

PACS: 68.47.-b, 61.66.-f, 82.65.+r

Т.В. Краснякова^{1,2}, Р.С. Митченко³, И.В. Жихарев^{2,4}, С.А Митченко^{1,4}

ГЕНЕРИРОВАНИЕ МЕХАНООБРАБОТКОЙ СТРУКТУРНЫХ
ДЕФЕКТОВ РЕШЕТКИ K_2PdCl_4 – АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ
АЦЕТИЛЕНА

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 70, г. Донецк, 83114, Украина

²Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

³Донецкий национальный университет экономики и торговли
ул. Щорса, 31, г. Донецк, 83050, Украина

⁴Филиал Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины
при Луганском национальном университете им. Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 22 июня 2011 года

Рассмотрено влияние дисперсионной среды на свойства поверхности механообработанной соли K_2PdCl_4 . Обнаружено, что диспергирование в атмосфере ацетилена по сравнению с измельчением на воздухе приводит к росту удельной поверхности соли в 2–3 раза и примерно трехкратному увеличению поверхностной концентрации точечных дефектов кристаллической структуры в виде комплексов палладия $[PdCl_3]^-$ с дефицитом хлорид-лигандов в координационной сфере – активных центров гетерогенного катализатора гидрохлорирования ацетилена. Показано, что результатом каталитической реакции является замещение атомов хлора из матрицы катализатора на галоген газообразного хлористого водорода, вследствие чего комплексы $[PdCl_3]^-$ мигрируют по поверхности механоактивированной соли K_2PdCl_4 .

Ключевые слова: механоактивация, дефекты структуры, гетерогенный катализатор, активные центры

Механическое разрушение твердого вещества складывается из нагружения (давления) и сдвиговой деформации, что приводит к созданию в деформируемой области поля напряжений [1]. Релаксация этого поля может протекать по разным каналам, таким как: диспергирование, сопровождающееся образованием новой поверхности; увеличение концентрации различного ро-

да структурных дефектов и изменение их топографии; полиморфные превращения; аморфизация приповерхностных слоев; эмиссия электронов; триболюминесценция; химические превращения. Появление химической активности твердых веществ, в том числе и каталитической, обычно связывают со значительным увеличением их поверхности и возникновением на ней реакционноспособных состояний, обладающих избыточной энергией, – точечных дефектов кристаллической решетки [2], вакансий [3,4], свободных радикалов [5,6], различных протяженных нарушений структуры [7–9], новых поверхностей и т.п., которые обеспечивают протекание химических реакций. В зависимости от среды диспергирования может происходить разное структурное модифицирование, определяющее каталитические свойства твердого тела. Ранее нами было установлено [10], что предварительно механоактивированная в атмосфере ацетилена металлокомплексная соль палладия K_2PdCl_4 проявляет каталитическую активность в отсутствие механообработки (пост-эффект) в реакции гидрохлорирования ацетилена. Та же соль, но механоактивированная на воздухе, проявляет на порядок меньшую активность. Активными центрами гетерогенного катализатора являются точечные дефекты кристаллической структуры в виде комплексов палладия с координационной вакансией, образующиеся за счет гетеролиза связи Pd–Cl в результате предварительной механообработки соли [11]:

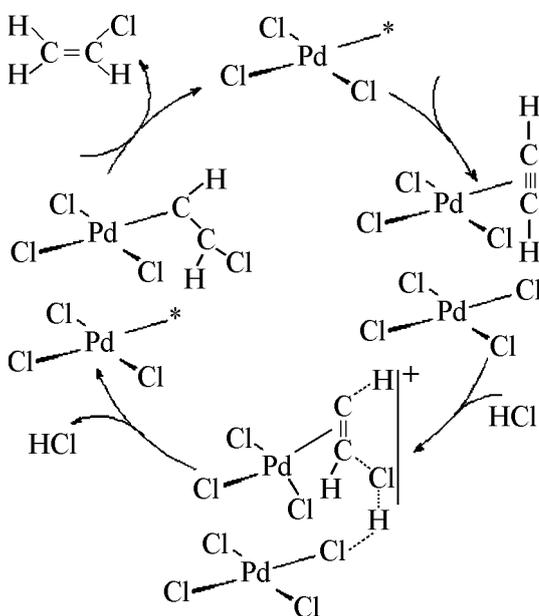


Рис. 1. Схема стадийного механизма гидрохлорирования ацетилена газообразным HCl на поверхности механообработанной соли K_2PdCl_4

