

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
НА УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ ИЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ПРИРОДНОГО ГРАФИТА**

**Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов, Н.М. Микова, В.А.Финкельштейн\***

*Представлены данные по синтезу и свойствам Pd катализаторов на углеродных подложках, полученных интеркаляцией и последующим терморасширением природного графита. С использованием адсорбционных и электронно-микроскопических методов установлены некоторые закономерности между структурой графитовой подложки, состоянием нанесенного Pd и его каталитическими свойствами в реакции жидкофазного гидрирования циклогексена.*

**Введение**

Палладиевые катализаторы на углеродных подложках находят широкое применение в промышленно важных реакциях органического синтеза [1, 2]. В последние годы большое внимание уделяется разработке новых методов приготовления пористых углеродных материалов и палладиевых катализаторов на углеродных носителях [1-3], в частности исследованию влияния природы углеродной подложки на свойства нанесенного палладия [3, 4].

Достаточно высокая стоимость выпускаемых углеродных носителей ограничивает масштабы их применения в промышленном катализе [2]. Поэтому актуальна разработка новых методов получения пористых углеродных материалов с требуемым комплексом свойств из дешевых видов природного сырья, например графита.

Основная проблема, затрудняющая использование графита в производстве пористых углеродных материалов – его низкая реакционная способность, вследствие чего традиционные методы активации водяным паром или диоксидом углерода оказываются недостаточно эффективными.

Однако графиты обладают свойством взаимодействовать с различными химическими соединениями с образованием соединений внедрения. Уникальным свойством некоторых соединений интеркалирования графита (СИГ) является их способность в десятки и сотни раз увеличивать свой объем при нагревании с образованием терморасширенного графита (ТРГ) [5]. Традиционно терморасширенные графиты используются в технике для изготовления различных углеродных изделий на их основе [6]. Имеются также данные об эффективности использования ТРГ в некоторых адсорбционных процессах [7]. Однако в литературе практически отсутствуют сведения об использовании ТРГ в качестве носителей для катализаторов. Существование различных СИГ обуславливают потенциальную возможность синтеза на их основе пористых углеродных подложек с требуемой удельной поверхностью, объемом пор, соотношением микро- и мезопор, различным составом поверхностных функциональных групп.

В настоящей работе изучено влияние условий химической модификации и термической обработки природных графитов на текстуру получаемых пористых углеродных материалов, на характер распределения и размер частиц нанесенного палладия и его каталитические свойства в реакциях жидкофазного гидрирования циклогексена.

**Экспериментальная часть**

В качестве подложек для приготовления катализаторов использовали терморасширенные графиты, полученные скоростным нагревом соединений интеркалирования природного графита Завальевского месторождения, марки ГСМ-1 (ГОСТ-18191-78). Интеркалирование осуществляли обработкой образцов предварительно обеззоленного крупночешуйчатого графита окислителями и кислотами по методикам, описанным в [7, 8]. Содержание минеральной части в исходном графите составляло 0,08% вес., его удельная поверхность по БЭТ около 1 м<sup>2</sup>/г. С использованием различных реагентов были приготовлены три типа соединений интеркалирования графита (СИГ): ТРГ-1 получен окислением исходного графита ангидридом хрома (VI) в среде концентрированной серной кислоты (95,5 % мас.), ТРГ-2 – обработкой исходного графита азотной кислотой (d=1,5 г/см<sup>3</sup>), ТРГ-3 – обработкой исходного графита азотной (d=1,5 г/см<sup>3</sup>) и ледяной уксусной кислотой.

Термообработку полученных СИГ проводили в стационарных условиях при температуре 1173 К, время термообработки составляло 30 с. При этом образуется углеродный материал с плотностью до 0,01-0,005 г/см<sup>3</sup>. Размер частиц терморасширенного графита < 0,25 мм.

Катализаторы готовили путем пропитки терморасширенного графита водно-спиртовым раствором H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> с последующей сушкой при температуре 378 К и восстановлением в токе водорода при 373-523 К. Содержание палладия во всех приготовленных катализаторах составляло около 1 % вес.

\* © Н.В.Чесноков, Б.Н.Кузнецов, Красноярский государственный университет; Н.М.Микова, В.А.Финкельштейн, Институт химии и химической технологии СО РАН, 2004.

