

ХИМИЯ CHEMISTRY

УДК 66.097.5 - 032.35

Камбарова Гульнара Бексултановна,
кандидат химических наук
Kambarova Gulnara Beksultanovna,
candidate of chemical sciences

Жоробекова Шарипа Жоробековна,
профессор, академик НАН КР
Jorobekova Sharipa Jorobekovna,
professor, academician of the NAS KR

**СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА
НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Аннотация. Общеизвестно, что в процессах разработки новых материалов используют катализаторы, которые позволяют осуществить целевую трансформацию исходного сырья. В промышленности широко применяются катализаторы на основе редких, переходных и благородных металлов. Для более эффективного использования металлов их наносят на различные носители, которые обладают развитой удельной площадью поверхности, механической прочностью, устойчивостью к действию агрессивных сред, стабильностью и инертностью. На основе приведенных литературных данных показано, что катализаторы, полученные физическими методами, обладают более высокой конверсией и каталитической активностью по сравнению с катализаторами, полученными классическими методами, такими как методы пропитки или восстановления.

Данная статья посвящена обзору литературных источников по способам получения катализаторов на углеродных носителях. Анализ литературных источников предназначен для выбора способов целенаправленной модификации углей Кыргызстана с целью получения высокоэффективных носителей и синтеза нанесенных катализаторов.

Ключевые слова: катализаторы, углеродные носители, синтез, каталитическая активность.

**ОТУРГУЗУЛГАН КАТАЛИЗАТОРЛОРДУН
МУНӨЗДӨМӨЛӨРҮ ЖАНА АЛУУ ЖОЛДОРУ**

Аннотация. Баарына белгилүү болгондой, катализаторлор жаңы материалдарды иштеп чыгууда колдонулат жана алар чийки затты максаттуу түрдө өзгөртүүгө мүмкүндүк берет. Сейрек кездешүүчү, өтмө жана баалуу металлдардын негизиндеги катализаторлор өнөр жайда кеңири колдонулат. Металлдарды эффективдүү пайдалануу үчүн, аларды жогорку беттик аянтка, механикалык бекемдикке, сырткы чөйрөгө туруктуулукка, инерттүүлүккө жана туруктуулукка ээ болгон ар түрдүү ташыгычтарга отургузушат. Келтирилген адабияттык маалыматтарда физикалык методдор менен алынган катализаторлор классикалык методдор менен, мисалы, сиңирүү же калыбына келтирүү методдору менен алынган катализаторлорго салыштырмалуу жогорку конверсиялык жана каталитикалык активдүүлүккө ээ экендиги көрсөтүлгөн.

Бул макала адабий булактардагы көмүртектүү катализаторлорду алуунун ыкмаларын талдоого арналган. Адабий булактарга талдоо жүргүзүү жогорку эффективдүү алып жүрүүчүлөрдү алуу жана катализаторлорду синтездөө үчүн Кыргызстандагы көмүрдү максаттуу түрдө модификациялоо ыкмаларын талдоого арналган.

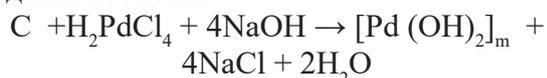
Негизги сөздөр: катализаторлор, көмүртектүү алып жүрүүчүлөр, синтез, каталитикалык активдүүлүк.

METHODS OF OBTAINING AND CHARACTERISTICS OF DEPOSITED CATALYSTS

Abstract. It is well known that catalysts are used in the processes of developing new materials, catalysts are used that allow for the targeted transformation of raw materials. Catalysts based on rare, transitional and noble metals are widely used in industry. For more efficient use of metals, they are applied to various carriers that have a developed specific surface area, mechanical strength, resistance to aggressive environments, stability and inertia. Based on the above literature data, it is shown that catalysts obtained by physical methods have a higher conversion and catalytic activity compared to catalysts obtained by classical methods, such as impregnation or reduction methods. This article is devoted to a review of the literature on methods for obtaining catalysts on carbon carriers. The analysis of literary sources is designed to selection of methods of targeted modification of coals in Kyrgyzstan in order to obtain highly efficient carriers and synthesis of deposited catalysts.

Key words: catalysts, carbon carriers, synthesis, catalytic activity.

