

CATALYTIC SYNTHESIS OF CARBON MATERIALS AND THEIR APPLICATION IN CATALYSIS

V. A. LIKHOLOBOV

Catalytic phenomena used to synthesize porous carbon materials from gaseous hydrocarbons are discussed. Data on specific features of the chemical mechanism of the both non-catalytic and catalytic decomposition of hydrocarbons are presented. Some examples are given for application of properties of the porous carbon materials, produced by the catalytic matrix synthesis, to solve problems of adsorption and catalysis.

Рассмотрены вопросы применения каталитических явлений для синтеза пористых углеродных материалов из газообразных углеводородов. Даны сведения об особенностях химического механизма разложения углеводородов при отсутствии и с участием катализаторов различных типов. Приведены примеры использования свойств пористых углеродных материалов, получаемых методом каталитического матричного синтеза, для решения задач адсорбции и катализа.

© Лихолобов В.А., 1997

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

В. А. ЛИХОЛОБОВ

Новосибирский государственный университет

Среди материалов, построенных из атомов углерода, особое место занимает так называемый активный углерод. Его можно представить как конструкцию, построенную из слоев атомов углерода, образующих структуру, подобную графиту. Отличие от графита обусловлено различной степенью внутри- и межслоевой разупорядоченности атомов. Благодаря такой конструкции активный углерод имеет так называемое пористое пространство, объем и размер пор которого определяются размером первичных кристаллитов, характером их упаковки и взаимной ориентацией. В связи с этим другим часто встречающимся в литературе названием активного углерода является название “пористый углеродный материал” (ПУМ).

В настоящее время ПУМ представляют собой важнейший класс адсорбентов, катализаторов и носителей, промышленное производство которых измеряется многими сотнями тысяч тонн и непрерывно возрастает из-за расширения традиционных и появления новых областей применения. Среди них следует особо отметить процессы короткоциклового безнагревного адсорбционного разделения газов, наполнители контейнеров для хранения природного газа, тепловые машины, гидрометаллургию, гемосорбцию, носители каталитически активных компонентов и многое другое.

Традиционной схемой получения ПУМ является высокотемпературный пиролиз (карбонизация) твердого углеродсодержащего сырья (древесина, природные угли, полимерные материалы) с последующей обработкой продукта карбонизации парами воды, двуокисью углерода и другими веществами, окисляющими углерод (стадия активации) (схема 1).

Этот метод получения имеет недостатки, среди которых наиболее существенными, влияющими на потребительские свойства конечного продукта являются следующие: а) углеродные кластеры и кристаллиты образуются в результате твердофазных плохо контролируемых превращений исходного углеродсодержащего сырья; б) минеральные примеси, содержащиеся в исходном сырье, переходят в состав конечного углеродного материала.

Мы коснемся современного, интенсивно развивающегося подхода к синтезу ПУМ, обеспечивающего контроль как за стадией образования первичных кластеров углерода, так и за процессом

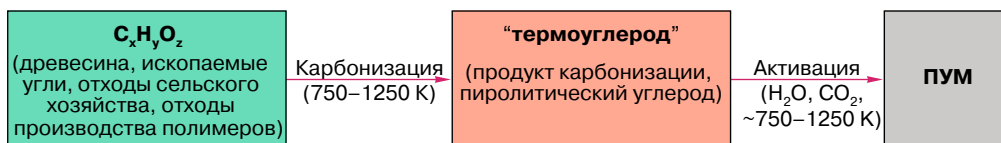


Схема 1. Основные стадии получения ПУМ традиционным методом

ассоциации кластеров в частицу активного углерода. Согласно этому подходу, пористый углеродный материал получают путем каталитического разложения газообразных углеводородов на поверхности специально подобранной матрицы (схема 2).

Принципиальные различия этих двух методов получения ПУМ – в разных путях формирования текстуры (структуры строения) ПУМ. Удаление части углерода при активации (схема 1) приводит к развитию системы пор, а осаждение углерода на поверхности матрицы (схема 2) сопровождается ростом каркаса углеродной фазы. С увеличением продолжительности протекания процесса для опыта по схеме 1 характерны уменьшение массы ПУМ с одновременным увеличением объема и размера пор, рост удельной поверхности (в $\text{м}^2/\text{г}$), пористости, снижение плотности, эффекты “разблокировки” ранее недоступных пор (“прогар” пор). Для метода по схеме 2 при увеличении времени процесса характерны увеличение массы ПУМ с одновременным уменьшением объема и размера пор, снижение удельной поверхности и пористости, рост плотности, полная или частичная блокировка ранее доступных пор (“зарастание” пор).

