
doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.03.063>

УДК 544.478.1

**Е.Ю. Калишин, В.В. Ордынский, И.Б. Бычко,
З.В. Кайданович, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак**

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев
E-mail: kalishyn.yevhen@gmail.com

Влияние природы носителя на каталитическую активность наночастиц палладия в реакции гидрирования *o*-нитротолуола

Представлено членом-корреспондентом НАН Украины П.Е. Стрижаком

*Изучена каталитическая активность нанокompозитных материалов на основе нанесенных из коллоидного раствора на активированный уголь, азотсодержащие углеродные нанотрубки, графит и γ - Al_2O_3 наночастиц палладия в реакции гидрирования *o*-нитротолуола. Обнаружено существенное влияние природы углеродного носителя на активность таких катализаторов. Показано, что коллоидный палладий характеризуется наибольшей активностью. Установлено, что использование носителей, способных необратимо взаимодействовать с продуктами реакции, существенно снижает удельную каталитическую активность нанесенных катализаторов.*

Ключевые слова: наночастицы палладия, размерный эффект, гидрирование этилена.

Нанесенные на уголь Pd-содержащие катализаторы широко используются в процессах гидрирования тонкого органического синтеза и промышленности, в частности в реакциях жидкофазного гидрирования нитротолуолов в толуидины [1]. Такой процесс является важной стадией в промышленности в производстве крезолов, трифенилметанового, сернистых и азокрасителей, ингибиторов коррозии и получения хлортолуолов [2].

Активность палладиевых катализаторов существенно зависит от целого ряда факторов, наиболее важным из которых является дисперсность нанесенного металла. Изменение каталитической активности и селективности при переходе от макроскопических объектов к наночастицам размером 2–10 нм обусловлено изменением ряда физико-химических показателей, в частности энергии электронных переходов, температуры плавления, магнитных свойств, удельной поверхности активной фазы катализатора и тому подобное [3–5].

Носитель вследствие наличия ряда поверхностных физико-химических свойств (полярность, липо- или гидрофильность, кислотность/основность) взаимодействует с субстратом, тем самым влияя на протекание химической реакции, что может привести к побочным эффектам [6]. В результате взаимодействия носителя с нанесенным металлом могут изме-

© Е.Ю. Калишин, В.В. Ордынский, И.Б. Бычко, З.В. Кайданович, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак, 2017

няться структурные и электронные свойства металла, которые, в свою очередь, оказывают влияние на протекание процессов на поверхности активной фазы катализатора, т. е. на стадии адсорбции/десорбции (энтальпии и энергии активации) и поверхностные реакции (энергии активации) [7].

Высокую активность катализаторов жидкофазного гидрирования обеспечивает использование углеродных материалов в качестве носителей [8]. Активность нанесенных на углеродные носители палладиевых катализаторов существенным образом зависит от ряда факторов, главными из которых можно выделить такие, как дисперсность нанесенного палладия, природа и структура, в частности пористость, углеродного носителя, а также природа и концентрация кислородсодержащих функциональных групп [9]. Дисперсность палладия, соответственно размер наночастиц палладия, в основном определяется способом нанесения металла, или палладиевых солей на носитель, количеством нанесенного палладия, структурой поверхности углеродного носителя и способом восстановления и термообработки катализатора [10]. Соответственно, увеличение содержания палладия и необходимость восстановления при повышенных температурах приводит к образованию наночастиц большего размера, уменьшению производительности катализаторов с высоким содержанием палладия (например, 10 %) по сравнению с катализаторами с меньшим содержанием металла [11].

Пористая структура носителя обычно существенно влияет на активность катализатора “палладий на угле”, поскольку на носителях с развитой структурой микропор значительная часть наночастиц палладия инкапсулирована в микропорах, что затрудняет доступ к поверхности объемных молекул, следовательно, активность таких катализаторов снижается [12]. Таким образом, для создания оптимального катализатора в каждом случае необходимо разрабатывать индивидуальную методику приготовления с учетом многих факторов.

