

УДК 544.421;544.478.13

ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗАТОР PdIn/Al₂O₃: СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНА

© 2019 г. П. В. Марков^{a, b}, А. В. Бухтияров^{b, c}, И. С. Машковский^a, Н. С. Смирнова^{a, b}, И. П. Просвирина^b, З. С. Винокуров^{b, c}, М. А. Панафидин^b, Г. Н. Баева^a, Я. В. Зубавичус^{b, c}, В. И. Бухтияров^b, А. Ю. Стахеев^{a, *}

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

^bФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^cФГБОУ ВО Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 29.04.2019 г.

После доработки 10.05.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Исследована структура и каталитические характеристики биметаллического катализатора, содержащего наночастицы состава Pd₁In₁, нанесенные на поверхность γ-Al₂O₃. Образование интерметаллических наночастиц установлено методом рентгенофазового анализа и подтверждено данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Показано, что в гидрировании ацетилена в избытке этилена PdIn/Al₂O₃ обладает существенно более высокой селективностью в образовании этилена (~86%), чем монометаллический Pd/Al₂O₃ (~35%). Высокая селективность PdIn/Al₂O₃ связана с двумя факторами: 1) образованием одноатомных Pd₁-центров, изолированных друг от друга атомами In, и 2) изменением электронного состояния атомов Pd, входящих в состав интерметаллических наночастиц.

Ключевые слова: газофазное гидрирование ацетилена, биметаллические катализаторы, наночастицы, структура катализатора, палладий, индий, изолированные центры Pd, интерметаллид

DOI: 10.1134/S0453881119060078

ВВЕДЕНИЕ

Стремительный прогресс современной химической отрасли способствует развитию новых перспективных направлений разработки и создания каталитических материалов с особыми, подчас уникальными свойствами. Большими потенциальными возможностями в этом плане обладают интерметаллические соединения, характеристики

которых подробно рассматриваются в недавно опубликованных обзорах [1–4]. Главная особенность интерметаллидов состоит в том, что они имеют специфические металлические свойства [5]. Благодаря высокой степени упорядоченности и стабильности кристаллической структуры интерметаллического соединения на поверхности катализатора формируется особый ансамбль активных центров, обладающих идентичным однородным строением, что позволяет регулировать параметры реакции уже на стадии синтеза катализаторов [1, 4].

Одной из наиболее детально исследованных каталитических систем на основе интерметаллида Pd является PdGa-система, обладающая рядом уникальных каталитических свойств. Изучению структуры PdGa-катализаторов и ее влиянию на каталитические характеристики посвящены циклы работ проф. Schlögl [6–13], проф. Цырульникова [14–19], исследования проф. Furukawa [20], а также

Сокращения: Pd₁-центры – атомы палладия, изолированные друг от друга атомами второго металла (In); РФА – рентгенофазовый анализ; S_{уд} – удельная поверхность; ИК-СО – ИК-спектроскопия адсорбированного СО; п. п. – полоса поглощения; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; X_{C₂H₂} – конверсия ацетилена; S_{C₂H₄} – селективность в образовании этилена; T_{100%} – температура, при которой достигается 100% конверсия C₂H₂; S_{90%} – селективность образования этилена при конверсии C₂H₂ равной 90%; E_{св} – энергия связи; E_а – энергия активации.

обзор [21]. Авторы отмечают чрезвычайно высокую селективность PdGa-интерметаллидов в реакции гидрирования ацетиленовых соединений и рассматривают их как перспективные катализаторы крупнотоннажного процесса каталитического удаления примесей C₂H₂ и его гомологов из пиролизных этан-этиленовых фракций. Все исследователи сходятся во мнении, что высокая селективность PdGa-систем обусловлена формированием на поверхности катализатора одноатомных Pd₁-центров, изолированных друг от друга атомами неактивного Ga [7–9, 17, 20].

Существенный недостаток PdGa-композиции – низкая устойчивость Ga-компонента к окислению. Даже при кратковременном контакте предварительно восстановленного PdGa-катализатора с воздухом (например, при выгрузке или загрузке катализатора в реактор) Ga окисляется с образованием оксида, при этом происходит разрушение биметаллических частиц. В результате снижается выход целевого продукта реакции и, как следствие, селективность каталитического гидрирования [12].