Из-за более высокой молекулярной “однородности” газообразного углеводородного сырья и гораздо меньшего содержания в нем неуглеродсодержащих примесей ПУМ, полученные по второй схеме, отличаются гораздо более низким содержанием минеральных примесей, более высокой однородностью, узким распределением характеристик текстуры. В целом они обладают повышенной механической прочностью и химической стойкостью в агрессивных средах. Благодаря этим положительным свойствам ПУМ, полученные по схеме 2, рассматриваются как чрезвычайно перспективные сорбенты и носители для современных адсорбционно-каталитических технологий.

В статье будут рассмотрены: а) особенности механизма разложения углеводородов при отсутствии

и с участием катализаторов разных типов; б) возможности применения каталитического матричного синтеза для получения пористых углерод-углеродных композиционных материалов – ПУМ нового поколения; в) примеры использования особенностей свойств ПУМ нового поколения для решения задач адсорбции и катализа.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С УЧАСТИЕМ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

При повышении температуры достигаются условия, когда молекула становится термодинамически неустойчивой и распадается на фрагменты, содержащие меньшее количество атомов, чем в исходной молекуле, и даже на отдельные атомы. Заметный распад легких углеводородов в газовой фазе наблюдается уже при температурах $\sim 900 \text{ К}$.

Повышение температуры и парциального давления углеводорода способствует увеличению скорости разложения, детальный молекулярный механизм которого пока неясен. Есть основания полагать, что пиролиз C_nH_m в газовой фазе протекает по маршруту метан – ацетилен – бензол – нафталин – антрацен с дальнейшим наращиванием числа ароматических ядер до атомного отношения $\text{C}/\text{H} > 10$ (схема 3).

Образование плоских полиароматических молекул является ключевым моментом в формировании твердой углеродной фазы. Эти молекулы рассматриваются как первичные структурные элементы большинства ПУМ. В литературе для обозначения таких первичных структурных элементов используются разные названия. Здесь для однозначности будем называть их графенами. Графены – это плоские полиядерные ароматические молекулы с двумерной упорядоченностью атомов углерода, соответствующей упорядоченности атомов на базальной грани кристалла графита, то есть они состоят из углеродных гексагонов C_6 , образованных атомами углерода,

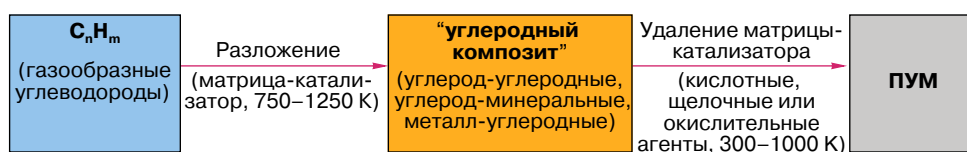


Схема 2. Основные стадии получения ПУМ с использованием каталитических методов

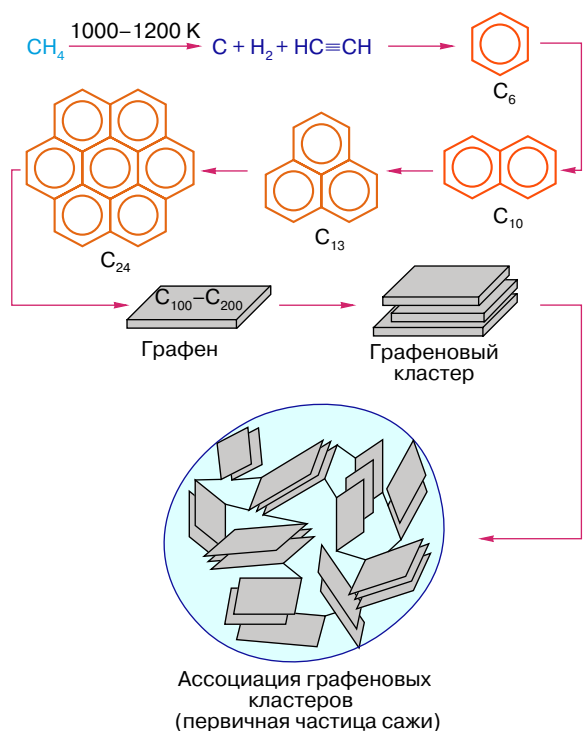


Схема 3. Последовательность газофазных процессов, ведущая к образованию из метана углеродного материала сажи

находящимися в sp^2 -гибридизованном состоянии. Атомы углерода на периферии графенов ненасыщены, обладают повышенной химической активностью и для компенсации свободной валентности могут связываться с фрагментами CH_2 , CH и др. Такие фрагменты могут приводить к образованию углеродных мостиков между торцами соседних графенов, приводя их к химической “сшивке” под разными углами. В то же время плоская форма графенов способствует их самопроизвольной ориентированной агрегации в плотноупакованные пачки (см. схему 3), которые мы будем называть графеновыми кластерами. Как следует из молекулярного моделирования различных конфигураций кластеров, построенных из графенов, их плоская упаковка наиболее энергетически выгодна, причем выигрыш энергии возрастает с увеличением размера (диаметра) графенов.