Основное содержание. Различают следующие методы синтеза нанесенных катализаторов: соосаждение, пропитка, ионный обмен, сжигание, золь-гель метод и др. **В методе соосаждения** гидроксид переходного металла осаждают на носитель в процессе гидролиза соли. В качестве гидролизующих соединений используют мочевины и аммиачную воду. Например, в работе [1] получен палладиевый катализатор реакцией гидролиза хлоридов палладия с образованием гидроксидов и нанесением их на углеродный носитель:



Гидролизу $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ способствуют разбавление раствора, повышение pH от 1 до 3 и снижение концентрации Cl^- . В результате происходит образование полимерного гидроксида, при этом росту полимерной цепи способствует увеличение концентрации H_2PdCl_4 в реакционной системе. Последующее восстановление осажденного гидроксида палладия боргидридом калия позволяет получать высокодисперсные наночасти-

цы Pd (менее 5 нм) практически на любых углеродных носителях [2]. Другим вариантом этого метода является гидролиз щелочью соединений палладия с последующим восстановлением образующихся продуктов формальдегидом, при этом получают катализаторы высокой степени дисперсности [3]. Фаркас и др. [4] синтезировали катализаторы добавлением $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ в водную суспензию углеродного носителя, затем доводили pH раствора до 10–11 добавлением KOH . Осажденный $\text{Pd}(\text{OH})_2$ восстанавливали формиатом натрия или H_2 . Результаты исследований показали, что восстановление водородом приводит к гораздо более высокой дисперсности палладия, чем восстановление формиатом. Можно получить палладиевые катализаторы на углеродном носителе с малым размером частиц металлического палладия (средний размер 3,2 нм), если восстановление адсорбированных на поверхности углеродного носителя хлоридных комплексов палладия проводить боргидридом натрия в водном растворе NH_4F и H_3BO_3 [5].

Метод пропитки основан на поглощении прекурсоров катализатора носителем. В данном методе распределение активного компонента в носителе возможно контролировать. Например, методом пропитки растворами PdCl_2 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получали монометаллические Pd/SiO_2 и CaPd/SiO_2 катализаторы типа «egg-shell» [6]. В работе [7] получен палладиевый катализатор методом пропитки активированных углей растворами H_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Авторы [8] синтезировали палладиевый катализатор на мезопористом углеродном носителе пропиткой тетраэтилортосиликатом, сахарозой и солью палладия споследующей карбонизацией и удалением SiO_2 -темплата фтористым водородом. Недостатки данного метода, заключаются в многостадийности процесса, необходимости контроля физико-химических свойств растворов, уменьшении каталитической активности за счет адсорбции нежелательных компонентов на активных центрах металла [9].

В методе ионного обмена подвижные протоны на поверхности носителя обмениваются на катионы прекурсора. В работе [10] описывается получение катализаторов взаимодействием углеродного носителя с водными растворами $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ в атмосфере азота при комнатной температуре и перемешивании. Далее соль восстанавливают, полученный катализатор фильтруют и сушат в инертной атмосфере. Прокаливание при температуре 200°C споследующим восстановлением водородом при той же температуре позволяет получать катализаторы с размером частиц металлического палладия 2-8 нм [11].

Были получены палладиевые катализаторы на активированном угле из катионных комплексов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ [12]. Образцы после нанесения палладиевых солей высушивали при 107°C споследующей дегазацией в вакууме при той же температуре и подвергали восстановлению чистым водородом. При использовании указанных комплексов в качестве каталитических прекурсоров образуются частицы палладия

низкой дисперсности. Авторы считают, что это связано с характером восстановления адсорбированного комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ водородом, в результате чего образуется мобильная частица $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2]$, которая ответственна за легкую агрегацию частиц. Если сначала термическим путем разложить исходный комплекс Pd(II) в атмосфере гелия, то после восстановления водородом наблюдается более высокое значение дисперсности металла. Предложено несколько возможных объяснений влияния функциональных групп углеродной поверхности на дисперсность палладия в катализаторах, исследованных в данной работе. Ионный обмен и адсорбция из водных растворов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2$ позволяют получать палладиевые катализаторы на углеродных носителях с размером частиц 2 - 6 нм [13].