В качестве возможной альтернативы Ga для синтеза интерметаллических палладиевых катализаторов в литературе рассматривается индий [22], который, как и галлий, находится в 13 группе периодической таблицы и является его электронным аналогом. Индий образует с Pd ряд интерметаллических соединений различного состава и структуры [23, 24]. Нами было показано, что на поверхности интерметаллических наночастиц Pd₁In₁ возможно формирование активных Pd₁-центров, изолированных друг от друга атомами индия [25–27]. Преимущество катализаторов на основе PdIn заключается в их повышенной устойчивости к окислению в сравнении с PdGa-системами, что обусловлено более низкой оксофильностью индия. Так, окислительный потенциал In составляет ~ –0.3 В, в то время как для галлия эта величина равна ~ –0.5 В [1, 28]. В наших предыдущих работах было показано, что PdIn-катализаторы со структурой изолированных Pd₁-центров обладают высокой селективностью в жидкофазном гидрировании замещенных алкиновых соединений [29] и сохраняют ее даже после хранения катализаторов на воздухе без соблюдения специальных мер предосторожности (хранение под аргоном, использование боксов с инертной атмосферой и т.д.) [30].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании свойств биметаллического PdIn-катализатора в промышленно важной реакции газофазного гидрирования ацетилена в избытке этилена и сопоставлении каталитических характеристик с результатами физико-химического исследования структуры катализатора методами РФА, ИК-СО и РФЭС. Для приготовления катализатора в каче-

стве предшественника использовали гетерометаллический ацетатный комплекс Pd(μ-АсО)₄In(АсО). Ранее нами было установлено, что эта методология позволяет получать каталитические системы с высокоупорядоченными активными центрами [26, 27, 29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Биметаллический катализатор PdIn/Al₂O₃ был получен методом пропитки по влагеомкости предварительно прокаленного γ-Al₂O₃, (“Sasol”, S_{уд} = 56 м²/г, T_{прок} = 600°C, 3 ч) уксусноокислым раствором комплекса Pd(μ-АсО)₄In(АсО) (рН 2.8). Носитель пропитывали семикратно, что обусловлено как его влагеомкостью, так и растворимостью комплекса в уксусной кислоте. После пропитки катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре и затем восстанавливали в токе 5 об. % Н₂ + Аг (550°C, 3 ч). Содержание металлов в конечном катализаторе составило 2.5 вес. % Pd и 2.7 вес. % In. Высокая концентрация активного компонента обусловлена необходимостью проведения физико-химического анализа.

Монометаллические катализаторы сравнения Pd/Al₂O₃ и In/Al₂O₃ готовили пропиткой γ-Al₂O₃ водными растворами Pd(NO₃)₂ и In(NO₃)₃. После высушивания при комнатной температуре образцы прокаливали в токе воздуха (500°C, 4 ч) с последующим восстановлением в токе 5 об. % Н₂ + Аг (700°C, 1 ч).

Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы образцов катализаторов Pd/Al₂O₃ и PdIn/Al₂O₃ после восстановления в потоке 10% Н₂/Не при 500°C в течение 1 ч были получены на лабораторном дифрактометре D8 Advance (“Bruker”, Германия) с использованием CuKα-излучения (λ = 1.5418 Å, NiKβ-фильтр), линейного детектора Lynxeye (“Bruker”, Германия) и высокотемпературной *in situ* ячейки ХРК-900 (“Anton Paar GmbH”, Австрия). Измерения проводили при комнатной температуре после остывания образца в той же среде. Диапазон сканирования в конфигурации θ/θ составлял 35°–90° с шагом 0.03° и временем накопления в точке 5 с. Размеры кристаллитов оценивали по формуле Селякова–Шеррера [31] с учетом аппаратного уширения дифрактометра.

ИК-спектроскопия адсорбированного СО

ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного СО регистрировали с помощью ИК-спектрометра Tensor 27 (“Bruker”, Германия), снабженного *in situ* приставкой диффузного отражения Нар-

