

УДК 544.421:544.478.13

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ИНТЕРНАЛЬНЫХ И ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЛКИНОВ НА Pd–Ag/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2019 г. А. В. Рассолов^а, Г. О. Брагина^а, Г. Н. Баева^а, Н. С. Смирнова^а,
А. В. Казаков^а, И. С. Машковский^а, А. Ю. Стахеев^а, *

^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: st@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 18.04.2019 г.

После доработки 26.04.2019 г.

Принята к публикации 06.05.2019 г.

Исследованы структура и каталитические характеристики биметаллического катализатора Pd–Ag/α-Al₂O₃ в жидкофазном гидрировании интернальных и терминальных замещенных алкинов на примере дифенилацетилена (ДФА), фенилацетилена (ФА), 1-фенил-1-пропина (ФП) и 1-фенил-1-бутина (ФБ). Методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО, рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии обнаружено, что активными центрами на поверхности Pd–Ag-наночастиц являются Pd₁-центры. Синтезированный катализатор Pd–Ag/α-Al₂O₃ обладает гораздо более высокой селективностью в гидрировании интернальных симметричных и несимметричных алкинов в сравнении с монометаллическим образцом Pd/α-Al₂O₃. Кроме того, в реакции с участием дифенилацетилена и 1-фенил-1-пропина на Pd–Ag/α-Al₂O₃ установлено существенное снижение скорости стадии гидрирования целевого олефинового соединения, что значительно облегчает кинетический контроль процесса.

Ключевые слова: жидкофазное гидрирование, биметаллические катализаторы, наночастицы, структура катализатора, терминальные алкины, интернальные алкины, палладий, серебро, изолированные центры Pd.

DOI: 10.1134/S0453881119050071

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время селективное каталитическое гидрирование тройной углерод-углеродной связи в замещенных ацетиленовых соединениях является одним из важнейших химических процессов [1–3]. Олефиновые углеводороды, образующиеся в результате проведения реакции, находят широкое применение в крупнотоннажных процессах фармацевтической и нефтеперерабатывающей промышленности, а также являются исходными компонентами для производства красителей и средств бытовой химии [4–6].

Анализ мировой литературы показывает, что в настоящее время как в России, так и за рубежом активно разрабатываются новые подходы к синтезу катализаторов, позволяющие увеличить се-

лективность их действия, что значительно расширяет перспективы использования гетерогенных катализаторов в процессах тонкого органического синтеза [7, 8]. Наиболее перспективные направления – использование би- и полиметаллических композиций. При этом интенсивно изучаются два основных типа биметаллических катализаторов: 1) биметаллические сплавы со структурой твердого раствора замещения и 2) интерметаллические соединения [8, 9].

При разработке процессов селективного гидрирования ацетиленовых соединений значительный интерес представляют Pd-содержащие системы, модифицированные вторым металлом, который, как правило, практически не активен в гидрировании. Эффективными модификаторами палладиевых катализаторов являются металлы XI–XIII групп Периодической системы [10, 11]. Например, в ряде работ были исследованы каталитические свойства сплавных биметаллических систем на основе Pd–Zn [12, 13], Pd–Au [14], Pd–Cu [13, 15], Pd–Ag [16] и установлены оптимальные условия синтеза катализаторов и соотношения металлов в структуре активного компонента. Изуче-

Сокращения: ДФА – дифенилацетилен; ФА – фенилацетилен; ФП – 1-фенил-1-пропин; ФБ – 1-фенил-1-бутин; РФА – рентгенофазовый анализ; Pd₁-центры – атомы палладия, изолированные друг от друга атомами Ag; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; ТОФ – число оборотов реакции; S_– – селективность в образовании олефина; r – скорость реакции; п. п. – полоса поглощения.

нию реакции гидрирования ацетилена посвящена и работа [17], в которой использовался катализатор на основе Pd–Ag-композиции, нанесенной на углеродные нановолокна. Основные усилия исследователей направлены на создание катализаторов с более однородной структурой активных центров. Так, в работах Цырульникова и сотр. [18, 19] были изучены свойства Pd-катализаторов, модифицированных Zn, Ag и Ga, в жидкофазном гидрировании ацетилена. Установлено, что модифицирование цинком приводит к росту селективности образования этилена на 25% в сравнении с другими катализаторами серии. Этот факт авторы объясняют формированием строго упорядоченной структуры Pd–Zn-интерметаллида.

Весьма перспективное направление исследований, развиваемое в последние годы, связано с формированием на поверхности биметаллических частиц активных центров, представляющих собой атомы активного металла, изолированные друг от друга атомами металла-модификатора, который не проявляет активность в каталитической реакции. Такие катализаторы в зарубежной литературе получили название “single-atom alloy catalysts” (моноцентровые сплавные катализаторы) [20]. Этот подход позволяет существенно повысить степень однородности активных центров, и, таким образом, увеличить селективность катализатора. Например, в работе [21] был получен Pd/ZnO-катализатор с изолированными атомами Pd на поверхности биметаллических Pd–Zn-частиц, показавший высокую селективность в образовании этилена при практически полном гидрировании ацетилена. В работе Pei и сотр. свойства single-atom alloy Pd–Ag-катализаторов были изучены в реакции газофазного гидрирования ацетилена в избытке этилена [22]. Образцы были приготовлены методом совместной пропитки из растворов индивидуальных солей с последующим высокотемпературным восстановлением. Авторами показано, что важным условием высокой селективности катализаторов подобного типа является большой избыток модифицирующего металла [16, 22].