Данные о структурных и текстурных характеристиках образцов графита получены методом электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEM-100C и из анализа изотерм адсорбции  $N_2$  (77 K) и  $CO_2$  (273 K). Адсорбционные измерения проводили на объёмной вакуумной статической автоматизированной установке "Sorptomatic-1900" ("Fisons"). Информация о размере частиц нанесенного палладия и их распределении в приготовленных катализаторах получена методом электронной микроскопии высокого разрешения с использованием высокоразрешающего микроскопа JEM-2010.

Измерение каталитической активности палладиевых катализаторов в реакции гидрирования циклогексена проводили в статической установке, при атмосферном давлении, при температуре 323 K, при скорости перемешивания, обеспечивающей отсутствие внешнедиффузионных торможений реакции. Каталитическую активность определяли по скорости поглощения водорода на линейном участке кинетической кривой. Измерение каталитической активности было проведено как для восстановленных, так и для невосстановленных образцов.

### *Результаты и обсуждение*

Результаты электронно-микроскопического исследования образцов исходного графита, интеркалированных и терморасширенных графитов показали следующее. Структура частиц исходного графита представлена тонкими пластинами толщиной до нескольких десятков нанометров. По данным электронной микрофракции эти пластины имеют высокую степень окристаллизованности (рис. 1а). Все образцы интеркалированных графитов имеют морфологию исходного графита. Однако для интеркалированных образцов наблюдается усиление периодического фона, связанного с эффектами Муара, которые могут быть вызваны расщеплением пластин графита на более тонкие слои.

Образцы терморасширенного графита еще более дисперсны и дефектны по сравнению с интеркалированными. Возрастает число более мелких пластин, а также более явны эффекты Муара и дефектообразования в виде ошибок наложения слоев. В целом наблюдается более выраженный эффект расщепления графитовых пластин на более тонкие слои (рис. 1б).

Текстурные характеристики образцов терморасширенного графита были рассчитаны из данных по адсорбции  $N_2$  и  $CO_2$ .

Измерения адсорбции  $N_2$  при 77 K проводились при относительном давлении азота  $P/P_0=0,996$ . Определяемый при этом давлении адсорбционный объем соответствует общему объему пор с диаметром менее 500 нм.

Установлено, что исследованные образцы (табл. 1) различаются по удельной поверхности и пористости. Известно [9], что некоторые микропоры недоступны для адсорбции молекул  $N_2$  при 77 K из-за диффузионных ограничений. Однако молекулы  $CO_2$  могут проникать в такие поры при определенных условиях проведения адсорбционного процесса (температура 273-298 K,  $P/P_0 < 0.03$ ) [10].

Детальное исследование микропористости образцов терморасширенного графита было изучено по адсорбции  $CO_2$  при 273 K (табл. 1). Наиболее развитая микропористая структура наблюдается для образца ТРГ-1, который также имеет наибольшее значение суммарного адсорбционного объема пор.

Состояние палладия, нанесенного на терморасширенные графиты путем пропитки водно-спиртовым раствором  $H_2PdCl_4$ , изучено методом электронной микроскопии высокого разрешения. Установлено, что размер, морфология частиц нанесенного металла и характер их распределения по поверхности носителя существенно различаются для всех трех типов используемых подложек из терморасширенного графита.

В образце 1%Pd/ТРГ-1 содержатся крупные частицы с размерами от 10 до 100 нм, относящиеся, по видимому, к исходному соединению  $H_2PdCl_4$ . Также присутствует достаточно много частиц металлического палладия с размерами 1-3 нм, неравномерно распределенных по поверхности графита. В образце 1%Pd/ТРГ-2 содержатся, в основном, частицы металлического палладия размером 2-4 нм, однородно расположенные на поверхности носителя.

Исключительный случай морфологии и распределения частиц нанесенного палладия на поверхности графита имеет место в образце 1%Pd/ТРГ-3, где высокодисперсные частицы палладия (1-4 нм) преимущественно сгруппированы в кластеры с размерами до 20 нм. Причем наиболее дисперсные частицы располагаются на краях имеющихся в графите пор, а в некоторых случаях они группируются внутри этих пор.

Полученные данные показали, что в процессе нанесения  $H_2PdCl_4$  на графитовую подложку происходит частичное восстановление палладия с участием электронно-донорных центров углеродной поверхности. Основные закономерности адсорбции палладия на углеродных подложках и природа центров адсорбции палладия обсуждены в работе [12].