rick Diffuse Reflectance Kit (“Harrick Scientific”, США) и МСТ-детектором (“Bruker”, Германия). Измельченную навеску катализатора помещали в термостатируемую ячейку со стеклами из CaF_2 и нагревали до 500°C в токе аргона (30 мл/мин), затем восстанавливали при 500°C в течение 1 ч в потоке 5% H_2/Ar (30 мл/мин) и охлаждали до 200°C в той же смеси. Дальнейшее охлаждение до 50°C проводили в токе аргона, после чего записывали фоновый спектр. Регистрацию спектров адсорбированного CO осуществляли при 50°C в токе 0.5 об. % CO/He (500 сканов, разрешение 4 см^{-1}).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФЭ-спектры снимали на фотоэлектронном спектрометре SPECS с применением немонахроматизированного излучения $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486.6\text{ эВ}$, 150 Вт). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней металлического золота и меди: $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали с помощью метода внутреннего стандарта, используя линию $\text{Al}2p$ ($E_{\text{св}} = 74.5\text{ эВ}$) в составе носителя (Al_2O_3) [32]. Все спектры регистрировали при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Образцы предварительно были восстановлены в водороде ($P(\text{H}_2) = 100\text{ мбар}$, $T = 500^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ ч}$) в ячейке высокого давления фотоэлектронного спектрометра, позволяющей обрабатывать образцы в различных газовых средах при давлении до 1 атм и в диапазоне температур $50\text{--}500^\circ\text{C}$. Для проведения обработок образцы втирали в сетку из нержавеющей стали, приваренную точечной сваркой на стандартный держатель. После охлаждения в водороде и вакуумирования образцы перемещали в камеру анализатора, где осуществляли измерения.

Относительное содержание элементов на поверхности катализаторов и соотношение атомных концентраций определяли по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [33].

Газофазное гидрирование ацетилена

Гидрирование ацетилена в этилен проводили в кварцевом реакторе проточного типа (внутренний диаметр 4 мм) при атмосферном давлении, используя газовую смесь состава 0.5 об. % C_2H_2 , 46.4 об. % C_2H_4 , 2.6 об. % H_2 , 50.5 об. % Ar (суммарный поток составлял 64 мл/мин). Температуру повышали ступенчато в интервале $25\text{--}150^\circ\text{C}$ и контролировали хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в слой катализатора. Продукты реакции анализировали на хроматографе Кристаллюкс-4000М

(ООО “НПФ “Мета-хром”, Россия), снабженном капиллярной колонкой CP7518 ($\text{CP-Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, $50\text{ м} \times 0.53\text{ мм}$, 10 мкм) и пламенно-ионизационным детектором.

Конверсию ацетилена $X_{\text{C}_2\text{H}_2}$ рассчитывали как отношение количества прореагировавшего ацетилена к количеству ацетилена на входе в реактор по формуле:

$$X_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{(\text{C}_2\text{H}_{2\text{ВХ}} - \text{C}_2\text{H}_{2\text{ВЫХ}})}{\text{C}_2\text{H}_{2\text{ВХ}}},$$

где $\text{C}_2\text{H}_{2\text{ВХ}}$ и $\text{C}_2\text{H}_{2\text{ВЫХ}}$ – площади пиков ацетилена до и после реакции соответственно.

Селективность образования этилена находили по формуле:

$$S_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{(\text{C}_2\text{H}_{2\text{ВХ}} - \text{C}_2\text{H}_{2\text{ВЫХ}})}{((\text{C}_2\text{H}_{2\text{ВХ}} - \text{C}_2\text{H}_{2\text{ВЫХ}}) + \text{C}_2\text{H}_6)},$$

где C_2H_6 – площадь пика этана.

Перед загрузкой в реактор каждый из катализаторов спрессовывали в таблетку и фракционировали (размер фракции 0.2–0.4 мм). После загрузки образцы восстанавливали в токе 5% H_2/Ar при 550°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры в токе N_2 (чистота 5.0).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы образцов приведены на рис. 1. Образцы после восстановления в водороде содержат помимо рефлексов носителя следующие фазы: образец $\text{PdIn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – фазу интерметаллида Pd_1In_1 с кубической структурой типа CsCl , пространственная группа $\text{Pm}\text{-}3\text{m}$ с параметром решетки $a = 3.23(4)\text{ \AA}$ (для PdIn 59473-ICSD $a = 3.246\text{ \AA}$); образец $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – фазу гидрида палладия PdH_x , пространственная группа $\text{Fm}\text{-}3\text{m}$ с параметром решетки $a = 4.02(7)\text{ \AA}$ (для гидрида палладия $\text{PdH}_{0.64}$ 201089-ICSD $a = 4.03\text{ \AA}$, для фазы металлического палладия Pd 64922-ICSD $a = 3.876\text{ \AA}$). Наличие фазы гидрида палладия объясняется высокой способностью палладия к аккумулярованию водорода и тем, что охлаждение образцов происходило в водородсодержащей атмосфере. Влияние водорода на фазу интерметаллида PdIn не зафиксировано. Оценка размеров кристаллитов по формуле Селякова–Шеррера для обеих фаз с использованием рефлексов $\text{PdIn}(100)$ и $\text{Pd}(111)$ дает значения в 2–3 нм.