При детальном исследовании структуры и свойств нанесенного Pd–Ga-интерметаллида в группе проф. Schlögl [23] была использована концепция изолированных активных центров, впервые предложенная Sachtler [24], которая по своей сути близка к концепции “single atom alloy”. С использованием метода теории функционала плотности авторы показали, что чрезвычайно высокая селективность и стабильность работы катализатора в газофазном гидрировании ацетилена обусловлены тем, что в структуре катализатора атомы активного Pd полностью изолированы атомами Ga, что обеспечило высокую однородность активных центров [23]. Этот вывод дополнительно

но подкреплен *in situ* данными РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Подобная структура затрудняет или делает невозможной многоточечную адсорбцию алкинового субстрата, что неизбежно ведет к изменению параметров активность/селективность. Однако существенным недостатком интерметаллических катализаторов с изолированными активными центрами является крайне высокая оксофильность неактивного компонента, что делает его неустойчивым при хранении на воздухе и требует специальных мер предосторожности при его использовании. Так, образование оксидных фаз на поверхности катализатора было показано для интерметаллидов Pd–Ga, Pd–Zn, Pd–Ti и Pd–In [8].

Формирование изолированных активных центров возможно и на поверхности твердых растворов замещения, в которых характеристики активного и неактивного металлов отличаются незначительно, что делает их гораздо менее чувствительными к кислороду и существенно более удобными в использовании. Ранее методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО было обнаружено образование изолированных атомов Pd на поверхности Pd–Ag/ α -Al₂O₃ со структурой твердого раствора замещения [25–27]. Основным преимуществом такого типа катализаторов является возможность их легкой регенерации, например, путем окислительно-восстановительной обработки, благодаря чему подобные каталитические системы могут получить широкое распространение в промышленности.

Катализаторы на основе Pd–Ag-композиции интенсивно изучаются в реакциях газофазного гидрирования ацетилена в этилене, демонстрируя высокую эффективность [10, 28–30]. Однако в жидкофазном гидрировании замещенных алкинов сложной структуры их характеристики изучены недостаточно подробно. В этой связи цель настоящей работы заключалась в получении нанесенного катализатора Pd–Ag/Al₂O₃ с активными центрами Pd₁, изолированными атомами Ag, и исследовании его каталитических характеристик в гидрировании алкиновых субстратов с разным положением тройной углеродной связи (интернальным или терминальным), строением (симметричным или несимметричным) и наличием различных заместителей при тройной связи (арильных или алкильных). В качестве таковых были выбраны дифенилацетилен (ДФА), 1-фенил-1-пропин (ФП) и 1-фенил-1-бутин (ФБ), фенилацетилен (ФА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Для приготовления катализатора Pd₁–Ag₂/Al₂O₃ использовали метод совместной пропитки по

влагоемкости. Носитель $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (“Alfa Aesar”, $S_{\text{БЭТ}} = 6 \text{ м}^2/\text{г}$), предварительно прокаленный в токе воздуха при 550°C , был пропитан раствором, содержащим смесь нитратов палладия и серебра, и высушен на воздухе при комнатной температуре. Полученный образец восстанавливали в токе 5% H_2/Ar (“Линде Газ Рус”) при 550°C в течение 3 ч (скорость подъема температуры от комнатной до 550°C составляла $4^\circ\text{C}/\text{мин}$), после чего охлаждали в токе 5% H_2/Ar до 200°C , затем в токе N_2 (чистота 5.0) (“Линде Газ Рус”) до 20°C . Расчетное содержание металлов в синтезированном катализаторе составило 2 вес. % Pd и 4 вес. % Ag. По данным рентгенофазового анализа (см. ниже) соотношение металлов Ag : Pd в биметаллическом Pd–Ag-сплаве было равно 1.5. Образцом сравнения служил монометаллический 2% Pd/ Al_2O_3 , приготовленный по аналогичной методике. Высокое содержание активного компонента в катализаторах обусловлено необходимостью проведения физико-химического анализа.

Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы синтезированных катализаторов и исходного носителя получали на дифрактометре ДРОН-4 (НПП “Буревестник”, Россия) в Брегг–Брентано-геометрии с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ (Ni-фильтр) в диапазоне углов $15^\circ\text{--}95^\circ$ (2θ), шагом 0.02° (2θ) и выдержкой в точке 1 с. Кристаллографические параметры были рассчитывали с помощью компьютерной программы Rietan-FT [31], реализующей метод Ритвельда.

Просвечивающая электронная микроскопия

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе HT7700 (“Hitachi”, Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для проведения исследования порошкообразные образцы диспергировали из суспензии в изопропанол на медные сетки, покрытые слоем углерода ($d = 3 \text{ м}$). Оптимизацию микроскопических измерений осуществляли в рамках описанной ранее методологии [32]. Средний диаметр металлических частиц и их распределение по размерам определяли на основе измерения 150–180 частиц на микрофотографиях различных участков образцов.