Стадийный механизм гидрохлорирования ацетилена газообразным HCl на поверхности механообработанной соли K_2PdCl_4 представлен [12] в виде схемы (рис. 1). В реакции принимают участие два соседних поверхностных комплекса палладия (II), один из которых – комплекс с координационной вакансией $[PdCl_3]^-$. π -координация ацетилена к комплексам Pd(II) с координационной вакансией и последующее хлорпалладирование π -координированного ацетилена под действием молекулы HCl при участии соседнего комплекса палладия приводит к σ -винильному производному Pd(II) и регенерирует комплекс с вакансией в координационной сфере. Протодеметаллирование

σ -винильного производного палладия дает конечный продукт. Согласно предложенному механизму точечный дефект решетки – комплекс $[\text{PdCl}_3]^-$ в ходе реакции мигрирует по поверхности твердого тела, а поверхностные хлорид-лиганды в матрице гетерогенного катализатора K_2PdCl_4 замещаются на атомы хлора Cl^* газообразного гидрохлорида.

Подтверждению такого эстафетного механизма и выяснению причин различия каталитических свойств соли в зависимости от среды диспергирования посвящена настоящая работа.

Методика эксперимента

Для исследований использовали поликристаллические порошки соли K_2PdCl_4 – исходный и механоактивированные в воздушной среде и ацетилене. Соль K_2PdCl_4 получали по стандартной методике [13]. Навеску массой 0.25 g активировали в атмосфере воздуха или ацетилена в стеклянном виброреакторе объемом 13.7 ml, содержащем стеклянные мелющие шары, с использованием микровибромельницы MMVE-0.005 с рабочей частотой 50 Hz и амплитудой 5.5 mm, что отвечает удельной энергонапряженности $I \sim 15 \text{ W/kg}$.

Рентгеновские исследования порошков соли K_2PdCl_4 осуществляли при помощи автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении с использованием никелевого фильтра в геометрии съемки по Брэггу–Брентано.

Морфологию поверхности катализаторов¹ изучали методом растровой электронной микроскопии при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV (JEOL, Япония). Порошок соли наносили на токопроводящий скотч, после чего напыляли углеродную пленку. Микродисперсионный химический анализ проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Penta Fetx3 (OXFORD Instrument, Англия). Съемку осуществляли в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 kV и увеличении $\times 30000$.

Электронную структуру порошков² исследовали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре ЕС-2402 с энергоанализатором PNOIBOS-100_SPECS, оснащенный ионной пушкой IQE-11/35 и пушкой медленных электронов FG-15/40, предназначенной для компенсации поверхностного заряда диэлектрических образцов. Эмиссия электронов возбуждалась рентгеновским излучением K_α -линии магния ($E = 1253.6 \text{ eV}$, $P = 300 \text{ W}$, $p = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$).

Хроматографический анализ осуществляли с использованием хроматографа ЛХМ-8-МД с пламенно-ионизационным детектором, оснащенного системой сбора и обработки хроматографических данных МультиХром (фирма «Амперсенд»), способной производить интегрирование сигнала.

¹ Исследования СЭМ выполнены В.В. Бурховецким, ДонФТИ НАН Украины.

² Исследования РФЭС выполнены к.ф.-м.н. А.Н. Кордубаном, ИМФ НАН Украины.

Разделение компонентов анализируемой газовой смеси производили на набивной колонке, заполненной адсорбентом Силахром С 120.

Результаты

Рентгенофазовый анализ (РФА). Дифрактограммы образцов соли – исходной и активированной в атмосфере воздуха и ацетилена – содержат все рентгеновские максимумы, отвечающие однофазной соли K_2PdCl_4 . Для исходного образца отмечается перераспределение интегральных интенсивностей ряда рентгеновских рефлексов, что свидетельствует об отклонении от нормального распределения структурных плоскостей в веществе и может быть следствием влияния химических процессов на матричную структуру соли в ходе ее получения.