ИК-спектроскопия адсорбированного CO

В спектрах ИК адсорбированного CO в области $2200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ для монометаллического палладиевого катализатора наблюдаются две широких асимметричных полосы поглощения (п. п.), одна

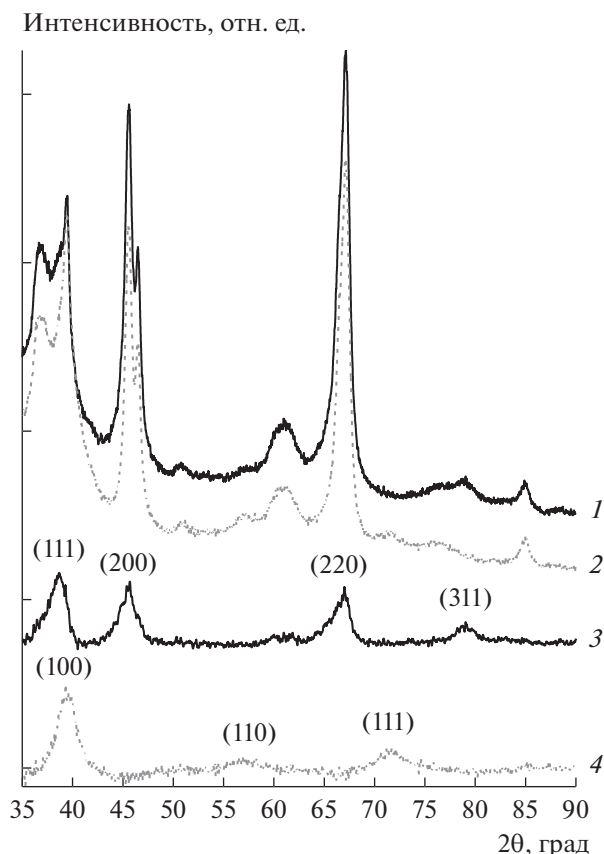


Рис. 1. Дифракционные картины для образцов Pd/Al₂O₃ (1) и PdIn/Al₂O₃ (2) после восстановления в потоке водорода при 500°C. Для наглядности приведены разностные кривые для этих образцов после вычитания кривой носителя (3 и 4 соответственно), на которых указаны индексы Миллера (*hkl*) доминирующих фаз – PdH_x и PdIn.

из которых (2100–2050 см⁻¹) отвечает молекулам СО, линейно адсорбированным на атомах палладия, а другая (2000–1900 см⁻¹) свидетельствует о присутствии мостиковых форм СО, адсорбированных на различных гранях частиц металла (рис. 2, спектр 1) [34]. Полоса в области ~1900–1800 см⁻¹ предположительно соответствует трехкоординированным формам СО на поверхности Pd. Максимум п. п. для линейной формы СО находится при 2088 см⁻¹, что характерно для монометаллических палладиевых катализаторов [35]. Высокая интенсивность пика, относящегося к мультикоординированным формам адсорбции СО, говорит о наличии хорошо окристаллизованных наночастиц нанесенного палладия.

В спектре восстановленного катализатора PdIn/Al₂O₃ наблюдается единственный пик с максимумом при 2067 см⁻¹, соответствующий линейной адсорбции СО на атомах палладия (рис. 2, спектр 2). Сдвиг п. п. в сторону меньших волновых чисел предположительно происходит из-за