Существующие методики приготовления катализаторов обычно базируются на методах пропитки или осаждения солей палладия с последующим восстановлением [8]. Целью настоящего исследования является разработка метода получения нанокompозитных материалов на основе нанесенных наночастиц палладия контролируемого размера и установление влияния носителя на активность нанесенного палладия. Для этого соответствующий носитель пропитывали раствором, содержащим наночастицы палладия заданного размера. Размер нанесенных наночастиц определяли размером наночастиц в коллоидном растворе, который остается неизменным после нанесения наночастиц на носитель. Каталитическую активность полученных материалов изучали в жидкофазной реакции гидрирования *o*-нитротолуола.

Экспериментальная часть. В работе использовали следующие реактивы: PdCl₂ (99,9 %), поливинилпирролидон (99,95 %, M = 58000), этиленгликоль (“х. ч”), натрия гидроокись (“ч. д. а.”), ацетон (“х. ч.”), этиловый спирт (96 %), *o*-нитротолуол (99 %).

В качестве углеродных носителей использовали активированный уголь СКТ, азотсодержащие углеродные нанотрубки, графит и γ -Al₂O₃.

Синтез коллоидного раствора наночастиц палладия проводили согласно методикам [13, 14]. Навески поливинилпирролидона и гидроксида натрия растворяли в этиленгликоле при постоянном интенсивном перемешивании и нагревании с обратным холодильником. Полу-

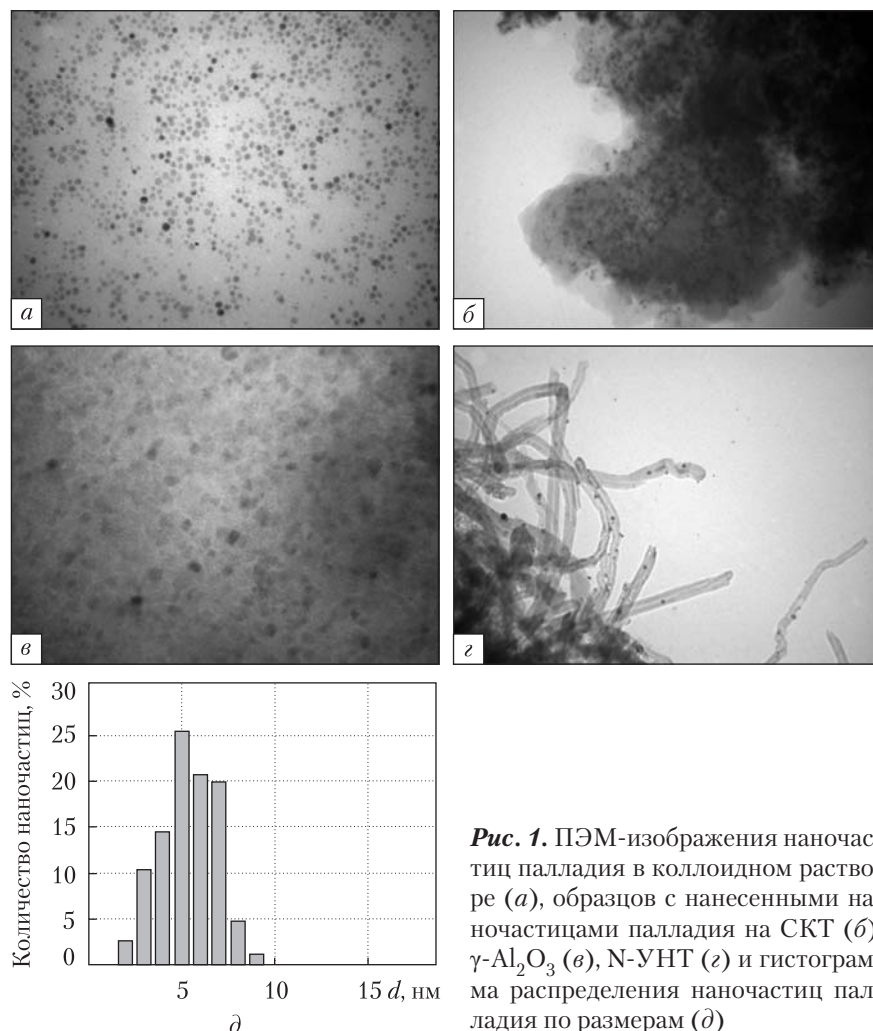


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц палладия в коллоидном растворе (а), образцов с нанесенными наночастицами палладия на СКТ (б), γ - Al_2O_3 (в), N-УНТ (г) и гистограмма распределения наночастиц палладия по размерам (д)