ИК-спектроскопия адсорбированного CO

ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного CO регистрировали с помощью ИК-спектрометра Tensor 27 (“Bruker”, Германия),

оснащенного приставкой диффузного отражения Harrick Diffuse Reflectance Kit (“Harrick”, Великобритания), что позволило проводить газовую предобработку образцов *in situ*. Навеску измельченного катализатора (20 мг) помещали в термостатируемую ячейку приставки со стеклами из CaF_2 . Перед измерениями образцы подвергали восстановительной обработке смесью 5% H_2/Ar (30 мл/мин) 1 ч при 350°C . Затем ячейку охлаждали до 50°C в токе аргона и осуществляли адсорбцию CO (0.5 об. % CO/He, 20 мин), после чего регистрировали спектры (500 сканов, разрешение 4 см^{-1}).

Жидкофазное гидрирование замещенных алкинов

В настоящей работе использованы следующие реактивы: дифенилацетилен, 1-фенил-1-пропин, 1-фенил-1-бутин и фенилацетилен (все 99% чистоты, “Sigma-Aldrich”); *n*-гексан, (98%, “Merck”); газы и газовые смеси производства “Линде Газ Рус” (Балашиха, Россия).

Реакцию жидкофазного гидрирования проводили в реакторе автоклавного типа при температуре 25°C , начальном давлении водорода 5 бар и постоянном перемешивании. В реактор помещали навеску катализатора, 6 мл растворителя (*n*-гексана) и 170 мг алкинового субстрата, после чего реактор загружали в автоклав и подключали к блоку дозирования газов и электронному датчику давления для контроля степени поглощения водорода. Для корректного сопоставления каталитических характеристик исследованных образцов реакцию осуществляли в кинетическом режиме, для определения параметров которого ранее была изучена зависимость скорости реакции и величин TOF от степени измельчения частиц катализатора, навески катализатора и интенсивности перемешивания реакционной смеси [33]. Перед проведением реакции через растворитель пропускали поток аргона особой чистоты ($\sim 30 \text{ мл}/\text{мин}$, 3 ч) для удаления примесей растворенного кислорода. Селективность в образовании олефина ($S_{\text{о}}$) определяли по данным газохроматографического анализа реакционной смеси на хроматографе Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Методика расчета приведена в работе [34].

Учитывая, что гидрирование алкинового субстрата протекает последовательно сначала до соответствующего олефинового соединения и только затем до алкана, количество продукта полного гидрирования, образующегося на первой стадии гидрирования, незначительно. Реакцией гидрирования остаточного алкина до алкана на второй стадии процесса также можно пренебречь. С учетом этих допущений скорости реакции r ($\text{моль}_{\text{H}_2} \text{ г}_{\text{кат}} \text{ мин}^{-1}$) для каждой стадии гидрирова-

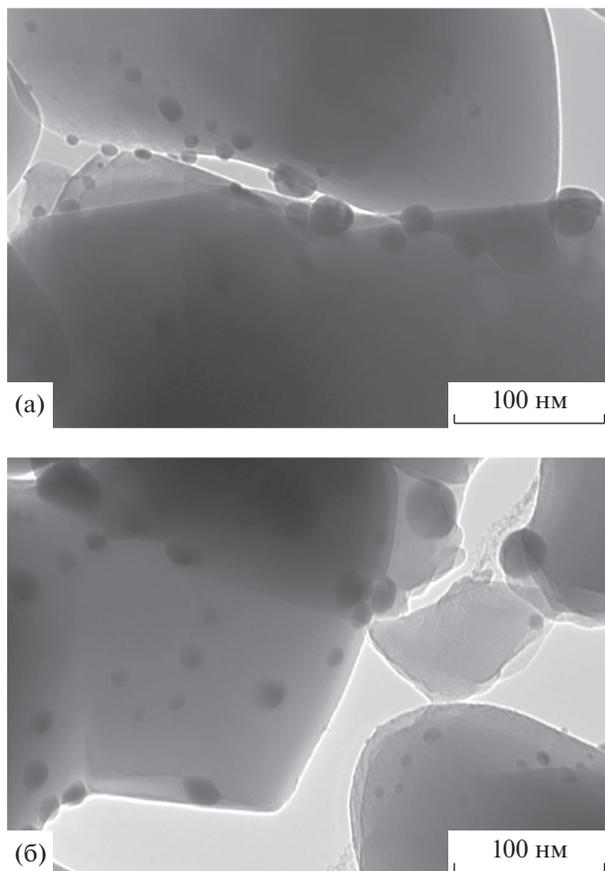


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ для катализаторов для Pd/Al₂O₃ (а) и Pd–Ag/α-Al₂O₃ (б).

ния определяли из графика зависимости количества поглощенного водорода от времени проведения процесса [34]. По соотношению скоростей гидрирования алкинового субстрата на первой и второй стадиях (r_1/r_2) оценивали кинетическую селективность реакции. Удельную активность (ТОФ) образцов вычисляли как отношение количества молекул превращенного субстрата к общему количеству атомов палладия в катализаторе за минуту [35].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Провсвечивающая электронная микроскопия

На рис. 1 представлены микрофотографии монометаллического Pd/Al₂O₃ и биметаллического Pd–Ag/Al₂O₃ катализаторов. Для обоих образцов характерно относительно равномерное распределение частиц активного компонента в структуре носителя. В случае монометаллического палладиевого образца максимум гистограммы распределения частиц по размерам приходится на 10 нм. Для биметаллического Pd–Ag-катализатора эта величина составляет ~12 нм.