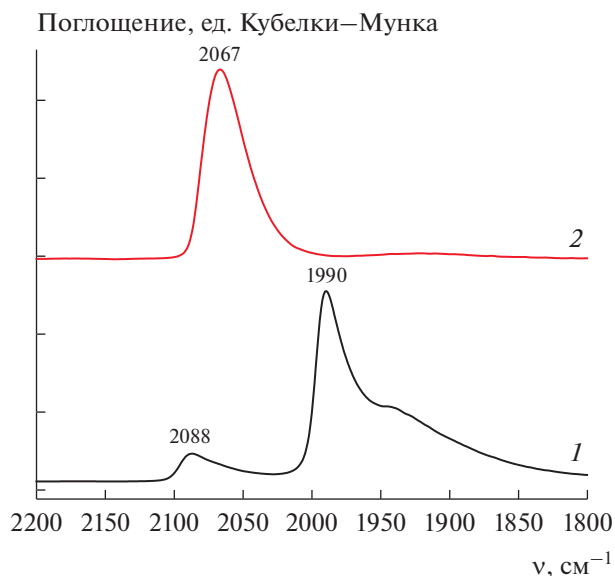


Рис. 2. ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного СО для катализаторов: 1 – образец сравнения Pd/Al₂O₃; 2 – свежевосстановленный PdIn/Al₂O₃.

изменения электронного состояния атомов Pd в результате образования ковалентных связей Pd–In [36, 37]. Кроме того, батохромный сдвиг полосы поглощения СО может быть частично связан со снижением степени латерального взаимодействия между близлежащими молекулами СО из-за геометрического разделения атомов Pd индием.

Полное отсутствие полос поглощения в области ниже 2000 см⁻¹ подтверждает формирование интерметаллического соединения Pd₁In₁ со структурой поверхности, в которой атомы палладия отделены друг от друга атомами индия. Такая структура обеспечивает образование изолированных активных центров Pd₁ на поверхности катализатора, что объясняет отсутствие мультиточечной адсорбции СО, для которой требуется наличие нескольких соседних атомов (“ансамблей”) палладия.

Исследование катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

На рис. 3 приведены спектры остовных линий Pd3d и In3d для монометаллических образцов Pd/Al₂O₃, In/Al₂O₃ и биметаллического PdIn/Al₂O₃-катализатора. Атомное соотношение In/Pd, рассчитанное по данным РФЭС, составляет 1.01, что соответствует стехиометрическому составу интерметаллида Pd₁In₁ и находится в согласии с результатами, полученными методом РФА.

Следует отметить, что для Pd/Al₂O₃ значение энергии связи пика Pd3d_{5/2} (*E*_{св} = 334.9 эВ), а также наличие асимметрии типичны для палладия в металлическом состоянии (Pd⁰). В образце In/Al₂O₃

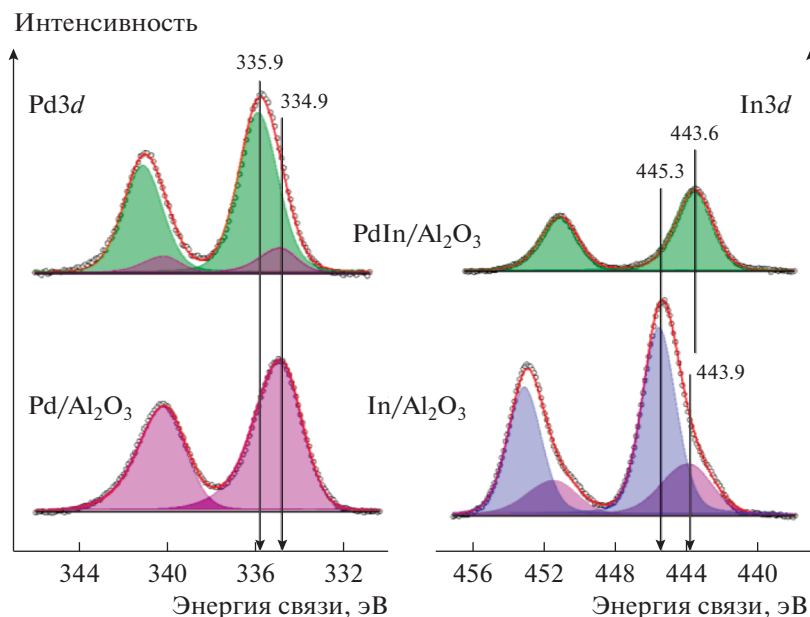


Рис. 3. РФЭ-спектры линий $Pd3d$ и $In3d$ монометаллических образцов Pd/Al_2O_3 , In/Al_2O_3 и биметаллического катализатора $PdIn/Al_2O_3$.