ченную реакционную смесь нагревали до $120\text{ }^\circ\text{C}$ и медленно по каплям добавляли водный раствор PdCl_2 . Полученный раствор выдерживали при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин и охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся коллоид, содержащий стабилизированные поливинилпирролидоном наночастицы палладия, осаждали ацетоном при перемешивании с последующим редиспергированием выпавшего осадка в этиловом спирте.

Катализаторы с нанесенными наночастицами палладия на углеродный носитель получали следующим образом. К предварительно высушенным при $200\text{ }^\circ\text{C}$ углеродным носителям добавляли необходимый объем коллоидного раствора, исходя из содержания 1 % Pd в готовом катализаторе, и высушивали, периодически перемешивая, при $75\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$, не допуская закипания раствора, с дальнейшим высушиванием при $160\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.

Нанесение наночастиц палладия на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляли следующим образом. Носитель предварительно измельчали, отбирали фракцию $0,25\text{--}0,5\text{ мм}$, прокаливали при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи. Охлажденный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ смешивали с соответствующим количеством коллоида палладия для получения 1 % Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и упаривали при $75\text{ }^\circ\text{C}$ с периодическим

Значения удельной поверхности, определенной методом БЭТ, содержание и концентрация кислотных центров носителя

Носитель	Поверхность, м ² /г	Содержание кислотных центров, мкмоль/г (количество групп на 1 нм ²)
СКТ	970	87 (0,05)
Графит	25	16 (0,4)
N-УНТ	175	500 (1,7)
γ -Al ₂ O ₃	240	350 (1,0)

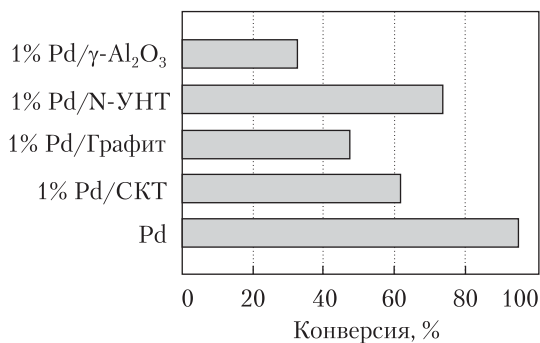


Рис. 2. Активность полученных образцов в реакции жидкофазного гидрирования *o*-нитротолуола ($T = 50$ °C, $t = 60$ мин, $m_{Pd} = 2,5$ мг, $V = 24$ мл, $C_{o\text{-нитротолуол}} = 0,1$ М)

перемешиванием до полного высыхания катализатора. Образовавшуюся массу высушивали при 120 °C в течение 4 ч.

Образцы для получения ПЭМ-изображений готовили путем нанесения капли коллоидного раствора наночастиц в этиловом спирте на медную сетку, покрытую тонкой углеродной пленкой. Для построения диаграмм распределения частиц по размерам использовали выборку из 600–800 частиц. Образцы Pd/ γ -Al₂O₃ растирали в агатовой ступке до порошкообразного состояния и диспергировали в этиловом спирте, после чего аналогичным образом получали ПЭМ-изображения. Исследование наночастиц палладия проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ-125К.

Содержание и концентрацию кислотных центров определяли по методу Бёма, который сводится к следующему [15]. Навеску образца выдерживали в 0,05 н растворе NaOH в течение суток, после чего образец отфильтровывали и в фильтрат добавляли заданный объем соляной кислоты. Полученную пробу титровали потенциметрически 0,05 н раствором едкого натра.