Графеновые кластеры по сути являются “кирпичиками”, из которых строится собственно углеродный материал и от характера упаковки которых зависит его текстура. Хаотическое “сращивание” графеновых кластеров в ассоциаты, происходящее в газовой фазе, приводит к образованию сфероидальных частиц аморфного углерода (различного типа саж). В таких ассоциатах графеновые кластеры связаны друг с другом многочисленными связями, но при очень высоких температурах (~3000 К) имеют

достаточную подвижность, чтобы из разупорядоченной ориентации относительно друг друга (возникшей при их хаотическом “слипании” и “сшивке” в газовой фазе) перейти в более термодинамически выгодную упорядоченную ориентацию, при которой ассоциат графеновых кластеров превращается в микрокристаллит графита (этот процесс имеет название “термическая графитизация саж”, а образующиеся таким образом ПУМ – “графитизированные сажи”).

При введении в газовую среду пиролиза твердых тел с развитой поверхностью скорость пиролиза углеводородов увеличивается, что свидетельствует о каталитическом влиянии таких твердых тел. Наиболее важным результатом применения твердых катализаторов в процессах синтеза углерода из углеводородов является не столько увеличение скорости пиролиза, сколько возможность влиять на процесс формирования структуры образующегося углеродного материала, то есть на характер упаковки графеновых кластеров. Как уже отмечалось, при газофазном пиролизе ассоциаты графеновых кластеров образуются путем хаотического сталкивания и сшивки последних. Внесение в систему твердого катализатора приводит к появлению в системе не только активных центров, ускоряющих собственно термический распад молекул, но и поверхности, на которую образующиеся графены и графеновые кластеры могут оседать. Таким образом, на поверхности твердого катализатора будет формироваться углеродное покрытие, повторяющее рельеф участков поверхности осаждения.

При каталитическом пиролизе углеводородов образование углерода на поверхности может протекать двумя принципиально разными путями.

На катализаторах кислотно-основного типа (оксид алюминия, оксид магния, оксид кремния, твердый углерод, например сажа) графеновые кластеры образуются в результате процессов олигомеризации первичных молекул каталитического пиролиза (олефины, ацетилены) с последующим дегидрированием и циклизацией адсорбированных на поверхности олигомеров в плоские молекулы полиаренов. Интересная особенность этого процесса – явление репликации активных центров (объяснение дано на рис. 1). Благодаря этому обстоятельству осаждение углерода на поверхность катализатора не прекращается после покрытия ее одним слоем графенов: количество осажденного углерода может в несколько раз превысить вес взятой матрицы-катализатора. Образующиеся материалы можно отнести к классу углерод-минеральных (в случае если матрица-катализатор является оксидом алюминия, кремния, магния) или углерод-углеродных (если матрица-катализатор является сажей) композиционных материалов. В случае если катализатором являются металлы переходного периода, графены образуются через следующие стадии: а) полного дегидрирования

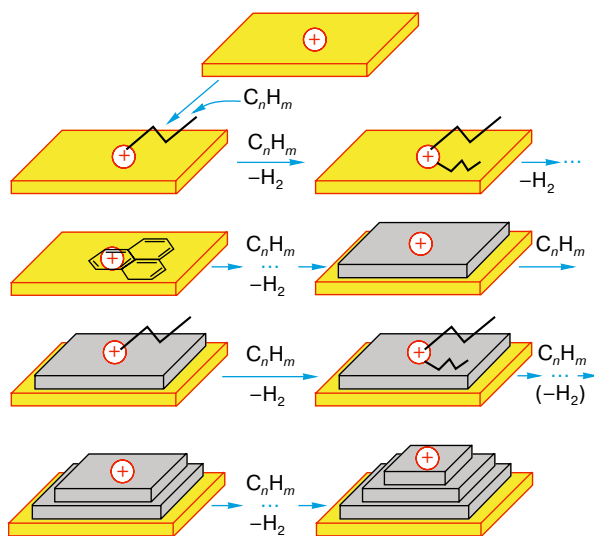


Рис. 1. Схема механизма образования слоев углерода при пиролизе углеводородов в присутствии твердого катализатора кислотного-основной природы. Значком + обозначен электрофильный центр (вакансия электронной пары), который взаимодействует с углеводородами (обозначены зигзагообразными линиями), дегидрируя и превращая их сначала в циклические олигомеры, а затем в графены, при этом электрофильный центр “переходит” на один из атомов углерода графена. Повторение стадий приводит к образованию второго, третьего и т.д. слоя графенов. При этом каждый раз электрофильный центр “перепрыгивает” на атомы углерода последнего слоя графена