энергия связи пика $In3d_{5/2}$ равна ~ 445.3 эВ, что характерно для индия в состоянии In^{3+} (в составе In_2O_3). Плечо со стороны меньших значений энергии связи ($E_{св} = 443.9$ эВ) можно отнести к индию в металлическом состоянии. По сравнению с монометаллическими образцами в $Pd-In/Al_2O_3$ наблюдается смещение пиков $Pd3d$ в сторону больших, а $In3d$ – в сторону меньших значений энергии связи, что свидетельствует об изменении электронных свойств активного компонента. В работах [38, 39], где проводилось исследование массивных $PdIn$ -образцов, подобные сдвиги объясняются в рамках относительно простой модели переноса заряда в системе $Pd^{\delta+}-In^{\delta-}$. Снижение количества связей $In-In$ и, соответственно, увеличение числа связей $Pd-In$ приводит к относительному росту электронной плотности на атомах индия, и, таким образом, к смещению линии $In3d$ в сторону меньших значений энергии связи. Положительный сдвиг линии $Pd3d$ также ожидаем, так как атомы палладия в составе $PdIn$ -интерметаллида имеют больший положительный заряд по сравнению с металлическим палладием в образце Pd/Al_2O_3 . Аналогичные изменения положений линий $Pd3d$ и $Ga3d$ ранее наблюдались при исследовании $PdGa$ -систем [40] и ряда других интерметаллидов на основе палладия [41].

Необходимо отметить, что кроме смещения линии $Pd3d$ отмечается изменение параметров асимметрии пика для интерметаллического $PdIn$ -катализатора: пик становится более симметричным по сравнению с монометаллическим образцом. Характерное изменение формы фотоэлектронных

пиков связано со следующим эффектом. Для металлов в твердом состоянии существует распределение незаполненных одноэлектронных уровней выше энергии Ферми, которые могут участвовать в многоэлектронных явлениях типа “встряски”, сопровождающих эмиссию основного электрона [40, 42, 43]. В этом случае в спектре основного уровня наблюдается “хвост” неупругих потерь со стороны больших значений энергии связи (т.е. меньших кинетических энергий фотоэлектрона). Чем ниже электронная плотность состояний вблизи уровня Ферми, тем менее явно выражена асимметрия. Таким образом, более симметричная форма пика в случае интерметаллического $PdIn$ -образца указывает на снижение плотности состояний вблизи уровня Ферми в области потолка валентной зоны по сравнению с монометаллическим образцом. Такое изменение электронного состояния атомов палладия хорошо согласуется с литературными данными. Так, например, в работе [43] было изучено образование $Pd-In$ -сплава при напылении In на поверхность монокристалла $Pd(111)$ и показано, что положение пика $Pd3d_{5/2}$ в случае $PdIn$ -интерметаллида сдвигается в сторону больших энергий связи (на $0.65-0.9$ эВ) по сравнению с монометаллическим образцом, а форма линии $Pd3d$, отнесенной к палладию в составе интерметаллида, становится более симметричной.

Изменение плотности d -состояний вблизи уровня Ферми оказывает значительное влияние на адсорбционно-каталитические характеристики. Так, снижение плотности состояний $Pd 4d$ -характера вблизи уровня Ферми при образовании упо-

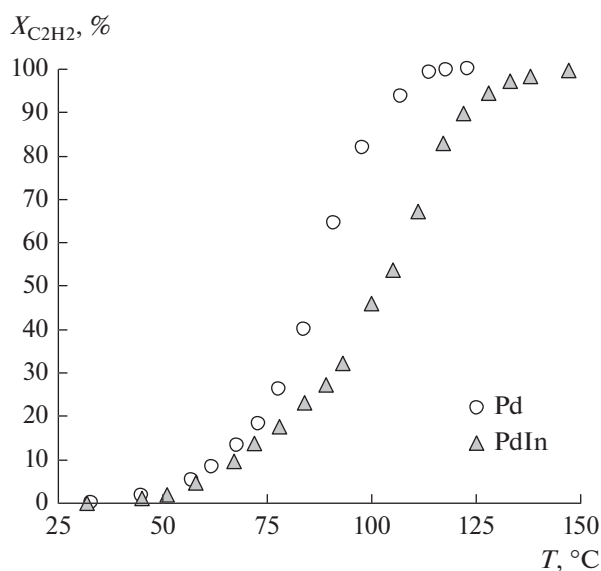


Рис. 4. Зависимость конверсии ацетилена от температуры для катализаторов Pd/Al₂O₃ и PdIn/Al₂O₃.

рядоченного интерметаллида PdIn по сравнению с Pd уменьшает энергию адсорбции малых молекул, таких как CO, H₂, C₂H₂, на поверхности биметаллических наночастиц [38, 39] и проявляется в соответствующем изменении каталитических свойств (см. ниже).