Активность полученных катализаторов изучали в реакции жидкофазного гидрирования *o*-нитротолуола статическим методом согласно следующей методике. В 25 мл 0,1 М раствора *o*-нитротолуола в этаноле вносили навеску катализатора, после чего в реакционную смесь барботировали водород при 50 °C в течение 60 мин. После проведения реакции катализатор отфильтровывали и фильтрат анализировали с помощью УФ спектрометра с использованием калибровочных графиков. Во всех случаях масса палладия в реакции составляла 2,5 мг.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены типичные ПЭМ-изображения наночастиц палладия в коллоидном растворе и образцов Pd/СКТ, Pd/N-УНТ, Pd/ γ -Al₂O₃, а также соответствующая гистограмма распределения частиц по размерам. Анализ полученных данных показывает, что наночастицы палладия при осаждении на подложку относительно равномерно распределяются по поверхности носителя, не агрегируют и не образуют агломератов. В образце преобладают наночастицы с диаметром 5–8 нм, средний диаметр которых составляет 5,5 нм. Распределение по размерам наночастиц является гауссовым со среднеквадратическим отклонением $\sigma = 1,3$ нм.

В таблице приведены значения поверхности носителей, определенные методом БЭТ по изотермам адсорбции/десорбции азота, и содержание поверхностных кислотных центров, определенных методом титрования по Бёму. Анализ полученных данных показывает, что, несмотря на наиболее развитую поверхность, концентрация кислотных центров в образце СКТ наименьшая, в то время как наибольшая концентрация характерна для образца N-УНТ.

Как следует из результатов каталитического эксперимента (рис. 2), нанесенные наночастицы палладия обладают наибольшей каталитической активностью. Нанесение наночастиц палладия на такие носители, как графит или активированный уголь СКТ приводит к заметному снижению активности в среднем на 15 %. Частицы палладия, нанесенные на углеродные нанотрубки, характеризуются каталитической активностью в два, а нанесенные на оксид алюминия — в три раза меньшей.

Поскольку во всех экспериментах количество и размер частиц были одинаковы, мы исходим из того, что активная поверхность палладия также одна и та же. Уменьшение каталитической активности палладия в случае его нанесения на графит и уголь СКТ может быть связано с экранированием одной из граней наночастиц поверхностью носителя. При этом наличие развитой пористой структуры в СКТ создает дополнительные диффузионные ограничения, что приводит к еще большему снижению активности катализатора Pd/СКТ по сравнению с Pd/графит. Однако более существенное снижение активности наночастиц палладия, нанесенных на N-УНТ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, простым экранированием одной из граней наночастиц носителем объяснить нельзя.

Кислотность N-УНТ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в целом существенно больше, чем остальных носителей. Поскольку продуктом реакции является такое сильное основание, как амин, вполне вероятно, что при гидрировании нитротолуола на палладии образовавшийся толуидин взаимодействует с кислотными группами на носителе N-УНТ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Такое взаимодействие, скорее всего, может приводить не только к необратимой адсорбции, но и к процессам олигомеризации, в результате чего выход продукта реакции существенно снижается. При этом более существенное снижение активности в случае носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ связано, скорее всего, не с кислотностью, а с развитой пористой структурой оксида алюминия, которая способствует ограничению транспорта реагентов к активному компоненту в порах в случае олигомеризации продуктов реакции в порах. Такая проблема для носителя N-УНТ отсутствует, поскольку поверхность нанотрубок является равнодоступной для всех реагентов.

