

Гибридные полимер-иммобилизованные наночастицы Pd и Cu: получение и каталитические свойства

Баймуратова Р.К.¹, Голубева Н.Д.¹, Давыдова Г.И.¹, Джардималиева Г.И.¹, Кнерельман Е.И.¹, Ляхович А.М.²
¹ ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка, roz_baz@mail.ru
² ФГАУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань, alalam@mail.ru

Аннотация

Получены и охарактеризованы моно и биметаллические органо-неорганические наноконпозиты на основе Pd и Cu, обладающие развитыми межфазными поверхностями и мезопористой структурой.

Показана каталитическая активность полученных систем на примере реакции гидрирования циклогексена и окислительного карбонилирования метанола.

Введение

Прогресс в решении глобальных проблем во многом зависит от создания новых функциональных материалов. Основной проблемой в создании наноконпозитных материалов является склонность наночастиц к агрегации, поэтому наночастицы закрепляют на поверхности носителей (оксидов металлов, цеолитов, углей и т.д.) или стабилизируют путем введения лигандов и т.п.

Важным преимуществом мультиметаллических систем является возможность тонкого регулирования физико-химических параметров получаемого материала, изменяя типы металлов и их соотношение.

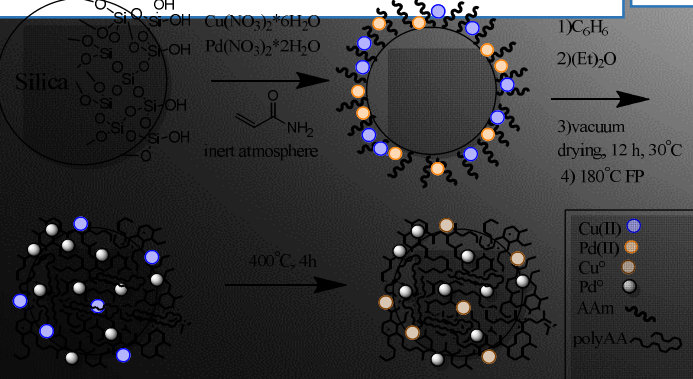


Рис.1. Приготовление гетерометаллического полимер-иммобилизованного катализатора на SiO₂.

Методы и материалы

Получение наноконпозитов осуществлялось по ранее разработанному подходу[1] (рис.1.). В типичном эксперименте смесь расчетных количеств нитратов металла (Pd ;Cu или их смесь Pd/Cu 1-5масс.%/г носителя), акриламида и неорганического носителя (SiO₂, C, ZnO) растирали в агатовой ступке в боксе с инертной атмосферой до пастообразного состояния, промывали бензолом, эфиром и сушили в вакууме не менее 12 ч при 30°C. Затем термически восстанавливали Pd, Cu. Температурный режим выбрали на основании ДСК и РФА данных. Гидрирование циклогексена и карбонилирование метанола проводили по методикам описанной ранее [2].

Результаты и их обсуждение

Получаемые наноконпозиты имеют развитую удельную поверхность и мезопористую структуру (табл. 1.). Важно, что формирование нанодисперсной фазы Pd⁰ происходит на стадии фронтальной полимеризации акриламидного комплекса Pd(II), а Cu⁰ при температурах выше 300 °C, что подтверждено данными РФА и РФЭС (рис 3.). Предварительные исследования показали, что полученные конпозиты каталитически активны в реакциях гидрирования циклогексена и карбонилирования метанола (табл.2,рис.2.), причем биметаллические поли- (Cu+Pd)AAm/SiO₂ и поли- (Cu+Pd)AAm/ZnO обнаруживают селективность в отношении целевого продукта диметилкарбоната (ДМК).

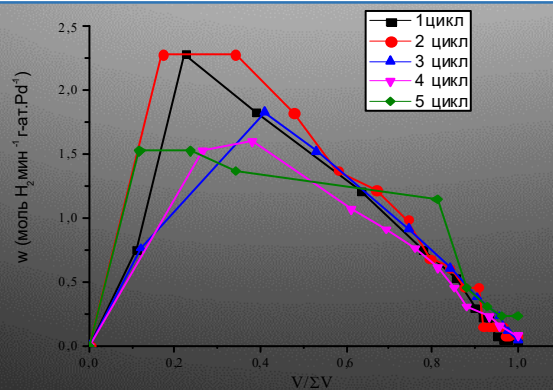


Рис 2. Зависимости скорости гидрирования циклогексена от степени превращения H₂ в повторных циклах катализатор– polyPdAAm(self PM)

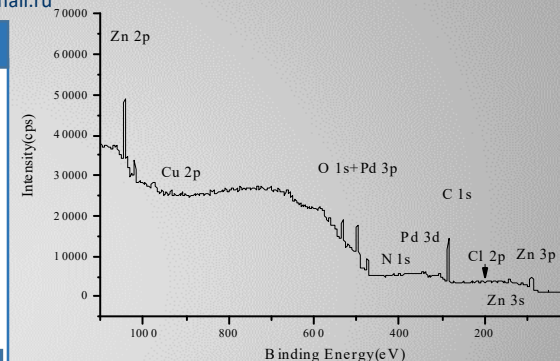


Рис.3. Обзорный спектр РФЭС образца CuPdAAm/ZnO

Таблица 2.Выходы основных продуктов окислительного карбонилирования метанола (CO : воздух = 78:22)

Катализатор	ДМОМ, об. %	ДМК, об. %
PolyPdAAm/SiO ₂	0,32	1,87
PolyCuAAm/ SiO ₂	0,17	0,53
(Pd Cu) PolyAAm/ SiO ₂ , 180	0,06	0,51
(PdCu) Poly AAm/ SiO ₂ , 300°C	0,14	0,51
PolyPdAAm/SiO ₂ , 400°C	0,14	0,25

Таблица 1. Основные характеристики структуры моно- и биметаллических полимерных комплексов в отсутствие и присутствии SiO₂

Образец	S _{удр} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, Å
polyPdAAm	18.2	0.10	113.2
polyCuAAm	30.1	0.16	106
polyPdAAm/SiO ₂	146.8	0.28	37.8
SiO ₂	238.7	0.41	34.3
polyPd(Cu)AAm/SiO ₂ -180*	325.5	0.44	26.8
polyPd(Cu)AAm/SiO ₂ -400*	336.5	0.42	25.2

*Получены при температурах 180 и 400 °C

- Голубева Н.Д., Диосеналин Б.К., Селенова Б.С., Помогайло С.И., Жармагамбетова А.К., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 5. №2. С.250.
- Жармагамбетова А.К., Сейткалиева К.С., Талгатов Э.Т., Ауэзханова А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Модифицированные полимерами нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования ацетиленовых соединений //Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3.С. 362–369.