Анализ каталитических свойств в реакции газофазного гидрирования

Температурные зависимости конверсии ацетилена на исследуемых катализаторах представлены на рис. 4. Образец PdIn/Al₂O₃ заметно менее активен, чем монометаллический образец сравнения: для достижения 100%-ой конверсии ацетилена на PdIn-катализаторе требуется температура ~150°C, тогда как на Pd-образце полная конверсия

C₂H₂ достигается уже при 115°C. Полученный результат находится в хорошем согласии с литературными данными. Так, в [44, 45] было показано, что на PdGa-катализаторах ацетилен полностью превращается при температуре выше 200°C (табл. 1).

Анализ температурных зависимостей в координатах Аррениуса позволяет рассчитать кажущуюся энергию активации процесса на исследуемых катализаторах (рис. 5). Для PdIn-катализатора ее величина (45.9 кДж/моль) существенно ниже в сравнении с палладиевым образцом (71.8 кДж/моль). Похожий эффект установлен при изучении реакции гидрирования ацетилена на биметаллических Pd-катализаторах [36, 46]. Так для PdIn/Al₂O₃ [36] величина E_a снижается на 8 кДж/моль, а в случае PdAg [46] вычисленное значение E_a на 12 кДж/моль ниже, чем для монометаллического Pd-аналога.

Несмотря на более низкую активность, катализатор PdIn/Al₂O₃ демонстрирует чрезвычайно высокую селективность (рис. 6). В широкой области конверсий C₂H₂ ее величина остается практически постоянной на уровне 94% и несколько снижается до 86% лишь при достижении полной конверсии ацетилена. В то же время для монометаллического образца наблюдается постепенное уменьшение селективности во всем интервале конверсий ацетилена, при этом наиболее резкое изменение происходит в области конверсий выше 40%. При полной конверсии ацетилена селективность действия Pd-катализатора падает до ~35%.

Снижение селективности, наблюдаемое при увеличении конверсии ацетилена, обусловлено двумя факторами. Во-первых, с ростом конверсии ацетилена повышается концентрация этилена в реакционной среде, что неизбежно приводит к возрастанию скорости его гидрирования (кинетический фактор). Во-вторых, при уменьшении концентрации ацетилена сокращается количество адсорбированного C₂H₂, который блокирует поверхность катализатора благодаря более высокой

Таблица 1. Сравнение каталитических характеристик образцов Pd/Al₂O₃ и PdIn/Al₂O₃, полученных в настоящей работе, с опубликованными ранее результатами

Катализатор	T _{100%} , °C*	S _{90%} , %**	C ₂ H ₂ : C ₂ H ₄ : H ₂	Ссылка
Pd/Al ₂ O ₃	114	57	1 : 90 : 5	Настоящая работа
PdIn/Al ₂ O ₃	147	93	1 : 90 : 5	Настоящая работа
GaPd/Al ₂ O ₃	>200	85	1 : 100 : 10	[44]
GaPd ₂ /Al ₂ O ₃	>200	70–84	1 : 100 : 10	[44]
Pd ₂ Ga/CNT	>200	58	1 : 100 : 10	[45]
Pd–Zn/Al ₂ O ₃	80	65	1 : 78 : 2	[51]
Pd–Ag/Al ₂ O ₃	30–50	65***	1 : 36 : 10	[52]

* Температура, при которой достигается 100% конверсия C₂H₂.

** Селективность образования этилена при конверсии C₂H₂ 90%.

*** Селективность образования этилена при конверсии ацетилена 95%.

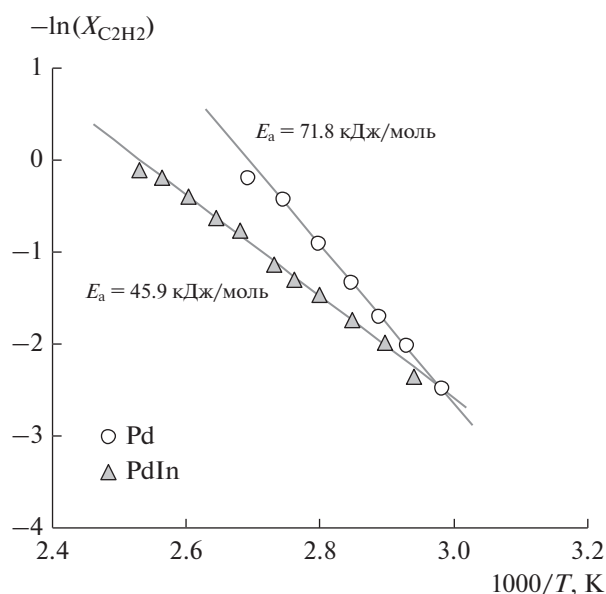


Рис. 5. Кажущаяся энергия активации реакции гидрирования ацетилена на катализаторах Pd/Al₂O₃ и PdIn/Al₂O₃.