Дисперсионная среда заметным образом не меняет текстуру образцов. Результатом механоактивации в атмосфере ацетилена является уширение рентгеновских рефлексов вследствие уменьшения областей когерентного рассеяния и частичной аморфизации приповерхностного слоя. Согласно оценке на основании уравнения Шеррера размеры кристаллитов соли, обработанной на воздухе, примерно в 1.6 раза больше по сравнению с активированной в ацетилена, что отвечает увеличению межзеренной поверхности последней в 2–3 раза.

Для соли, активированной в ацетилена и выдержанной длительное время в атмосфере НВг, появляется некоторая асимметрия рентгеновских дифракционных линий – дифракционные максимумы имеют размытие в сторону малых углов.

На дифрактограмме порошка соли K_2PdCl_4 , обработанной в атмосфере ацетилена, после протекания реакции гидробромирования ацетилена наблюдается расщепление всех рентгеновских рефлексов (рис. 2). Дублеты содержат линию исходной тетрагональной структуры K_2PdCl_4 и линию, смещенную в сторону уменьшения угла, что соответствует увеличению параметра решетки. Среднее значение смещения дифракционных максимумов отвечает изменению параметров a и c на 0.07 и 0.1 Å соответственно.

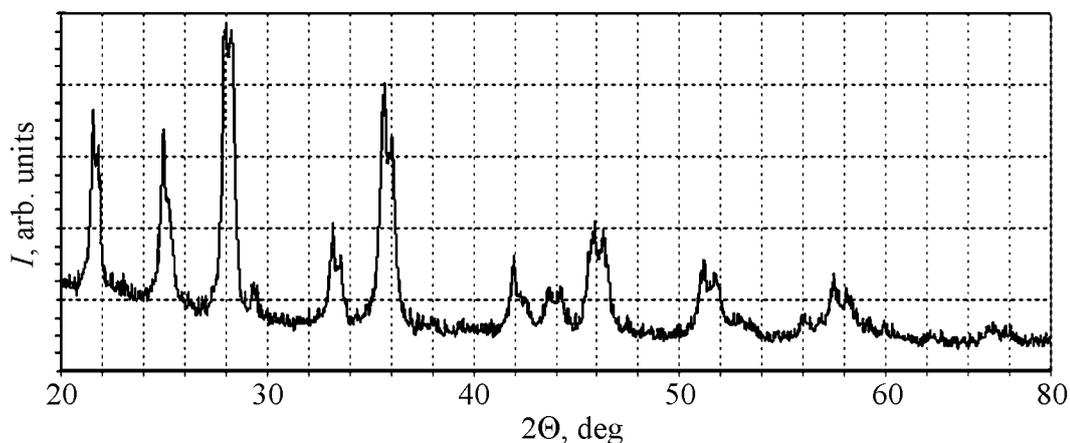


Рис. 2. Дифрактограмма соли K_2PdCl_4 , предварительно механоактивированной в атмосфере ацетилена, после проведения реакции гидробромирования ацетилена

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). По данным СЭМ средние размеры микрочастиц порошков, обработанных на воздухе и в ацетилене, отличаются в 1.4 раза. Такое различие соответствует увеличению удельной поверхности соли, активированной в атмосфере ацетилена, примерно вдвое. Совпадение результатов РФА и СЭМ для обоих образцов, очевидно, означает, что размеры кристаллитов и микрочастиц порошка меняются симбатно.

Микроэлементный анализ образцов соли, диспергированных в атмосфере воздуха и ацетилена, свидетельствует о наличии в составе механоактивированных катализаторов элементов, отвечающих K_2PdCl_4 . Атомное соотношение элементов хлора и палладия Cl/Pd в приповерхностных слоях катализатора меньше для соли, обработанной в атмосфере ацетилена, по сравнению с активированной на воздухе (таблица).