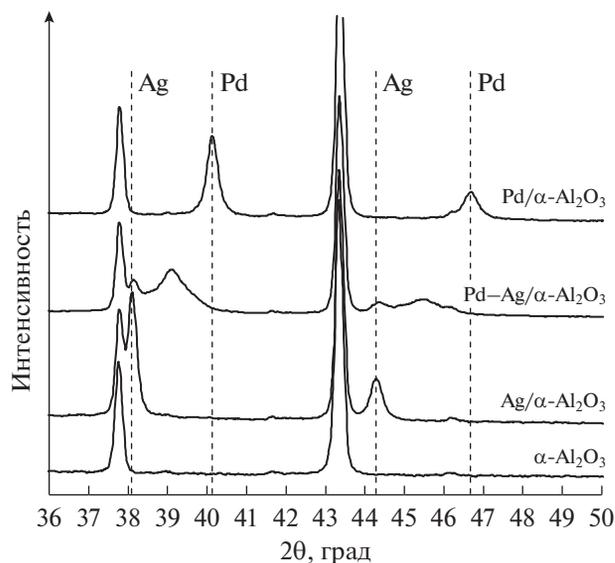


Рис. 2. Дифрактограммы катализаторов Pd/α-Al₂O₃, Ag/α-Al₂O₃, Pd–Ag/α-Al₂O₃, а также исходного носителя α-Al₂O₃.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы синтезированных катализаторов, а также исходного носителя приведены на рис. 2 для диапазона углов $2\theta = 36^\circ - 50^\circ$. Высокоинтенсивные рефлексы при углах 37.8° и 43.4° на рентгенограмме, полученной для исходного носителя, указывают на его высокую кристалличность [36, 37]. Для монометаллических катализаторов Pd/Al₂O₃ и Ag/Al₂O₃ в указанном интервале характерно присутствие рефлексов металлического палладия ($2\theta \sim 40.1$ (111), 46.7 (200)) и серебра ($2\theta \sim 38.1$ (111), 44.3 (200)) [38, 39]. На дифрактограмме образца Pd–Ag/Al₂O₃ хорошо видно, что сигналы металлической фазы Pd смещаются в область меньших углов, что соответствует изменению параметров кристаллической решетки за счет формирования биметаллического сплава (рефлексы при $2\theta \sim 39^\circ$ и $\sim 45.5^\circ$) [39]. При этом весь палладий переходит в структуру биметаллического сплава, о чем свидетельствует исчезновение сигналов Pd (111) и Pd (200), в то время как часть серебра остается в металлическом состоянии (низкоинтенсивный рефлекс при $2\theta \sim 38.1^\circ$). Расчет по правилу Vegarda показывает формирование биметаллического Pd–Ag-сплава с соотношением Pd : Ag = 1 : 1.5.

ИК-спектроскопия адсорбированного СО

Структуру поверхности катализаторов Pd/Al₂O₃ и Pd–Ag/Al₂O₃ исследовали методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Для монометаллического палладиевого катализатора наблю-

даются две широкие интенсивные полосы поглощения (п. п.) в районе $2200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, спектр 1). Небольшой асимметричный пик с максимумом при 2088 см^{-1} можно отнести к колебаниям молекул CO в линейной форме, в то время как широкая многокомпонентная полоса в области $2000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ соответствует мультикоординированным формам CO на поверхности металла. Так, п. п. с максимумом 1990 см^{-1} предположительно относится к мостиковой форме CO, адсорбированной на грани (100), тогда как низкоинтенсивное плечо ($\sim 1938\text{ см}^{-1}$) характеризует мостиковую и/или трехточечную форму адсорбции CO на грани (111) [40–42].

В спектре Pd–Ag/Al₂O₃ детектируется единственная полоса поглощения с максимумом при 2050 см^{-1} , относящаяся к молекулам CO, адсорбированным на поверхности катализатора в линейной форме (рис. 3, спектр 2). Об образовании Pd–Ag-сплава, на поверхности которого присутствуют только центры Pd₁, изолированные друг от друга атомами Ag, свидетельствует полное отсутствие полос поглощения в области ниже 2000 см^{-1} . Это связано с тем, что формирование центров Pd₁, окруженных атомами Ag, исключает возможность многоточечной адсорбции молекулы CO на поверхности наночастиц Pd–Ag [25].

Малая ширина полосы поглощения линейно адсорбированного CO, а также ее симметричность указывают на образование высокооднородных активных центров Pd₁ в исследуемом катализаторе. Значительный сдвиг п. п. линейно адсорбированного CO на $\sim 35\text{ см}^{-1}$ в сторону низких волновых чисел относительно положения п. п. в монометаллическом катализаторе может быть обусловлен уменьшением диполь-дипольного взаимодействия между молекулами CO, адсорбированными на соседних атомах палладия, изолированных друг от друга атомами серебра в биметаллическом катализаторе. Кроме того, в результате образования биметаллических частиц Pd–Ag возможно увеличение электронной плотности на атомах палладия. Это приводит к возрастанию донирования электронной плотности на π -разрыхляющую орбиталь молекулы адсорбированного CO и ослаблению связи C–O [25].