Восстановление в токе водорода приводит к уменьшению числа дисперсных частиц нанесенного металла во всех типах палладиевых катализаторов по сравнению с невосстановленными образцами. Наиболее устойчив к спеканию катализатор 1%Pd/ТРГ-2, в котором содержатся, в основном, высокодисперсные металлические частицы с размером около 2 нм (рис. 2). Восстановление катализатора 1%Pd/ТРГ-1 приводит к увеличению доли крупных частиц палладия. Наиболее сильное спекание нанесенного металла с образованием металлических частиц дендритного строения с размерами 100 и более нм наблюдалось для восстановленно-

го при 423К образца 1%Pd/ТРГ-3. В этом случае только небольшая доля палладия остается в высокодисперсном состоянии.

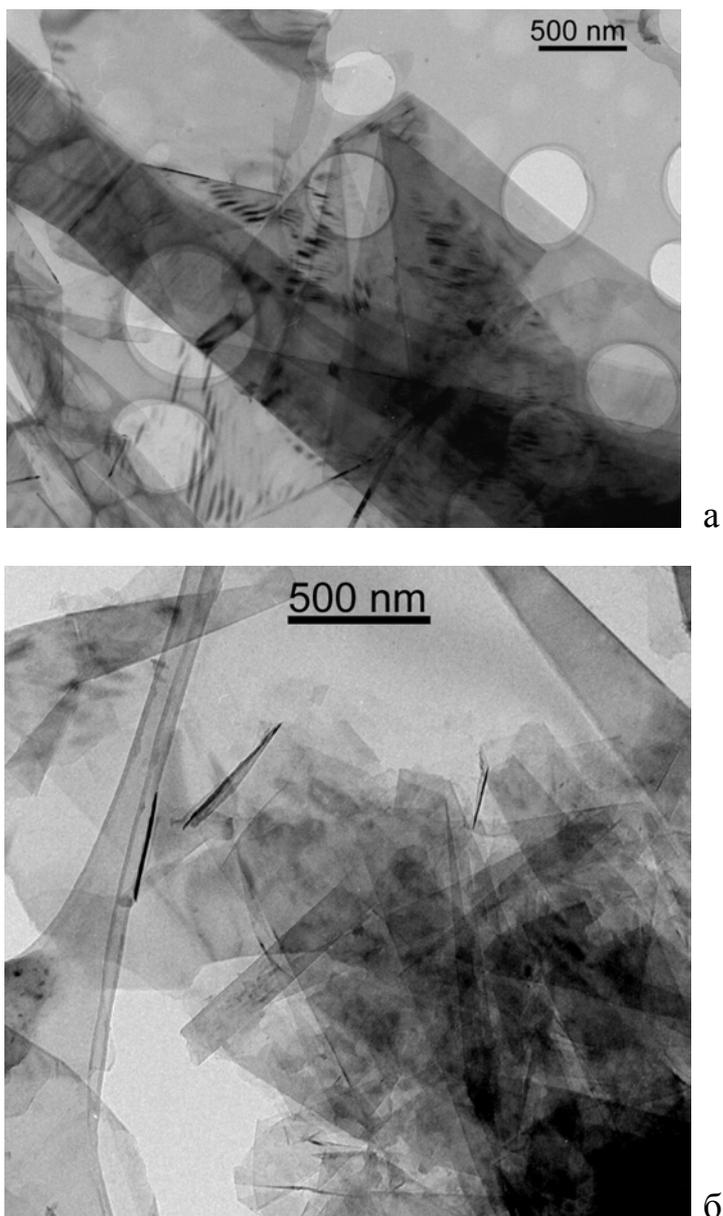


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки графита: а - исходного; б - терморасширенного графита ТРГ-1

Таблица 1

Текстурные характеристики различных образцов терморасширенного графита, рассчитанные из данных адсорбции N<sub>2</sub> при 77 К и адсорбции CO<sub>2</sub> при 273 К

Образец	Удельная поверхность БЭТ, м <sup>2</sup> /г*	Объем пор, см <sup>3</sup> /г*	Средний диаметр пор, нм*	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г*	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г**	Поверхность микропор, м <sup>2</sup> /г**	Средняя ширина микропор, нм**
ТРГ-1	53.0	0.241	18.2	0.028	0.330	850	0.77
ТРГ-2	12.3	0.083	27.0	0.006	0.114	300	0.88
ТРГ-3	33.3	0,138	16.6	0.013	0.199	521	0.92

\* Рассчитано из данных по адсорбции N<sub>2</sub>.