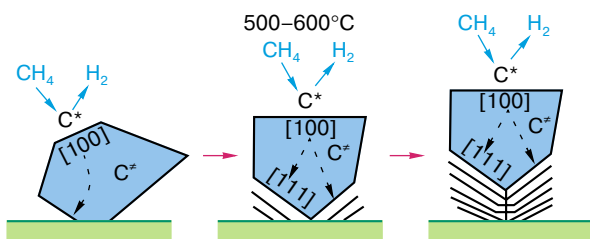


Рис. 2. Схема механизма образования слоев углерода при пиролизе углеводородов в присутствии металлических катализаторов (на примере кристалла Ni). Значком C* обозначен атом углерода, образовавшийся из молекулы метана и находящийся на поверхности кристалла металла на грани [100] (в плоскости этой грани произвольно взятый атом Ni имеет четыре ближайших соседа). Значком C* обозначен атом углерода, находящийся в объеме металла; графены образуются на грани [111] (в плоскости этой грани произвольно взятый атом Ni имеет шесть ближайших соседей). Область выделения графенов приблизительно совпадает с размером грани [111]; полное покрытие поверхности грани [111] и продолжающаяся диффузия атомов углерода из объема приводит к отслоению графена и образованию нового. В целом результатом этого процесса является образование пачек ориентированно упакованных графенов

углеводорода на одной из граней кристалла металла с образованием адсорбированных атомов углерода; б) диффузии (передвижения) атомов углерода через объем металла; в) выделения атомов углерода на другой грани кристалла металла, имеющей характер упаковки атомов, комплементарный упаковке атомов углерода в полиарене (для никеля, например, это грань [111]) (рис. 2).

Сопоставляя механизмы образования углерода на катализаторах разных типов, можно отметить, что в металлических катализаторах центры активации углеводородов и формирования графенов разделены, тогда как в случае оксида алюминия, сажи эти центры совпадают (ср. рис. 1 и 2). Это обстоятельство является одной из причин того, что на металлических катализаторах количество образовавшегося углерода может в сотни раз превышать количество взятого металлического катализатора.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ – ПУМ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Описанные выше явления образования углерода на поверхности твердых тел лежат в основе создаваемых в настоящее время технологий получения двух новых углеродных материалов: сибунита (сибирский углеродный носитель) и КВУ (каталитический волокнистый углерод). Электронно-микроскопические фотографии углеродных материалов приведены на рис. 3, а и 4, а.

Сибуниты получают осаждением пироуглерода на предварительно сформованные гранулы из сажи. Размер первичных частиц (глобул) исходной сажи может изменяться в широком диапазоне – от нанометров до микрон, размер исходных гранул варьирует в диапазоне нескольких миллиметров, пироуглерод получают пиролизом пропан-бутановой смеси (850–950°C) или других углеродсодержащих газов. На рис. 3, б показана принципиальная схема получения сибунитов. На первой стадии (позиции 1, 2 на рис. 3, б), называемой стадией уплотнения, пироуглерод осаждается на поверхности первичных частиц сажи. Его количество может изменяться, например, в диапазоне 0,01–10 г/г исходной сажи, что позволяет широко изменять степень заполнения пор в исходных гранулах, осаждающую часть пироуглерода на их внешней поверхности и т.д. Уплотнение гранул сопровождается значительным ростом их прочности. Так, прочность на раздавливание может достигать сотен кг/мм² сечения гранул. Обычно выбирается режим уплотнения, при котором пироуглерод осаждается в виде слоев, ориентированных параллельно поверхности первичных частиц сажи (так называемый ламеллярный пироуглерод). Такой пироуглерод обладает более плотной и химически инертной структурой по сравнению с исходной сажой. Далее