Таблица

Атомное соотношение элементов Cl и Pd в приповерхностных слоях и отношения интегральных интенсивностей $I(Pd3d)/I(Cl2p)$ фотоэлектронных пиков Pd3d- и Cl2p-уровней для соли K_2PdCl_4 , механоактивированной в атмосфере воздуха и ацетилена

Атмосфера	Cl/Pd	$I(Pd3d)/I(Cl2p)$
Воздух	3.9 ± 0.1	2.6 ± 0.1
Ацетилен	3.7 ± 0.1	3.0 ± 0.2

Для предварительно обработанной в атмосфере ацетилена соли K_2PdCl_4 после проведения реакции гидробромирования ацетилена микроэлементный анализ демонстрирует присутствие атомов брома в приповерхностных слоях катализатора: атомное соотношение элементов галоген–палладий составляет 3.4 и 0.5 для хлора и брома соответственно.

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия. Рентгенофотоэлектронные спектры образцов соли K_2PdCl_4 , активированных в атмосфере воздуха и ацетилена, содержат хорошо разрешенные спиновые дублеты Pd3d_{5/2}- и Pd3d_{3/2}-уровней атомов палладия. Положения максимумов пиков для двух образцов практически совпадают. Энергия связывания 3d_{5/2}-уровня палладия (338.3 eV) в обоих образцах отвечает степени окисления палладия +2. Из отношения интегральных интенсивностей фотоэлектронных пиков Cl2p- и Pd3d-уровней (таблица) следует, что атомное соотношение элементов Cl и Pd в приповерхностных слоях катализатора меньше для образца, полученного механоактивацией в атмосфере ацетилена, по сравнению с обработанным на воздухе.

Газожидкостная хроматография. Диспергирование порошка K_2PdCl_4 в атмосфере ацетилена сопровождается выделением винилхлорида (рис. 3). Источником атомов хлора в продукте могут быть только комплексы $[PdCl_4]^{2-}$ из матрицы гетерогенного катализатора: стехиометрическим следствием

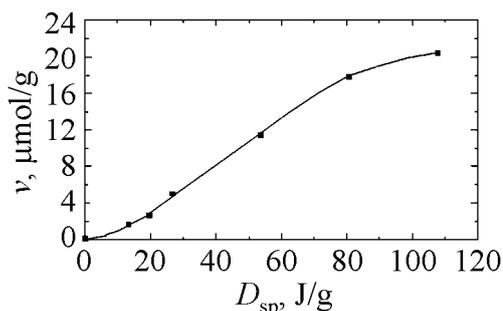


Рис. 3. Зависимость количества v винилхлорида, выделившегося в процессе обработки порошка K_2PdCl_4 в атмосфере ацетилена, от поглощенной им удельной дозы механической энергии D_{sp}

такой трибохимической реакции является образование продукта и комплекса палладия с дефицитом хлорид-лиганда.

Обсуждение

Различие в активности катализаторов, диспергированных на воздухе и в ацетилене, можно объяснить значительной разницей в их удельной поверхности или существенным отличием концентрации активных центров в приповерхностных слоях. Изменение в 2–3 раза удельной поверхности при переходе от образца, обработанного на воздухе, к образцу, активированному в ацетилене, не может обеспечить различие на порядок в активности указанных катализаторов. Следовательно, изменение каталитической активности предварительно механообработанной соли K_2PdCl_4 обусловлено в том числе и ростом поверхностной концентрации активных центров – координационно-ненасыщенных комплексов палладия(II).

Действительно, в соответствии с приведенными выше данными РФЭС и микроэлементного анализа соотношение элементов Cl/Pd увеличивается при переходе от активированного в ацетилене образца к обработанному на воздухе в 1.1 ± 0.1 и 1.2 ± 0.1 раза по данным СЭМ и РФЭС соответственно. Согласно результатам микроэлементного анализа доля приповерхностных комплексов палладия с дефицитом хлорид-лигандов

$$\varepsilon = \frac{N(\text{PdCl}_3^-)}{N(\text{PdCl}_4^{2-}) + N(\text{PdCl}_3^-)}$$

составляет 0.1 и 0.3 соответственно для солей,

обработанных на воздухе и в ацетилене. Различие в поверхностной концентрации таких комплексов возникает за счет смещения равновесия (1) вправо благодаря связыванию образующихся хлорид-ионов в винилхлорид в ходе предварительной механоактивации катализатора в атмосфере ацетилена.