Таким образом, показано, что каталитическая активность монодисперсных наночастиц палладия в реакции гидрирования нитротолуола существенно зависит от природы носителя. При нанесении наночастиц палладия удельная массовая каталитическая активность уменьшается вследствие уменьшения активной поверхности. Кроме того, наличие на поверхности носителя кислотных центров приводит к необратимой адсорбции на них продуктов реакции, что также снижает каталитическую активность нанесенных катализаторов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Blondet F.P., Vincent T., Guibal E. Hydrogenation of nitrotoluene using palladium supported on chitosan hollow fiber: catalyst characterization and influence of operative parameters studied by experimental design methodology. *Int. J. Biol. Macromol.* 2008. **43**, Iss. 1. P. 69–78.
2. Acton Q. A. *Advances in Toluene Research and Application*. Atlanta: Scholarly Editions, 2013. 77 p.
3. Hansen P. L., Wagner J. B., Helveg S. et al. Atom-resolved imaging of Dynamic Shape Changes in Supported Copper Nanocrystals. *Science*. 2002. **295**, Iss. 5562. P. 2053–2055.
4. Wu Z., Chen J., Di Q., Zhang M. Size-controlled synthesis of a supported Ni nanoparticle catalyst for selective hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol. *Catal. Commun.* 2012. **18**. P. 55–59.
5. Kim H., Lim S. C., Lee Y. H. Size effect of two-dimensional thermal radiation. *Phys. Lett. A*. 2011. **375**, Iss. 27. P. 2661–2664.
6. Borodziński A., Cybulski A. The kinetic model of hydrogenation of acetylene–ethylene mixtures over palladium surface covered by carbonaceous deposits. *Appl. Catal. A-Gen.* 2000. **198**, Iss. 1–2. P. 51–66.
7. Yen P.W., Chou T.C. Temperature programmed oxidation of palladium catalyst: effect of support on the oxygen adsorption behavior. *Appl. Catal. A-Gen.* 2000. **198**, Iss. 1–2. P. 23–31.
8. Toebes M. L., van Dillen J. A., de Jong K. P. Synthesis of supported palladium catalysts. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2001. **173**, Iss. 1–2. P. 75–98.
9. Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. 1998. **36**, Iss. 3. P. 159–175.
10. Roth D., Gélín P., Kaddouri A. et. al. Oxidation behavior and catalytic properties of Pd/Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of methane. *Catal. Today*. 2006. **112**, Iss. 1–4. P. 134–138.
11. Pisanu A.M., Gigola C.E. NO decomposition and NO reduction by CO over Pd/α-Al₂O₃. *Appl. Catal. B-Environ.* 1999. **20**, Iss. 3. P. 179–189.
12. Ng Y.H., Ikeda S., Harada T. et. al. High Sintering Resistance of Platinum Nanoparticles Embedded in a Microporous Hollow Carbon Shell Fabricated Through a Photocatalytic Reaction. *Langmuir*. 2008. **24**, Iss. 12. P. 6307–6312.
13. Xiong Y., Chen J., Wiley B. et. al. Understanding the Role of Oxidative Etching in the Polyol Synthesis of Pd Nanoparticles with Uniform Shape and Size. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. **127**, Iss. 20. P. 7332–7333.
14. Grace A.N., Pandian K. One pot synthesis of polymer protected Pt, Pd, Ag and Ru nanoparticles and nanoprisms under reflux and microwave mode of heating in glycerol—A comparative study. *Mat. Chem. Phys.* 2007. **104**, Iss. 1. P.191–198.
15. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994. **32**, Iss. 5. P. 759–769.

Поступило в редакцію 28.07.2016

REFERENCES

1. Blondet, F. R., Vincent, T., Guibal, E. (2008). Hydrogenation of nitrotoluene using palladium supported on chitosan hollow fiber: catalyst characterization and influence of operative parameters studied by experimental design methodology. *Int. J. Biol. Macromol.*, 43, Iss. 1, pp. 69-78.
2. Acton, Q. A. (2013). *Advances in Toluene Research and Application*. Atlanta: Scholarly Editions.
3. Hansen, P. L., Wagner, J. B., Helveg, S., Rostrup-Nielsen, J. R., Clausen, B. S. & Topsoe, H. (2002). Atom-Resolved Imaging of Dynamic Shape Changes in Supported Copper Nanocrystals. *Science*, 295, Iss. 5562, pp. 2053-2055. doi: <https://doi.org/10.1126/science.1069325>
4. Wu, Z., Chen, J. & Di, Q., Zhang, M. (2012). Size-controlled synthesis of a supported Ni nanoparticle catalyst for selective hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol. *Catal. Commun.*, 18, pp. 55-59.
5. Kim, H., Lim., S. C. & Lee, Y. H. (2011). Size effect of two-dimensional thermal radiation. *Phys. Lett. A.*, 375, Iss. 27, pp. 2661-2664.
6. Borodziński, A. & Cybulski, A. (2000). The kinetic model of hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures over palladium surface covered by carbonaceous deposits. *Appl. Catal. A-Gen.*, 198, Iss. 1-2, pp. 51-66.
7. Yen, P. W. & Chou, T. C. (2000). Temperature programmed oxidation of palladium catalyst: effect of support on the oxygen adsorption behavior. *Appl. Catal. A-Gen.*, 198, Iss. 1-2, pp. 23-31.
8. Toebes, M. L., van Dillen, J. A. & de Jong K. P. (2001). Synthesis of supported palladium catalysts. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 173, Iss. 1-2, pp. 75-98.