Золь-гель метод заключается в последовательных стадиях образования и роста коллоидных частиц и связывании их в гель. Для получения катализаторов данным методом используют нитраты металлов в качестве активного компонента. Роль текстурообразующего компонента выполняют оксиды кремния или алюминия. Они стабилизируют активный компонент и предотвращают его спекание в процессе дальнейшей обработки [14]. Метод применяют для синтеза высокодисперсных катализаторов с узким распределением частиц металла по размерам. В работе [15] описан достаточно простой способ получения высокодисперсных палладиевых наночастиц на углеродном носителе Vulcan XC-72 без стабилизирующих соединений. При получении катализаторов без использования поверхностно-активных веществ авторы применяли аммиак для управления реакцией, чтобы избежать осаждения $\text{Pd}(\text{OH})_2$. Таким образом предотвращалась агрегация палладиевых наночастиц.

В литературе описано множество вариантов метода нанесения коллоидных частиц металла, стабилизированных различными добавками, экстракцией в органический растворитель, формированием обратных

мицелли т.п. При этом размер частиц может составлять 1 нм [16], но не всегда катализаторы, полученные из коллоидов, отличаются высокой дисперсностью [17].

Наиболее привлекательными способами получения катализаторов являются **физические методы**, позволяющие наносить активные металлы на поверхность носителя без использования растворов прекурсоров металлов.

Существуют следующие физические методы синтеза катализаторов - электронно-лучевое [18], магнетронное [19], химическое парофазное осаждение (CVD-процесс) [20], металлопаровой синтез [21] и т.д.

В отличие от классических методов, при синтезе катализаторов физическими методами отсутствует адсорбция нежелательных примесей на катализаторе. Однако данными методами сложно получить катализаторы островкового типа и контролировать размеры получаемых частиц, что является важными факторами в синтезе наиболее эффективных и оптимизированных катализаторов [22].

Авторами работы [23] предложен способ активации металлоксидного Ni/Mg катализатора воздействием переменного электромагнитного поля напряженностью до 12 Тл на раствор прекурсоров. Предполагается, что активация раствора прекурсоров катализатора в переменном электромагнитном поле происходит за счет интенсифицирования процесса растворения компонентов, составляющих каталитическую систему, и структурирования растворителя. Таким образом, под действием переменного электромагнитного поля происходит разделение гидроксильных и гидроксониевых ионов на вращающиеся навстречу друг другу ассоциаты, которые перестают вращаться при исчезновении магнитного поля. Для образования ассоциатов необходимо преодолеть определенный активационный барьер, чему способствует кратковременное воздействие переменного электромагнитного поля.

Известен способ активации палладий содержащих полимерных катализаторов

гидрирования ацетиленовых спиртов, который включает воздействие ультразвуком на палладий содержащий полимерный катализатор, нанесенный на Al_2O_3 . Воздействие осуществляют ультразвуком с частотой 20-22 кГц с интенсивностью ультразвукового воздействия 4-30 Вт/см² в течение 30-180 с в толуоле [24].

Известен также способ физико-химической обработки плоских и гранулированных образцов углеродных материалов, при котором поверхность углеродных образцов обрабатывают холодной плазмой [25]. Обработку проводят при низком давлении в присутствии аммиачно-кислородной смеси. Способ позволяет химически активировать поверхность обрабатываемых образцов путем прививки кислородо- или азотосодержащих химических групп. К недостаткам способа относится малая эффективность его применения для активации углеродных носителей электрохимических катализаторов, таких как сажа, нанотрубки или нановолокна, обладающих высоко развитой поверхностью. Из-за сцепления и укрупнения частиц при их механическом перемешивании значительно уменьшается активная поверхность углеродного носителя, при этом часть поверхности углеродного носителя остается недоступной потоку обрабатывающей плазмы. Кроме того, к недостаткам данного способа относится ограниченная область его применения. В частности, он применим только в случае дальнейшего использования химических методов осаждения частиц катализатора. Наличие привитых кислород-или азотосодержащих химических групп не обеспечивает осаждения на них частиц катализатора при дальнейшем использовании физических методов напыления катализатора.

В последнее время активно развивается метод импульсной лазерной абляции, который заключается в облучении твердых веществ лазерными импульсами высокой энергии, при этом происходит осаждение частиц металла из плазмы на носитель. Этим методом можно получить островковые

структуры катализаторов с узким распределением частиц по размерам и химическому составу. При этом исследуется влияние интенсивности и длительности лазерного импульса, давления и вида фонового газа на состав и параметры получаемых частиц [26].