\*\* Рассчитано из данных по адсорбции CO<sub>2</sub> (для расчета объема, поверхности микропор Дубинина-Радушкевича [10, 11]: принято, что P<sub>0</sub>(CO<sub>2</sub>) = 26136.98 мм Нг ст.; ρ(CO<sub>2</sub>) = 1.023 г/см<sup>3</sup>; коэффициент аффинности β(CO<sub>2</sub>) = 0.46; посадочная площадка ω(CO<sub>2</sub>) = 0.187 нм<sup>2</sup>. Средняя ширина микропор определена по уравнению Стекли Н = 10.8/(E<sub>o</sub>-11.4), которое применимо для интервала микропор в области 0.35 и 1.3 нм.

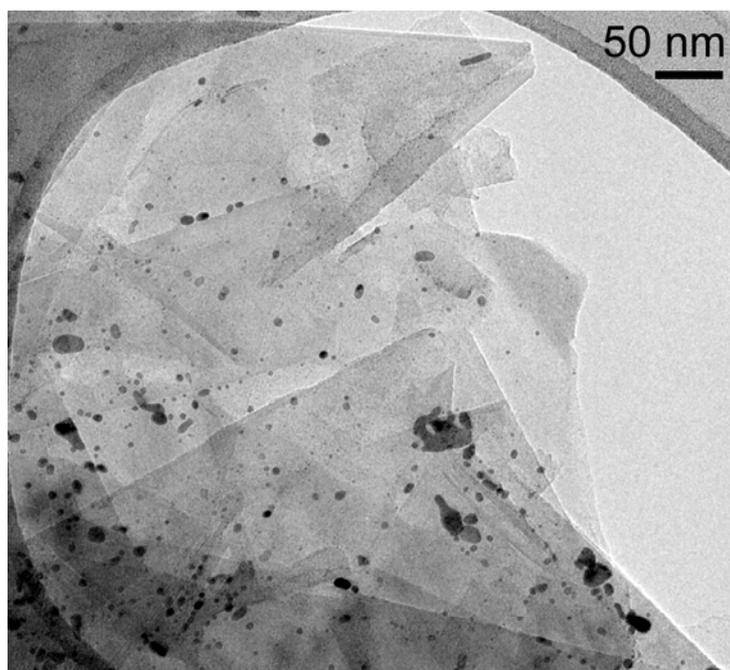


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок катализатора 1%Pd/ТПГ-2, восстановленного в токе водорода при 423 К

Каталитическая активность образцов с нанесенным палладием в реакции жидкофазного гидрирования циклогексена существенно зависит от способа приготовления графитовой подложки (рис. 3). Невосстановленные катализаторы Pd/ТПГ-1 и Pd/ТПГ-2 не активны в гидрировании циклогексена при температуре 323 К. Однако невосстановленные образцы, приготовленные нанесением палладия на графитовую подложку ТПГ-3, проявляют достаточно высокую активность при этой температуре.

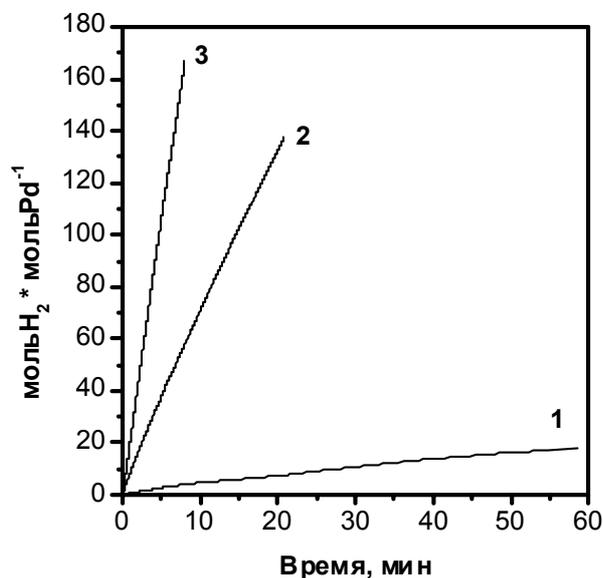


Рис. 3. Кинетические кривые гидрирования циклогексена на катализаторах Pd/ТПГ при 323 К. 1 – 1%Pd/ТПГ-1; 2 – 1%Pd/ТПГ-2; 3 – 1%Pd/ТПГ-3

Восстановление палладиевых катализаторов в токе водорода при температуре 423 К приводит к увеличению их каталитической активности в реакции гидрирования циклогексена (рис. 4). Наибольшую каталитическую активность проявляют образцы, приготовленные нанесением палладия на терморасширенный графит типа ТПГ-3.