Анализ каталитических свойств в реакции жидкофазного гидрирования

Гидрирование симметричных интернальных алкинов. Дифенилацетилен. Скорости гидрирования дифенилацетилена на моно- и биметаллическом катализаторах приведены в табл. 1. Наблюдается снижение скорости реакции при переходе от первой ко второй стадии гидрирования как для Pd/Al₂O₃, так и для Pd–Ag/Al₂O₃. Следует отме-

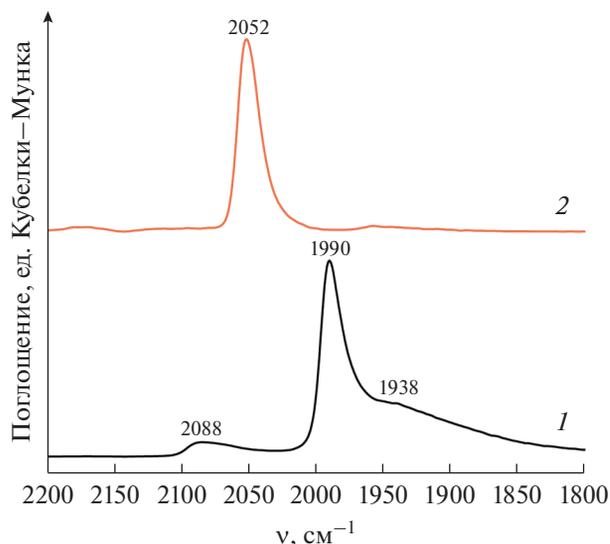
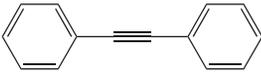
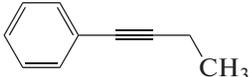
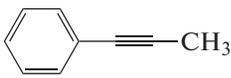
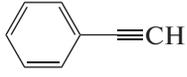


Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного CO для катализаторов Pd/ α -Al₂O₃ (1) и Pd–Ag/ α -Al₂O₃ (2).

тить, что для биметаллического образца величины TOF₁ и TOF₂ (0.64 и 0.05 с^{-1}) выше, чем для монометаллического палладиевого катализатора (0.39 и 0.02 с^{-1}). В результате соотношение r_1/r_2 уменьшается с 21.9 для Pd/Al₂O₃ до 12.4 для Pd–Ag/Al₂O₃, однако последний был более селективен в образовании дифенилэтилена в области высоких конверсий в сравнении с монометаллическим аналогом (рис. 4а). Так, в области низких конверсий ($<50\%$) Pd/Al₂O₃ и Pd–Ag/Al₂O₃ демонстрируют сходные значения селективности ниже 100% . С увеличением конверсии наблюдается закономерное падение селективности для обоих образцов. В области высоких конверсий ($>90\%$) селективность Pd–Ag/Al₂O₃ значительно выше ($\sim 91.5\%$), чем для Pd/Al₂O₃ ($\sim 88.1\%$) (табл. 1). Наблюдаемые изменения связаны с тем, что при образовании изолированных Pd₁-центров существенно снижается энергия адсорбции дифенилэтилена, в результате чего предпочтительнее становится его десорбция в раствор, а не дальнейшее гидрирование до дифенилэтана.

Гидрирование несимметричных интернальных алкинов. 1-фенил-1-пропин и 1-фенил-1-бутин. Как и в случае с дифенилацетиленом, в гидрировании ФП и ФБ наблюдается уменьшение каталитической активности при переходе от гидрирования тройной углеродной связи к гидрированию двойной связи. Значения TOF₁ и TOF₂, полученные в гидрировании ФБ, составляют 0.02 и 0.0040 с^{-1} для Pd/Al₂O₃ и 0.01 и 0.0004 с^{-1} для Pd–Ag/Al₂O₃ (табл. 1). В гидрировании ФП эти величины равны 0.18 и 0.07 с^{-1} и 0.63 и 0.29 с^{-1} соответственно.

Таблица 1. Кинетические характеристики реакции жидкофазного гидрирования различных субстратов в присутствии монометаллического Pd/ α -Al₂O₃ и биметаллического Pd–Ag/ α -Al₂O₃ катализаторов

Субстрат	Состав катализатора	$r_1 \times 10^3$	$r_2 \times 10^3$	TOF ₁	TOF ₂	r_1/r_2	$S_{70\%}, \%$	$S_{90\%}, \%$
		моль _{H₂} г _{кат} ⁻¹ мин ⁻¹		с ⁻¹				
	Pd	6.57	0.30	0.39	0.02	21.9	91.7	88.1
	Pd–Ag	7.22	0.58	0.64	0.05	12.4	94.0	91.5
	Pd	0.34	0.068	0.02	0.0040	5.00	79.6	69.0
	Pd–Ag	0.14	0.005	0.01	0.0004	28.00	85.6	79.8
	Pd	2.98	1.23	0.18	0.07	2.42	74.8	66.0
	Pd–Ag	7.19	3.37	0.63	0.29	2.13	85.1	81.0
	Pd	15.03	10.73	0.89	0.63	1.40	95.8	94.1
	Pd–Ag	8.62	11.75	0.76	1.04	0.73	95.3	93.2

В реакции с ФБ значение r_1/r_2 для Pd–Ag/Al₂O₃ превышает таковое для монометаллического палладиевого катализатора почти в 6 раз, а в гидрировании ФП эти величины сопоставимы: 2.42 для Pd/Al₂O₃ и 2.13 для Pd–Ag/Al₂O₃.