С помощью метода лазерной абляции [27] были синтезированы монометаллические (Rh), биметаллические (Rh/Pt), триметаллические (Rh/Pt/Au) катализаторы на носителях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Y-ZrO_2 с узким распределением частиц на поверхности носителя. Размер частиц контролировался расстоянием между носителем и облучаемой мишенью. Полученные катализаторы испытывались в окислении пропилена до пропиленоксида и ацетона.

В работе [28] с помощью лазерной абляции были получены катализаторы Pt/углеродные нанотрубки (0,50 масс.% Pt), Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,47 масс.% Pt), Pt/ SiO_2 (0,51 масс.% Pt), Pd/углеродные нанотрубки (0,52 масс.% Pd), Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,50 масс.% Pd), Pd/ SiO_2 (0,49 масс.% Pd). Катализаторы были испытаны в жидкофазном гидрировании о-хлорнитробензола до о-хлоранилина.

В статье [29] описано получение металлических катализаторов на углеродном носителе с развитой поверхностью мезопор методом радиационного облучения. Прекурсор, содержащий металл, смешивали с водой и пропанолом до образования однородной массы. Далее через смесь пропускали азот для удаления воздуха. После удаления воздуха раствор облучали Co-60 при непрерывном перемешивании. После облучения раствор промывали смесью воды и спирта и сушили при 70°C в течение суток. Показано,

что при облучении образуются более мелкие наночастицы (3 нм). Авторы связывают это с отсутствием диффузии и более однородным протеканием реакции в системе, поскольку реагенты образуются при радиолитическом расщеплении воды. Полученные катализаторы имеют высокую каталитическую активность в сравнении с катализаторами, полученными методом восстановления.

В работе [30] получены катализаторы в виде наночастиц Co/Pd (ядро-оболочка) на поверхности углеродных трубок радиационным методом. Углеродные нанотрубки диспергировали в смеси вода-изопропанол ультразвуком. Далее добавляли прекурсор (соли кобальта и палладия) и облучали. Полученный катализатор содержит биметаллические частицы размером 10-20 нм. Структура ядро-оболочка подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

В радиационных методах в зависимости от мощности дозы можно получать наночастицы, более мелкие по сравнению с полученными методами восстановления.

На основе приведенных литературных данных можно заметить, что катализаторы, полученные физическими методами, обладают более высокой конверсией и каталитической активностью по сравнению с катализаторами, полученными классическими методами, такими как методы пропитки или восстановления.

Анализ литературных источников предназначен для выбора способов целенаправленной модификации углей Кыргызстана с целью получения высокоэффективных носителей и синтеза нанесенных катализаторов.

Литература

1. *Пишеницын Н.К., Гинзбург С.И.* Изучение гидролиза комплексных хлоридов платиновых металлов и pH начала выделения их гидроокисей // Изв. сектора платины АН СССР. 1949. Вып.2. С. 100–114.
2. *Takashi Harada, Shigeru Ikeda, Mayu Miyazaki, Takao Sakata, Hiroto Mori, Michio Matsumura.* A simple method for preparing highly active palladium catalysts loaded on various carbon supports for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2007. V. 268. P. 59–64.