Для всех образцов наблюдалось возрастание каталитической активности с повышением температуры предварительного восстановления до 423 К. Дальнейший рост температуры восстановления до 523 К сни-

жает каталитическую активность образца 1%Pd/ТРГ-3, но практически не влияет на активность катализатора 1%Pd/ТРГ-2 (рис. 4).

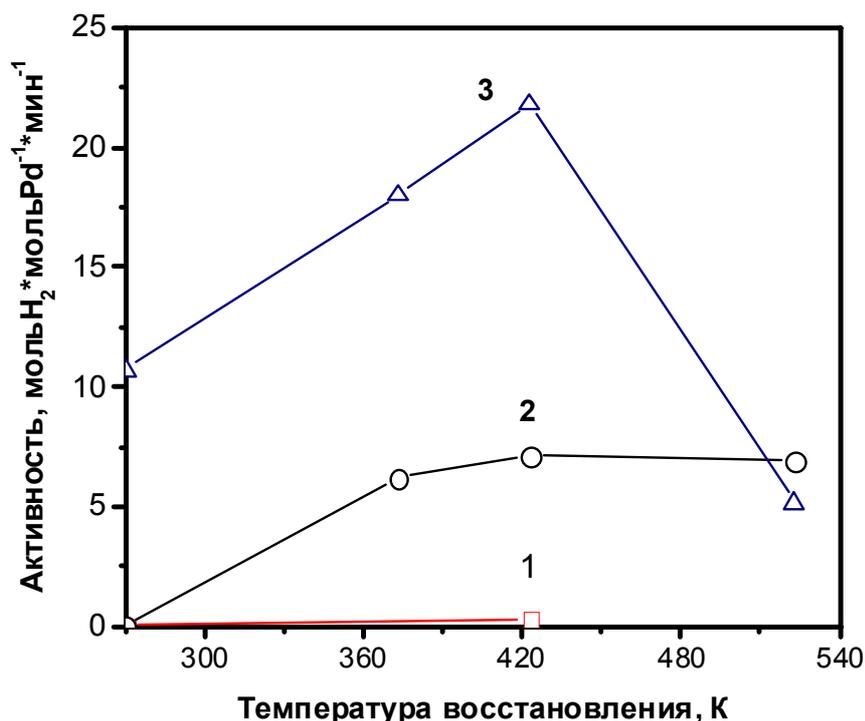


Рис. 4. Зависимость активности катализаторов Pd/ТРГ в реакции гидрирования циклогексена при 323 К от температуры восстановления. 1 – 1%Pd/ТРГ-1; 2 – 1%Pd/ТРГ-2; 3 – 1%Pd/ТРГ-3

Сопоставление результатов каталитических измерений с данными электронной микроскопии позволяет высказать определенные предположения о причинах различия каталитических свойств палладиевых катализаторов на различных углеродных подложках.

Образец 1%Pd/ТРГ-3, проявляющий наибольшую активность в реакции гидрирования циклогексена, характеризуется наличием на его поверхности достаточно крупных частиц металлического палладия дендритного строения с размерами 100 нм и более.

Отличительная черта восстановленного катализатора 1%Pd/ТРГ-2 – наличие высокодисперсных частиц палладия с преобладающим размером 2 нм, которые однородно распределены по поверхности углеродной подложки. Однако этот образец имеет более низкую чем катализатор 1%Pd/ТРГ-3 активность в гидрировании циклогексена.

Для восстановленного катализатора 1%Pd/ТРГ-2 наблюдалось образование островков нанесенного металла с размерами около 5 нм и игольчатых частиц длиной несколько десятков нм и шириной около 5 нм. На снимках HRTEM этих частиц отчетливо видна кристаллическая решетка с параметрами  $d_{111} = 0,225$  нм и  $d_{200} = 0,195$  нм, соответствующая металлическому палладию. Эти частицы дают пониженный контраст изображения ТЕМ, что может характеризовать их как двумерные.

