.В.* Способ получения ячеистого пеноуглерода. 2674201С1. РФ. 2018.
12. *Belskaya O.B., Talsi V.P., Mironenko R.M., Rodionov V.A., Sysolyatin S.V., Likhobolov V.A.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 420. P. 190–199.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.04.014>
13. *Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.* // ХИУР. 2015. Т. 23. № 6. С. 645–652. [*Mironenko R.M., Belskaya O.B., Lavrenov A.V., Likhobolov V.A.* // Chemistry for Sustainable Development. 2015. Vol. 23. No. 6. P. 645–652].  
<https://doi.org/10.15372/khur20150603>
14. *Тихомиров В.К.* Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1983. С. 264.
15. *Кругляков М.П., Ексерова Д.Р.* Пена и пенные пленки. М.: Химия, 1990. С. 432.
16. *Fathollahi B., Zimmer J.* // Carbon. 2007. V. 45. № 15. P. 3042–3059.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.033>
17. *Liu X., Li Y., Lee J.W., Hong C.-Y., Mou C.-Y., Jang Be. W.L.* // Appl. Catal. A: General. 2012. V. 439–440. P. 8–14.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.030>
18. *Шляпин Д.А., Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Темерева В.Л., Цырульников П.Г.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 479–485. [*Shlyapin D.A., Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Temerev V.L., Tsyruľnikov P.G.* // Kinet. Catal. 2019. Vol. 60. No. 4. P. 446–452.]  
<https://doi.org/10.1134/S0453881119040208>