Для подтверждения эстафетного мигрирования структурного дефекта в виде координационно-ненасыщенного комплекса палладия(II) по поверхности соли была проведена реакция гидрогалогенирования ацетилена в атмосфере HBr . В этом случае в качестве продукта реакции наряду с выделением винилбромидом фиксировалось образование винилхлорида, источником атома галогена, в котором могут быть только атомы хлора из матрицы K_2PdCl_4 . Следствием реакции гидробромирования должно быть вхождение атомов брома в координационную

сферу палладия. Действительно, по данным микроэлементного анализа, на поверхности соли K_2PdCl_4 после протекания реакции выявлено наличие двух галогенов – хлора и брома. Кроме того, обнаруженное в дифракционной картине расщепление рентгеновских рефлексов можно связать с появлением второй фазы тетрагональной структуры: нестехиометрической состава $K_2PdCl_{4-x}Br_x$ или (в предельном случае) отвечающей соли K_2PdBr_4 . Значительное отличие оцененных нами параметров решетки от соответствующих структуре K_2PdBr_4 позволяет заключить, что в результате реакции в приповерхностных слоях катализатора произошло лишь частичное замещение хлорид-лигандов в координационной сфере палладия на атомы брома.

Перечисленные выше изменения в координационной сфере палладия могут быть следствием простого обмена хлорид-лиганда из матрицы гетерогенного катализатора на галоген газообразного бромоводорода и при отсутствии реакции гидробромирования ацетилена. Однако дифрактограмма образца, выдержанного в атмосфере HBr при отсутствии ацетилена, содержит лишь асимметричные линии, а не рефлексы, отнесенные нами к фазе нестехиометрического состава $K_2PdCl_{4-x}Br_x$. Следовательно, в отсутствие реакции гидробромирования ацетилена атомы брома также способны входить в координационную сферу палладия, но такой процесс протекает значительно медленнее, чем в ходе реакции.

Заключение

Механоактивация соли K_2PdCl_4 в атмосфере ацетилена по сравнению с обработкой на воздухе приводит к:

- росту удельной поверхности порошка в 2–3 раза;
- примерно трехкратному возрастанию поверхностной концентрации точечных дефектов кристаллической структуры – комплексов палладия с дефицитом хлорид-лигандов в координационной сфере.

Симбатное увеличение удельной поверхности соли и поверхностной концентрации активных центров при переходе от образца, активированного в ацетилене, к диспергированному на воздухе согласуется с примерно десятикратным изменением каталитической активности гетерогенного катализатора.

Реакция гидробромирования ацетилена на поверхности предварительно механоактивированной в атмосфере ацетилена соли K_2PdCl_4 приводит к замещению хлорид-лиганда из комплекса $[PdCl_4]^{2-}$ на атом брома галогеноводорода, находящегося в газовой фазе. Это подтверждает мигрирование комплекса с координационной вакансией $[PdCl_3]^-$ по поверхности соли в результате реакции гидрогалогенирования ацетилена.

Работа выполнена при поддержке Национальной академии наук Украины, грант № 0101U008137 и Министерства образования и науки Украины, грант № 0103I003614.