Сравнение значений селективности в образовании целевого алкенового соединения показало, что для катализатора на основе Pd–Ag-композиции этот показатель существенно больше как в гидрировании ФП, так и в гидрировании ФБ (рис. 4б, 4в), причем высокие значения селективности, в отличие от Pd/Al₂O₃, получены практически во всем интервале конверсий исходных субстратов. Это может быть обусловлено тем, что при использовании биметаллических катализаторов алканы, которые являются продуктами полного гидрирования, образуются в значительно меньшей степени, что говорит о незначительном вкладе прямого гидрирования адсорбированного алкенового интермедиата в результате снижения его адсорбции на Pd₁-центрах [43].

Гидрирование терминальных алкинов. Фенилацетилен. Из литературы известно, что ввиду высокой стерической доступности связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$ терминальные алкины обладают большей реакционной способностью в сравнении с интернальными соединениями. При этом скорость их гидрирования сложнее контролировать, в результате чего целевой олефиновый интермедиат подвергается полному гидрированию с образованием алканового соединения даже при использовании коммерческих катализаторов [44–46].

Экспериментальные данные о гидрировании фенилацетилена, полученные в настоящей работе, находятся в хорошем согласии с литературными

результатами. Результаты кинетического анализа свидетельствуют об ускорении реакции при переходе от гидрирования тройной связи к гидрированию двойной (табл. 1). Количественный анализ величин TOF на первой стадии протекания реакции показывает, что для катализатора Pd–Ag/Al₂O₃ значение TOF₁ ниже (0.76 с⁻¹) по сравнению с монометаллическим Pd/Al₂O₃ (0.89 с⁻¹). Однако на второй стадии (гидрирование фенилэтилена до фенилэтана) TOF₂ для Pd-катализатора уменьшается до 0.63 с⁻¹, а для Pd–Ag-образца увеличивается до 1.04 с⁻¹, в результате чего соотношение r_1/r_2 снижется в 2 раза (с 1.4 до 0.73 с⁻¹).

Согласно литературным данным, увеличение скорости гидрирования на второй стадии может не только затруднять кинетический контроль процесса, но и приводить к значительному падению его селективности. Однако в настоящем исследовании анализ каталитических характеристик не выявил существенного отрицательного влияния повышения скорости реакции на селективность: как для Pd/Al₂O₃, так и для Pd–Ag/Al₂O₃ значения этого параметра сопоставимы во всем интервале конверсий. Так, при конверсии фенилацетилена $X_{\text{ФА}} = 70\%$ селективность составляет 95.8 и 95.3%, а при $X_{\text{ФА}} = 90\%$ – 94.1 и 93% для моно- и биметаллических катализаторов соответственно (см. рис. 4г и табл. 1). Полученные результаты позволяют заключить, что формирование изолированных Pd₁-центров оказывает гораздо меньшее влияние на характер адсорбции терминальных алкиновых и олефиновых соединений на поверхности активных центров по сравнению с интернальными.