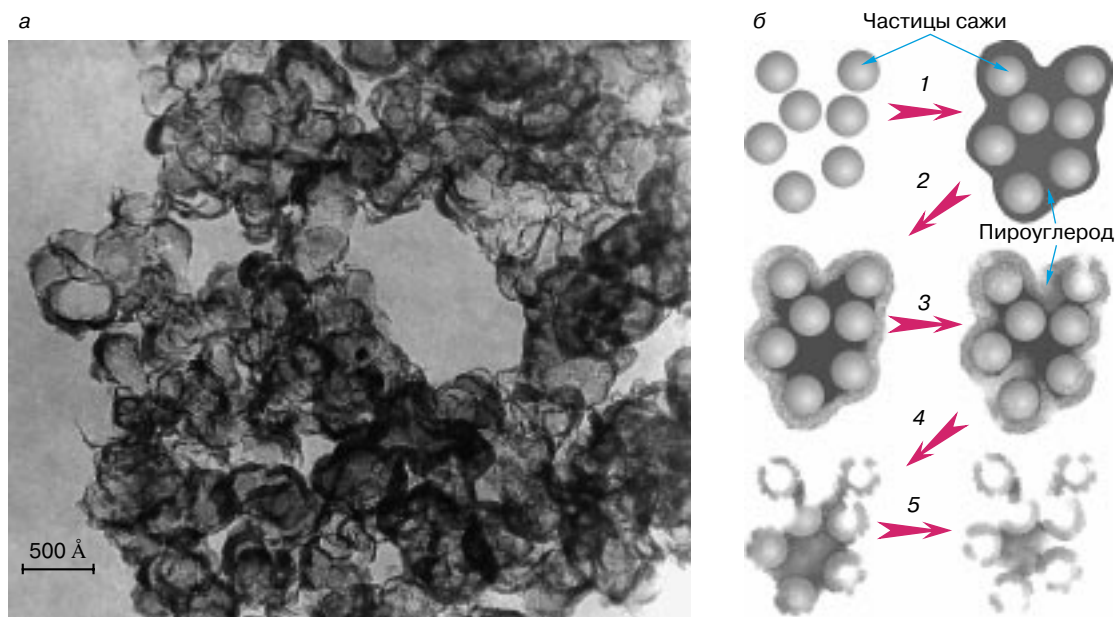


Рис. 3. Электронно-микроскопический “портрет” сибунита как ассоциата полых глобул (а) и схема, поясняющая механизм образования сибунита (б) (подробности в тексте)

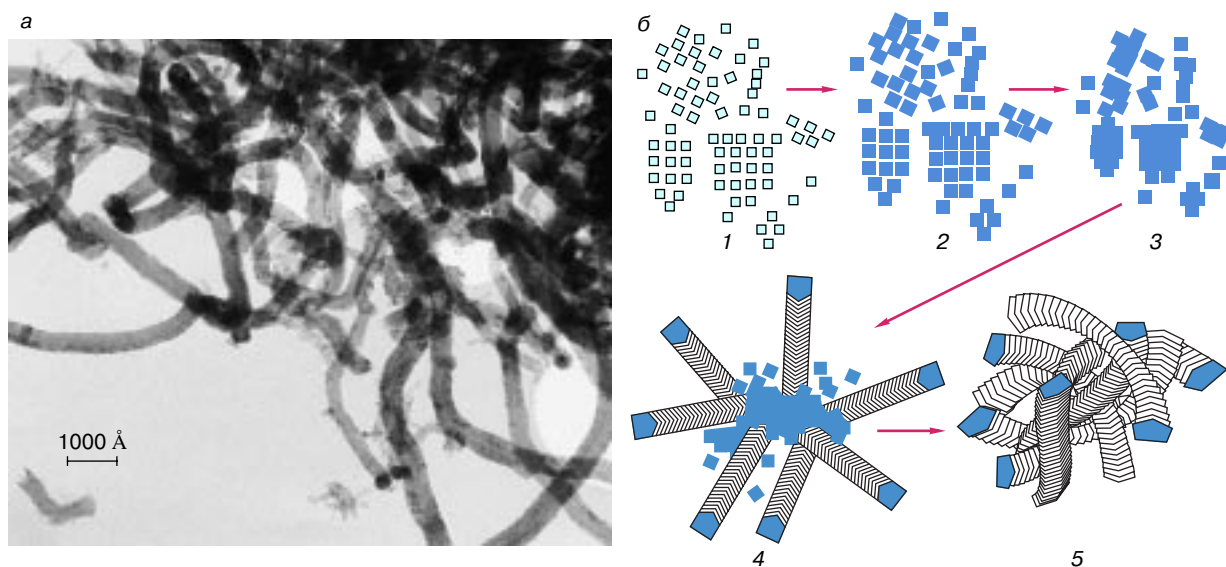


Рис. 4. Электронно-микроскопический “портрет” КВУ как клубка углеродных волокон (а) и схема, поясняющая механизм образования КВУ (б) (подробности в тексте)

проводится термоокислительная активация (газификация) полученных гранул в потоке паров воды при 700–850°C (позиции 3–5 на рис. 3, б). При этом сначала развивается система тонких пор в пироуглеродном покрытии (щелевидные поры шириной 1,5–2,0 нм), но когда такая система пор достигает частиц сажи, начинается преимущественное выгорание последней (позиция 5 на рис. 3, б). Выгорание глобул сажи приводит к образованию сфериче-

ских полостей, размер которых определяется дисперсностью исходной сажи (см. рис. 3, а). Далее при необходимости можно повторить операцию нанесения пироуглерода или других компонентов, провести высокотемпературную обработку и т.д.