Двумерная морфология частиц свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии палладия с графитовой подложкой типа ТРГ-2. Как известно, это может привести к снижению удельной каталитической активности нанесенного металла. Еще одной причиной пониженной активности палладия на подложке типа ТРГ-2 считается локализация мелких частиц палладия в микропорах носителя, и, как показано в работе [3], такие частицы могут быть недоступны для молекул реагента.

Поскольку при приготовлении терморасширенного графита ТРГ-1 на стадии интеркалирования использовалась серная кислота, низкая каталитическая активность образца 1%Pd/ТРГ-1, возможно, вызвана отравлением нанесенного палладия примесями серы, образовавшейся при термической обработке интеркалированного графита при температуре 1173 К [13].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семиколонов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» / В.А. Семиколонов // Успехи химии. – 1992. – Т.61. – №2. – С. 320-331.
2. Radovic L.R., Rodriguez-Reinoso F. Carbon material in catalysis. /in: Chemistry and Physics of Carbon vol. 25. - New York. Marcel Dekker, 1997. P.243-358.

3. Okhlopkova L.B., Lisitsyn S.A., Behm H.P., Likholobov V.A., On metal blocking in micropores of carbon supports // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2000. – V.71. – No.1. – P.165-171.
4. Семиколонов В.А. Изучение закономерностей формирования нанесенных частиц палладия в катализаторах Pd/C / В.А.Семиколонов, С.П.Лавренко, В.И.Зайковский // *Кинетика и катализ.* – 1994. – Т.35. – № 4. – С.622-625.
5. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С.Фиалков. – М.: Аспект-Пресс, 1997. 718 с.
6. Furdin G. Exfoliation process and elaboration of new carbonaceous materials // *Fuel.* – 1998. – V.77. – P.479-485.
7. Ярошенко А.М. Высококачественные встучивающиеся соединения интеркалированного графита – новые подходы к химии и технологии / А.М.Ярошенко, М.В.Савоськин // *Журнал прикладной химии.* – 1995. – Т.68. – С.1302-1306.
8. Кузнецов Б.Н. Модификация природных графитов российских и украинских месторождений путем интеркаляции и скоростной термообработки / Б.Н.Кузнецов, М.Л.Щипко, Т.П.Милошенко, А.М.Жижаяев, А.В.Рудковский, М.В.Савоськин, А.М.Ярошенко, С.Б.Любчик, Т.Г. Шендрик // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2003. – Т.11. – №3. – С. 515.
9. Cazorla-Amoros D., Alcaniz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A, Linares-Solano A. CO<sub>2</sub> as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons // *Langmuir.* – 1998. – V.14. – P.4589-4596.
10. Pittman C.U., Jiang W., Yue Z.R., Leon y Leon C.A. Surface area and pore size distribution of microporous carbon fibres prepared by electrochemical oxidation // *Carbon.* – 1999. – V.37. – P. 85-96.
11. Dubinin M.M., Polyakov N.S., Kataev L.I. Basic properties of equation for physical vapor adsorption in micropores of carbon adsorbents assuming anormal micropore distribution // *Carbon.* – 1991. – V. 29. – P. 481-488.
12. Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P., Moroz E.M., Boronin A.I., Chuvilin A.L., Licholobov V.A. On the nature of interaction of H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> with the surface of graphite-like carbon materials // *Carbon.* – 1997. – V.35. – P.73-82.
13. Мележик А.В. О природе поверхностных групп микрочашуйчатого графита / А.В.Мележик, В.С.Таланов, Л.В.Макарова, Э.П.Платонова, А.А.Чуйко // *Химия твердого топлива.* – 1991. – №5. – С.13-16.

### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PALLADIUM CATALYSTS ON CARBON SUPPORTS FROM EXFOLIATED NATURAL GRAPHITE

**N.V. Chesnokov, B.N. Kuznetsov, N.M. Mikova, V.A.Finkelshtein**

*The data on synthesis and properties of Pd catalysts on carbon supports obtained by intercalation and subsequent exfoliation of natural graphite are presented. With the use of the adsorption technique and electron microscopy method some regularities between structure of graphite supports, state of supported Pd and its catalytic properties in the model reaction of cyclohexene liquid phase hydrogenation were established.*