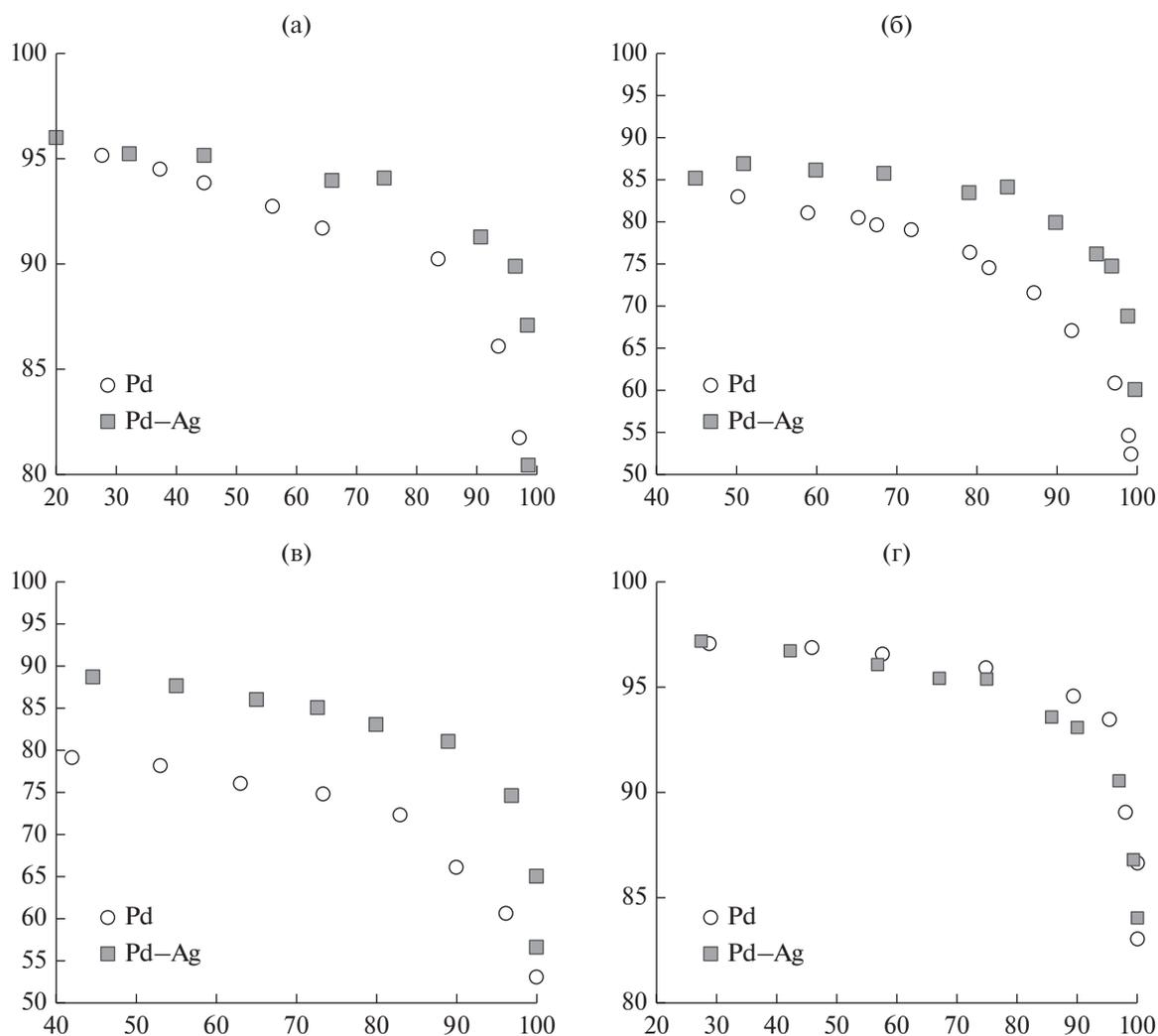


Рис. 4. Зависимость селективности в образовании алкенового соединения ($S_{=}$) от конверсии алкинового субстрата в гидрировании дифенилацетилена (а), 1-фенил-1-бутина (б), 1-фенил-1-пропина (в) и фенилацетилена (г) на катализаторах Pd/Al₂O₃ и Pd-Ag/ α -Al₂O₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные подтверждают формирование Pd–Ag-сплава в катализаторе Pd–Ag/Al₂O₃, о чем свидетельствует смещение рефлексов Pd и Ag на рентгеновской дифрактограмме в область низких и высоких углов соответственно. Образуются частицы размера 10–12 нм, в которых Pd : Ag = 1 : 1.5. По результатам ИК-спектроскопии структура активных центров в катализаторе Pd–Ag/Al₂O₃ представляет собой единичные атомы Pd₁, изолированные атомами серебра. В сравнении с монометаллическим палладиевым аналогом синтезированный Pd–Ag-катализатор обладает существенно более высокой селективностью в гидрировании интернальных симметричных и несимметричных алкинов. При этом наиболее благоприятно, с точки зрения кинетики процессов, гидрирование дифенилацетилена и 1-фенил-1-пропина, для которых отмечается значительное снижение скорости

гидрирования на второй стадии, что сильно облегчает кинетический контроль процесса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за изучение образцов методом электронной микроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование структуры и морфологии катализаторов методами РФА, ИК-спектроскопии адсорбированного СО, а также изучение каталитических характеристик в реакции жидкофазного гидрирования алкиновых субстратов проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта РФФИ № 16-29-10788. Методика синтеза биметаллического катализатора Pd–Ag/ α -Al₂O₃ была разработана при финансовой

поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения гранта РФФ № 17-13-01526.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Blaser H.-U., Schnyder A., Steiner H., Rossler F., Baumeister P. // Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH, Weinheim, 2008. V. 8. P. 3298.
- McCue A.J., Anderson J.A. // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. V. 9. P. 142.
- Vilé G., Almora-Barrios N., Mitchell S., López N., Pérez-Ramírez J. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 5926.
- Halim M., Samuel I.D.W., Pillow J.N.G., Monkman A.P., Burn P.L. // Synth. Met. 1999. V. 102. P. 1571.
- Ichimura K. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1847.
- Bonrath W., Medlock J., Schütz J., Wüstenberg B., Netscher T. Hydrogenation in the Vitamins and Fine Chemicals Industry – An Overview, Hydrogenation. Prof. I. Karamé (Ed.). 2012. InTech. <https://doi.org/10.5772/48751>
- Ananikov V.P., Eremin D.B., Yakukhnov S.A., Dilman A.D., Levin V.V., Egorov M.P., Karlov S.S., Kustov L.M., Tarasov A.L., Greish A.A., Shesterkina A.A., Sakharov A.M., Nysenko Z.N., Sheremetev A.B., Stakheev A.Yu., Mashkovsky I.S., Sukhorukov A.Yu., Ioffe S.L., Terent'ev A.O., Vil' V.A., Tomilov Yu.V., Novikov R.A., Zlotin S.G., Kucherenko A.S., Ustyuzhanina N.E., Krylov V.B., Tsvetkov Yu.E., Gening M.L., Nifantiev N.E. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 425.
- Furukawa S., Komatsu T. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 735.
- Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 718.
- Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 248.
- Borodzinski A., Bond G.C. // Catal. Rev. 2006. V. 48. P. 91.
- Bahruji H., Bowker M., Hutchings G., Dimitratos N., Wells P., Gibson E., Jones W., Brookes C., Morgan D., Lalev G. // J. Catal. 2016. V. 343. P. 133.
- Wang Z., Yang L., Zhang R., Li L., Cheng Z., Zhou Z. // Catal. Today. 2016. V. 264. P. 37.
- Concepción P., García S., Hernández-Garrido J.C., Calvino J.J., Corma A. // Catal. Today. 2015. V. 259. P. 213.
- McCue A.J., Gibson A., Anderson J.A. // Chem. Eng. J. 2016. V. 285. P. 384.
- Wang K., Li G., Wu C., Sui X., Wan Q., He J. // J. Clust. Sci. 2016. V. 27. P. 55.
- Чесноков В.В., Чичкань А.С., Исмагилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. С. 662.
- Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Темерев В.Л., Храмов Е.В., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. С. 1575.
- Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Леонтьева Н.Н., Герасимов Е.Ю., Просвирик И.П., Вершинин В.И., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. С. 152.
- Flytzani-Stephanopoulos M. // Chin. J. Catal. 2017. V. 38. P. 1432.
- Zhou H., Yang X., Wang A., Miao Sh., Liu X., Pan X., Su Y., Li L., Tan Y., Zhang T. // Chin. J. Catal. 2016. V. 37. P. 692.
- Pei G.X., Liu X.Y., Wang A., Lee A.F., Isaacs M.A., Li L., Pan X., Yang X., Wang X., Tai Z., Wilson K., Zhang T. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3717.
- Kovnir K., Armbrüster M., Teschner D., Venkov T.V., Jen-toft F.C., Knop-Gericke A., Grin Y., Schlögl R. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2007. V. 8. P. 420.
- Sachtler W. M. H. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1976. V. 14. P. 193.
- Расолов А.В., Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Криворученко Д.С., Машковский И.С., Якушев И.А., Варгафтик М.Н., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 865.
- Rassolov A.V., Krivoruchenko D.S., Medvedev M.G., Mashkovsky I.S., Stakheev A.Yu., Svitanko I.V. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 615.
- Стахеев А.Ю., Смирнова Н.С., Марков П.В., Баева Г.Н., Брагина Г.О., Расолов А.В., Машковский И.С. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 601.
- He Yu., Liu Ya., Yang P., Du Yi., Feng J., Cao X., Yang J., Li D. // J. Catal. 2015. V. 330. P. 61.
- Khan N.A., Shaikhutdinov S., Freund H.-J. // Catal. Lett. 2006. V. 108 P. 159.
- González S., Neyman K.M., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., Illas F. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 6852.
- Izumi F., Momma K. // Solid State Phenom. 2007. V. 130. P. 15.
- Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 648.
- Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Ткаченко О.П., Машковский И.С., Якушев И.А., Козицына Н.Ю., Варгафтик М.Н., Стахеев А.Ю. // Кинетика и Катализ. 2015. Т. 56. С. 599.
- Mashkovsky I.S., Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Rassolov A.V., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu. // Nanomater. 2018. V. 8. P. 769.
- Markov P.V., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Wärnå J., Gerasimov E.Yu., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu., Murzin D.Yu. // Chem. Eng. J. 2019. V. 358. P. 520.
- Matori K.A., Wah L.C., Hashim M., Ismail I., Mohd Zaid M.H. // Int. J. Mol. Sci. 2012. V. 13. P. 16812.
- Li Z., Wu K., Cao J., Wang Y. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. V. 207. P. 012004.
- Liu X., Dai C., Wu D., Fisher A., Liu Z., Cheng D. // Chem. Lett. 2016. V. 45. P. 732.
- Бондарчук И.С., Мамонтов Г.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 382.
- Agostini G., Pellegrini R., Leofanti G., Bertinetti L., Bertarione S., Groppo E., Zecchina A., Lamberti C. // J. Phys. Chem. C. 2009. V.113. P. 10485.
- Lear T., Marshall R., Lopez-Sanchez J.A., Jackson S.D., Klarapote T.M., Baumer M., Ruppelrechter G., Freund H.-J., Lennon D. // J. Chem. Phys. 2005. V.123. P. 174706.
- Cabilla G.C., Bonivardi A.L., Baltanas M.A. // Catal. Lett. 1998. V. 55. P. 147.
- Машковский И.С., Марков П.В., Брагина Г.О., Расолов А.В., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. С. 508.
- Расолов А.В., Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Машковский И.С., Якушев И.А., Варгафтик М.Н., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 857.
- Mitsudome T., Takahashi Y., Ichikawa S., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 1481.
- Niu M., Wang Y., Li W., Jiang J., Jin Z. // Catal. Commun. 2013. V. 38. P. 77.