На рис. 4, б показана принципиальная схема получения КВУ на Ni-катализаторах. Здесь в позиции 1 условно показаны частицы металлического никеля, слегка разделенные “носителем” (Al₂O₃). Метан

разлагается на доступной поверхности этих частиц на водород и углерод, последний растворяется в металлических частицах, в пределе – до образования неустойчивого при таких температурах карбида Ni_3C . В позиции 2 на рис. 4, б условно показаны частицы металла, насыщенные углеродом. Его растворение сопровождается реконструкцией и частичным спеканием частиц металла (позиция 3). В результате реконструкции на поверхности частиц отчетливо формируются кристаллические грани [100] и [110], наиболее активные в каталитическом разложении углеводородов, а также грани [111], структура которых комплементарна структуре базальной плоскости графита. Разложение CH_4 происходит на поверхности граней [100] и частично граней [110], образующийся углерод диффундирует через частицу металла и выделяется на грани [111] в виде графитоподобных слоев (см. рис. 2). Перенос углерода из зоны образования в зону выделения обусловлен разницей химических потенциалов фазы углерода в различных его состояниях. Происходящие процессы можно описать реакцией



где MC_x – неустойчивый карбид (x – стехиометрический коэффициент), $C^{(1)}$ – углерод, образовавшийся при разложении CH_4 на поверхности металла, $C^{(2)}$ – графитизированный углерод, (1) и (2) – индексы химического состояния углерода. Химический потенциал углерода убывает в ряду $C^{(1)} > MC_x > C^{(2)}$: для протекания реакции химический потенциал $C^{(1)}$ должен быть больше химического потенциала $C^{(2)}$.

В результате непрерывного выделения углерода частицы катализатора разделяются и начинают “уходить” друг от друга, двигаясь подобно ракетам, в головных частях которых находятся активные частицы катализатора, а “хвосты” образованы растущими углеродными волокнами (позиция 4). Непрерывный рост волокон в случайно изменяющихся направлениях сопровождается их переплетением в клубки сферической формы (позиция 5) (см. рис. 4, а).

Теперь очень кратко о структуре и морфологии волокон. Диаметр волокон КВУ, синтезированных в условиях, не осложненных дополнительным осаждением пироуглерода, определяется размером зон выделения углерода из активных частиц катализатора. Сами волокна образованы слегка разупорядоченными графитоподобными слоями (образующимися, как отмечалось выше, “сшивающимися” графенами) и имеют так называемую турбостратную структуру, где отдельные слои смещены и развернуты относительно друг друга по оси, перпендикулярной плоскости графенов. Наиболее характерными типами упаковки слоев являются: I – слои, свернутые в цилиндры, ориентированные вдоль оси волокна (волокна такого типа образуются, например, при разложении CO на Ni или CH_4 на Fe); II – слои имеют форму конусов, вложенных друг в друга (ти-

пичный пример – разложение CH_4 на Ni); III – слои расположены перпендикулярно оси волокна, как колода карт (типичный пример – разложение CH_4 на Ni–Cu-сплавах).

Морфология волокон, определяемая составом катализатора и исходных газов, температурой и другими факторами, может принимать различные формы – от простых прямолинейных или скрученных волокон (в том числе в виде разных спиралей) до весьма причудливых форм, похожих на елочки, праздничные фейерверки или даже букеты цветов (но черного цвета). Такие формы образуются при спонтанном диспергировании активных частиц катализатора.

Хотелось бы отметить неисчерпаемые возможности, которые дает каталитический матричный синтез углеродных материалов при получении новых модификаций ПУМ и углерод-углеродных композиционных материалов с уникальной морфологией. Например, нанося частицы металлического никеля на поверхность сибунита и проведя на них разложение метана, можно получить углерод-углеродный композиционный материал “КВУ на сибуните” с глобулярно-волоконистой структурой, в котором полые глобулы пироуглерода, слагающие структуру сибунита, дополнительно “переплетены” волокнами КВУ. Если же частицы никеля нанести на поверхность КВУ, то при разложении метана на таком катализаторе получается углерод-углеродный композиционный материал “КВУ на КВУ” с удивительной морфологией частиц, имеющих вид осьминогов и морских ежей.

Контролируемое нанесение пироуглерода на внешнюю поверхность клубков КВУ позволит получать технологические материалы будущего – углеродные молекулярные сита – материалы, пористое пространство которых “связано” с внешней средой калиброванными отверстиями молекулярных размеров (3–5 Å). Название “молекулярное сито” реально отражает предназначение материала – разделить молекулярные смеси на две фракции: фракцию молекул с размерами, меньшими размеров калиброванных отверстий гранул молекулярного сита (эта фракция будет накапливаться внутри пористого пространства гранул материала), и фракцию молекул с размерами, большими размеров калиброванных отверстий гранул молекулярного сита (эта фракция будет накапливаться между гранулами материала).