3. Jin H., Park S.E., Lee J.M., Ryu S.K. The shape-selectivity of activated carbon fibers as a palladium catalyst support // *Carbon*. 1996. V. 34. № 3. P. 429–432.
4. Farkas G., Hegedus L., Tungler A., Mathe T., Figueiredo J.L., Freitas M. Effect of carbon support properties on enantioselective hydrogenation of isophorone over palladium catalysts modified with (–)- dihydroapovincaminic acid ethyl ester // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2000. V. 153. P. 215–219.
5. Lingling Z., Tianhong L., Jianchun B., Yawen T., Cun L. Preparation method of an ultra-fine carbon supported Pd catalyst as an anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell // *Electrochem. Commun.* 2006. V. 8. P. 1625–1627.
6. Song J. R. et al. Preparation and characterization of novel Pd/SiO₂ and Ca–Pd/SiO₂ egg-shell catalysts with porous hollow silica // *Applied Surface Science*. 2006.V. 253. №. 5.P. 2678-2684.
7. Gurrath M. et al. Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface // *Carbon*. 2000. V. 38. №. 8.P. 1241-1255.
8. Hu Q. et al. Direct synthesis of palladium-containing mesoporous carbon // *Microporous and mesoporous materials*. 2005. V. 81. №. 1. P. 149-154.
9. Suresh G. et al. Tailoring the synthesis of supported Pd catalysts towards desired structure and size of metal particles // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010. V. 12. №. 18. P. 4833-4842.
10. Markus H., Plomp A.J., Maki-Arvela P., Bitter J.H., Murzin D. Yu. The influence of acidity of carbon nanofibre-supported palladium catalysts in the hydrogenolysis of hydroxymatairesinol // *Catalysis Lett*. 2007. V. 113. №. 3-4. P. 141–146.
11. Jun-Sheng Z., Xin-Sheng Z., Ping L., Jun Z., Xing-Gui Z., Wei-Kang Y. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium // *Electrocatalyst-Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. № 5. P. 895–900.
12. Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H.P., Okhlopkova L.B., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A. Palladium catalysts on activated carbon supports influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface // *Carbon*. 2000. V. 38. № 8. P. 1241–1255.
13. Tribolet P., Kiwi-Minsker L. Palladium on carbon nanofibers grown on metallic filters as novel structured catalyst // *Catalysis Today*. 2005. V. 105. № 3-4. P. 337–343.
14. Inaga K.M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T. Nitrogen-doped carbon materials // *Carbon*. 2018. V. 132. P. 104-140.
15. Huanqiao L., Gongquan S., Qian J., Mingyuan Z., Shiguo S., Qin X. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation // *Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. P. 1410–1415.
16. Bradley J.S., Millar J.M., Hill E.W., Behal S. Surface chemistry on transition metal colloids. An infrared and NMR study of carbon monoxide adsorption on colloidal platinum // *J. Catalysis*. 1991. V. 129. № 2. P. 530–539.
17. Troitski S.Y., Serebriakova M.A., Fedotov M.A., Ignashin S.V., Chuvilin A.L., Moroz E.M., Novgorodov B.N., Kochubey D.I., Likholobov V.A., Blanc B., Gallezot P. Synthesis and study of palladium colloids and related catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2000. V. 158. № 1. P. 461–465.
18. Srinivasan R. et al. Micromachined reactors for catalytic partial oxidation reactions // *AIChE Journal*. 1997. V. 43. №. 11.P. 3059-3069.
19. Mougenot M. et al. PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electro-oxidation of glycerol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011.V. 107. №. 3.P. 372-379.

20. *Mu X. et al.* The preparation of Pd/SiO₂ catalysts by chemical vapor deposition in a fluidized-bed reactor // *Applied Catalysis A: General*. 2003.V. 248. №. 1.P. 85-95.
21. *Said-Galiev E. E. et al.* Structure of mono-and bimetallic heterogeneous catalysts based on noble metals obtained by means of fluid technology and metal-vapor synthesis // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2012.V. 86. №. 10. P. 1602-1608.
22. *Аксенов И. А.* Наноструктурированные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов// диссертация... кандидата химических наук. Москва, 2014. 160 с.
23. *Нескоромная Е.А., Бабкин А.В., Бураков А.Е., Романцова И.В., Кучерова А.Е.* Создание гибридных углеродных наносорбентов комплексной очистки водных сред// *Вестник ТГТУ*. Т. 21. С. 339.
24. Патент РФ № 2220770. МПКВ01J 37/34. 2004.
25. *Favia P., de Vietro N., Di Mundo R., Fracassi F., Agostino R.* Tuning the acid base surface character of carbonaceous materials by means of cold plasma treatments// *Plasma processes and polymers*. 2006. №3. P. 66-74.
26. *Marine W. et al.* Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation // *Applied surface science*. 2000.V. 154.P. 345-352.
27. *Senkan S. et al.* High-throughput metal nanoparticle catalysis by pulsed laser ablation // *Catalysis today*. 2006.V. 117. №. 1.P. 291-296.
28. *Jiang L. et al.* Selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene (o-CNB) over supported Pt and Pd catalysts obtained by laser vaporization deposition of bulk metals // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009.V. 310. №. 1.P. 144-149.
29. *Chai G.S., B. Fang, J.-S. Yu.* γ -Ray irradiation as highly efficient approach for synthesis of supported high Pt loading cathode catalyst for application in direct methanol fuel cell // *Electrochemistry Communications*. 2008.V. 10.P. 1801–1804.
30. *Lee K.-P., Lee Se-H., Sundaram K.Sh. et al.* Preparation of Co/Pd alloy particles dispersed multiwalled carbon nanotube supported nanocatalysts via gamma irradiation // *Radiation Physics and Chemistry*. 2012. V. 81.P.1422–1425.