1. В.В. Болдырев, Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ, Наука, Новосибирск (1983).
2. А.Ф. Еремин, Е.Л. Гольдберг, Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук **В6**, 17, 3 (1985).
3. S.A. Mitchenko, E.V. Khomutov, V.V. Kovalenko, A.F. Popov, I.P. Beletskaya, Inorganica Chimica Acta **320**, № 1–2, 31 (2001).
4. S.A. Mitchenko, T.V. Krasnyakova, R.S. Mitchenko, A.N. Korduban, J. Mol. Catal. A: Chemical **275**, 101 (2007).
5. А.В. Быстриков, А.Н. Стрелецкий, П.Ю. Бутягин, Кинетика и катализ **21**, 1013 (1980).
6. А.А. Бобышев, В.А. Радциг, Кинетика и катализ **22**, 1540 (1981).
7. Е.Г. Аввакумов, В.В. Молчанов, Р.А. Буянов, В.В. Болдырев, Докл. АН СССР **306**, 367 (1989).
8. Р.А. Буянов, Б.П. Золотовский, В.В. Молчанов, Сиб. хим. журнал **В2**, 5 (1992).
9. V.A. Sadykov, L.A. Isupova, S.V. Tsybulya, S.V. Cherepanova, G.S. Litvak, E.B. Burgina, G.N. Kustov, V.N. Kolomiichuk, V.P. Ivanov, E.A. Paukshtis, A.V. Golovin, E.G. Avvakumov, J. Solid State Chem. **123**, 191 (1996).
10. С.А. Митченко, Т.В. Краснякова, И.В. Жихарев, Теорет. и эксперим. химия **44**, 306 (2008).
11. С.А. Митченко, Т.В. Краснякова, И.В. Жихарев, Теорет. и эксперим. химия **46**, 32 (2010).
12. С.А. Митченко, Т.В. Краснякова, И.В. Жихарев, Кинетика и катализ **50**, 764 (2009).
13. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник, Наука, Москва (1964).

Т.В. Краснякова, Р.С. Митченко, И.В. Жихарев, С.А. Митченко

ГЕНЕРИРУВАННЯ МЕХАНООБРОБКОЮ СТРУКТУРНИХ ДЕФЕКТІВ ҐРАТКИ K_2PdCl_4 – АКТИВНИХ ЦЕНТРІВ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗАТОРА ГІДРОХЛОРУВАННЯ АЦЕТИЛЕНУ

Розглянуто вплив дисперсійного середовища на властивості поверхні механообробленої солі K_2PdCl_4 . Встановлено, що диспергування в атмосфері ацетилену порівняно з подрібненням на повітрі призводить до зростання питомої поверхні солі в 2–3 рази та приблизно триразового збільшення поверхневої концентрації точкових дефектів кристалічної структури у вигляді комплексів паладію $[PdCl_3]^-$ з дефіцитом хлорид-лігандів в координаційній сфері – активних центрів гетерогенного каталізатора гідрохлорування ацетилену. Показано, що результатом каталітичної реакції є заміщення атомів хлору в матриці каталізатора на галоген газуватого гідрохлориду, внаслідок чого комплекси $[PdCl_3]^-$ мігрують поверхнею механоактивованої солі K_2PdCl_4 .

Ключові слова: механоактивація, дефекти структури, гетерогенний каталізатор, активні центри

T.V. Krasnyakova, R.S. Mitchenko, I.V. Zhikharev, S.A. Mitchenko

MECHANICAL TREATMENT GENERATION OF THE K_2PdCl_4
LATTICE STRUCTURAL DEFECTS SERVING AS ACTIVE SITES
OF HETEROGENEOUS CATALYST FOR ACETYLENE
HYDROCHLORINATION

The influence of the dispersion medium on the properties of the surface of mechanically pre-ground K_2PdCl_4 solid salt was considered. It was found out that the salt grinding under acetylene atmosphere in comparison with the treatment in the air results in 2–3-fold increase in specific surface of the solid and approximately three-fold increase in the surface concentration of palladium complexes $[PdCl_3]^-$ with deficiency of chloroligands in the coordination sphere as point defects of crystalline structure which serve as active sites of catalyst for acetylene heterogeneous hydrochlorination. It was shown that the catalytic reaction propagation induces substitution of chlorine atoms from the catalyst matrix with halogen atoms of gaseous hydrochloride followed by the $[PdCl_3]^-$ complex migration along the surface of the mechanically pre-ground K_2PdCl_4 salt.

Keywords: mechanical activation, structural defects, heterogeneous catalyst, active sites

Fig. 1. Scheme of stage mechanism of acetylene hydrochlorination with gaseous HCl on the surface of the mechanically pre-ground K_2PdCl_4

Fig. 2. Diffraction pattern for the polycrystal K_2PdCl_4 salt mechanically pre-treated in acetylene after acetylene hydrobromination reaction

Fig. 3. The relation between the quantity ν of vinyl chloride released in the course of the K_2PdCl_4 powder pre-grinding under acetylene and the specific dose of mechanical energy D_{sp} absorbed by the K_2PdCl_4 powder