В качестве любопытного примера многообразия возможных вариантов каталитического матричного синтеза отметим одну – образование углеродного материала, которому необходимо дать название “КВУ в сибуните”. Подчеркнем – именно *в*, а не *на* (“КВУ на сибуните” уже упоминался выше). Если нанесение частиц Ni проводить таким образом, что местом их локализации будут являться внутриглобулярные полости, то есть полости, образовавшиеся

при выгорании частиц сажи (см. рис. 3, а, б) и поэтому зачастую имеющие остатки этих сажевых частиц, то при термическом нагреве такого Ni-содержащего материала частицы Ni начинают самопроизвольно перемещаться, “перерабатывая” остатки частицы сажи с разупорядоченной структурой кластеров графенов в более упорядоченный графитоподобный углерод. При наблюдении этого процесса с помощью электронного микроскопа высокого разрешения этот трансформированный углерод наблюдается как спиралевидный след за металлической частицей. “Стенки” полости, образованные из пироуглерода с более упорядоченной структурой, для такой частицы непроницаемы, и после переработки практически всего материала, оставшегося от сажи, движение частиц прекращается. Этот эффектно смотрящийся процесс полностью объясняется описанным выше механизмом роста КВУ (см. рис. 2), однако здесь поставщиком поверхностного углерода является не метан, а аморфный углерод – сажа.

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СВОЙСТВ ПУМ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗА

Трудно перечислить из-за большого многообразия все области практического применения пористых углеродных материалов. В структуре потребления до 40% производимых активных углей используют в пищевой промышленности, до 30% – в системах защиты органов дыхания (противогазы, респираторы и т.п.), до 15% – в системах водоочистки. В медицине потребляется около 5% производимых углей. Во всех перечисленных областях применения используется основное физико-химические свойства ПУМ – большая поверхность (у некоторых ПУМ она достигает 2000 м²/г). Благодаря этому у таких ПУМ в яркой степени проявляются эффекты адсорбции: осветление сиропов, очистка воздуха от органических загрязнителей и т.д. На адсорбционных свойствах ПУМ основаны технологии разделения газов, в том числе разделение воздуха на азот и кислород. Хотя собственно каталитическое применение активных углей составляет около 1% объема их производства, стоимость производимой “каталитической” продукции достигает 20% стоимости всей продукции, производимой с использованием активных углей.

Применение ПУМ в катализе и адсорбции чрезвычайно многопланово. Это обусловлено прежде всего способностью ПУМ проявлять разнообразное активирующее влияние на реагирующие вещества. Поверхность ПУМ содержит радикальные центры (“трехвалентный углерод”), катализирующие, например, окислительно-восстановительные процессы, и электрофильные центры (кислотные ОН-группировки), активные, например в процессах гидролиза, и нуклеофильные фрагменты (эфирные и

кетонные группировки), катализирующие, например, процессы конденсации. К наиболее типичным реакциям, катализируемым непосредственно пористым углеродом, можно отнести хлорирование (СО, SO₂, C₂H₂), дегидрохлорирование (C₂H₂Cl₄), окисление (H₂S, SO₂, NO), дегидратацию (C₂H₅OH, HCOOH), разложение (H₂O₂). Гораздо многообразнее спектр продуктов, которые можно получить с использованием катализаторов, представляющих собой частицы металла и его соединения, нанесенные на поверхность ПУМ. Практически весь спектр известных каталитических реакций может быть осуществлен на таких системах. Многие из них имеют важнейшее значение, без них сейчас немислимо существование технологически развитого общества.

Поверхностная концентрация перечисленных выше поверхностных центров различна для базальных (сложенных шестичленными бензолными циклами) и боковых (сложенных преимущественно С=С-фрагментами) граней микрокристаллов углерода. При обычных традиционных синтезах ПУМ практически невозможно целенаправленно изменять соотношение площадей базальных и боковых граней. Технология получения сибунита и КВУ позволяет это делать, что создает реальную предпосылку для синтеза катализаторов на основе углерода с плавно и осознанно меняющимися свойствами.

Такая возможность целенаправленного регулирования свойств углеродных композитов важна и для случая применения их в качестве носителей для металлических катализаторов. Подробные исследования механизма формирования таких катализаторов показали важную роль химии и атомной структуры поверхности углерода в генезисе нанесенной металлической частицы.

Обычно нанесенные металлические катализаторы получают через стадию адсорбции на поверхности углеродного носителя молекулярного предшественника металла (например, комплексного соединения металла). Характер последующих превращений последнего, размер конечных частиц металла сильно зависят от природы поверхности носителя, и чем однороднее ее свойства, тем уже распределение нанесенных частиц по размерам и каталитическим свойствам, тем выше селективность полученного катализатора.