- Rodriguez-Reinoso, F. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36, Iss. 3, pp. 159-175.
- Roth, D., Celin, P., Kaddouri, A., Garbowski, E., Primet, M. & Tena, E. (2006). Oxidation behaviour and catalytic properties of Pd/Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of methane. *Catal. Today*, 112, Iss. 1-4, pp. 134-138.
- Pisanu, A. M., Gigola, C. E. (1999). NO decomposition and NO reduction by CO over Pd/ α -Al₂O₃. *Appl. Catal. B-Environ.*, 20, Iss. 3, pp. 179-189.
- Ng, Y. H., Ikeda, S., Harada, T. et al. (2008). High Sintering Resistance of Platinum Nanoparticles Embedded in a Microporous Hollow Carbon Shell Fabricated Through a Photocatalytic Reaction. *Langmuir*. 24, Iss. 12, pp. 6307-6312.
- Xiong Y., Chen, J., Wiley, B., Xia, Y. & Yin, Y. (2005). Understanding the Role of Oxidative Etching in the Polyol Synthesis of Pd Nanoparticles with Uniform Shape and Size. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, Iss. 20, pp. 7332-7333. doi: <https://doi.org/10.1021/ja0513741>.
- Grace, A. N. & Pandian, K. (2007). One pot synthesis of polymer protected Pt, Pd, Ag and Ru nanoparticles and nanoprisms under reflux and microwave mode of heating in glycerol-A comparative study. *Mat. Chem. Phys.*, 104, Iss. 1, pp. 191-198.
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32, Iss. 5, pp. 759-769.

Received 28.07.2016

Є.Ю. Калишин, В.В. Ординський, І.Б. Бичко,
З.В. Кайданович, А.І. Трипольський, П.Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ
E-mail: kalishyn.yevhen@gmail.com

ВПЛИВ ПРИРОДИ НОСІЯ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ НАНОЧАСТИНОК ПАЛАДІЮ В РЕАКЦІЇ ГІДРУВАННЯ *o*-НІТРОТОЛУОЛУ

Досліджено каталітичну активність нанокompatитних матеріалів на основі нанесених з колоїдного розчину на активоване вугілля, азотвмісні вуглецеві нанотрубки, графіт і γ -Al₂O₃ наночастинок паладію в реакції гідрювання *o*-нітротолуолів. Виявлено істотний вплив природи вуглецевого носія на активність таких каталізаторів. Показано, що колоїдний паладій характеризується найбільшою активністю. Встановлено, що застосування носіїв, які здатні необоротно взаємодіяти з продуктами реакції, істотно знижує питому каталітичну активність нанесених каталізаторів.

Ключові слова: наночастинки паладію, розмірний ефект, гідрювання етилену.

Ye.Yu. Kalishyn, V.V. Ordynskiy, I.B. Bychko,
Z.V. Kaidanovych, A.I. Trypolskiy, P.E. Strizhak

L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: kalishyn.yevhen@gmail.com

SUPPORT EFFECT ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF PALLADIUM NANOPARTICLES IN THE *o*-NITROTOLUENE HYDROGENATION

The catalytic activity of nanocomposite materials with palladium nanoparticles deposited from a colloidal solution on activated carbon, nitrogen-containing carbon nanotubes, graphite, and γ -Al₂O₃ in the *o*-nitrotoluene hydrogenation is studied. A significant effect of the carbon support nature on the catalyst activity is found. It is shown that the highest activity is revealed by colloidal palladium. In the case of supports strongly interacting with reaction products, the catalytic activity of supported catalysts significantly reduces.

Keywords: nanoparticles of palladium, size effect, hydrogenation of ethylene.