Среди многочисленных примеров, описывающих, как особенности свойств поверхности углеродных материалов могут быть использованы для конструирования катализаторов, отметим два совсем недавно полученных в исследованиях российских ученых. Первый пример демонстрирует важность учета гидрофобно-гидрофильных взаимодействий. В этом отношении базальная грань микрокристаллита ПУМ более гидрофобна, чем его боковая грань (поскольку последняя содержит кислородсодержащие группировки). Таким образом, если молекулярный предшественник наносимого компонента

является полимером, можно, во-первых, изменяя гидрофильные свойства полимера (вводя в его состав ионогенные группы) и, во-вторых, изменяя соотношение площадей гидрофобной и гидрофильной частей поверхности углеродного материала (применяя тот или другой метод синтеза ПУМ), целенаправленно создавать необходимую для проведения реакции “архитектуру” катализатора.

Так, при получении важнейших катализаторов гидрирования “палладий на угле” одной из стадий является синтез так называемого предшественника $[Pd(OH)_2]_n/C$, где $[Pd(OH)_2]_n$ – полигидроксикомплекс палладия – линейный полимер, построенный из молекул $Pd(OH)_2$. Поскольку этот полимер является частицей, имеющей гидрофильные свойства, он сорбируется преимущественно на участках углеродной поверхности, также проявляющей гидрофильные свойства, то есть на боковых гранях кристаллитов, где сосредоточены гидроксильные и карбоксильные группировки. Следовательно, меняя концентрацию гидрофильных группировок на поверхности угля (например, окисляя ее) или вводя в состав полигидроксикомплекса ионы щелочных металлов (синтезируя так называемые полигидроксиопалладаты), можно широко варьировать энергию гидрофильных взаимодействий и таким образом влиять на каталитические свойства системы.

Если в состав молекулы предшественника металлического палладия входят фрагменты (так называемые лиганды), содержащие производные ароматических соединений (фенантрена, антрацена), то в этом случае более привлекательной для адсорбции становится гидрофобная базальная грань микрокристаллита графита. Аналогично изменяя соотношение размеров участков поверхности углерода, сложенных боковыми и базальными плоскостями и размер ароматического “якоря” молекулы предшественника активного центра катализатора, можно тонко влиять на потребительские свойства катализатора “палладий на угле”.

Второй пример демонстрирует возможность реализации на поверхности углерода эффектов “матричной активации реагента”. Схематично суть этого эффекта представлена на рис. 5. Таким образом, создавая углерод, поверхность которого будет “испещрена” большим количеством плоских щелеобразных пор размером ~0,35 нм, можно ставить задачи не только фильтрации плоских молекул ароматических соединений из углеводородного “супа”, но и их селективного превращения. В настоящее время эта идея реализуется для борьбы с хлорароматическими соединениями, опасными загрязнителями окружающей среды, источниками диоксинов.

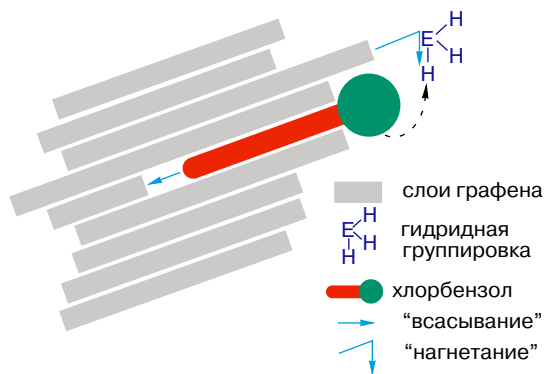


Рис. 5. Схема эффекта “матричной активации реагента”. На схеме изображен микрокристалл углерода, имеющий дефект – частичное отсутствие слоя углерода. Этот дефект по сути является плоской щелевидной порой размером ~0,35 нм. В эту пору адсорбировался хлорбензол. Матричный эффект таков, что из-за стерических ограничений атом хлора не может пройти в щель за бензольным кольцом, вследствие этого возникает растяжение связи углерод – хлор, то есть повышается ее реакционная способность. Поэтому адсорбированный рядом гидрид металла легко реагирует с хлорбензолом, давая бензол и хлорид металла

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1995. 513 с.
2. Likholobov V.A., Fenelonov V.B., Okkel L.G. et al. New Carbon-Carbonaceous Composites for Catalysis and Adsorption // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. Vol. 54, № 2. P. 381–411.
3. Лихолобов В.А., Лисицын А.С. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34, вып. 3. С. 340–348.
4. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 208 с.

* * *

Владимир Александрович Лихолобов, доктор химических наук, профессор, зам. директора по науке Государственного научного центра “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”, зав. кафедрой “Катализ и адсорбция” Новосибирского государственного университета, автор 270 статей и 62 изобретений. Область научных интересов: исследование механизмов каталитических реакций на атомно-молекулярном уровне, молекулярный дизайн катализаторов, каталитический матричный синтез.