теплоте адсорбции и препятствует, таким образом, гидрированию этилена (термодинамический фактор). После достижения полной конверсии ацетилена и исчезновения его из реакционной среды поверхность катализатора становится полностью доступной для адсорбции этилена, скорость его гидрирования возрастает и селективность резко снижается.

Сравнение полученных нами результатов с литературными данными (табл. 1) позволяет заключить, что синтезированный интерметаллический катализатор PdIn/Al₂O₃ обладает чрезвычайно высокой селективностью (~94%) при конверсии ацетилена 90%, в то время как селективность лучших интерметаллических PdGa-систем не превышает 85%.

Наблюдаемые изменения каталитических характеристик хорошо согласуются с данными физико-химического анализа и могут быть объяснены в рамках модели, предложенной в работе [47]. Согласно этой модели, снижение теплоты адсорбции этилена на поверхности катализатора приводит к увеличению селективности в гидрировании ацетилена, поскольку облегчает десорбцию образующегося этилена и препятствует его дальнейшему гидрированию. С другой стороны, уменьшение адсорбции этилена, как правило, сопровождается и снижением адсорбции ацетилена, что приводит к падению скорости всего процесса.

Интерпретируя полученные нами результаты в рамках этой модели, можно сделать вывод, что более низкая каталитическая активность PdIn-образца связана с двумя факторами: 1) изменением струк-

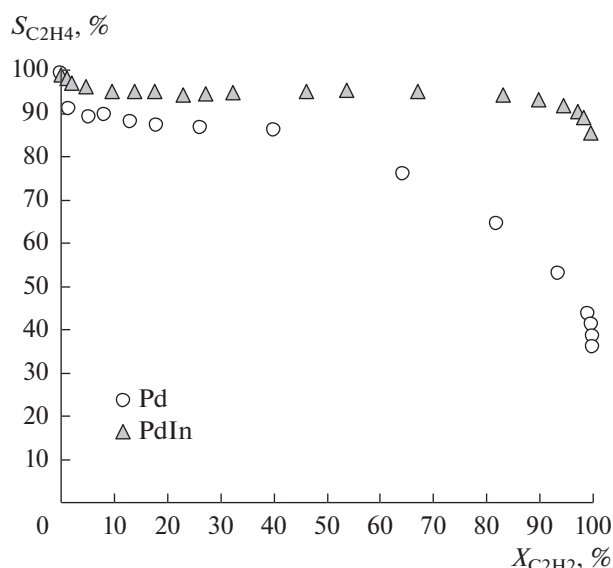


Рис. 6. Зависимость селективности образования этилена от конверсии ацетилена для катализаторов Pd/Al₂O₃ и PdIn/Al₂O₃.

туры активного центра (геометрический фактор) и 2) изменением электронного состояния Pd (электронный фактор). Согласно данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО, активными центрами в PdIn-катализаторе являются атомы Pd, изолированные друг от друга атомами In. Известно, что переход от мультиатомных активных центров к одноатомным, как правило, приводит к уменьшению энергии адсорбции молекул реагентов. Так, в работе [48] было показано, что энергия адсорбции этилена на гранях Pt(111) и Pt₂Sn₃(110) снижается с -1.64 до -0.73 эВ из-за образования изолированных центров Pt₁ на поверхности Pt₂Sn₃(110) и вызванным этим переходом адсорбированной молекулы из ди- σ -связанной формы в π -связанную. Уменьшение энергии связи молекулы этилена с поверхностью катализатора облегчает ее десорбцию и снижает вероятность дальнейшего гидрирования [47, 49]. Данное предположение подтверждается теоретическими расчетами и экспериментальными результатами для граней PdIn(110) и Pd₃In(111), из которых следует, что наличие изолированных атомов Pd является ключевым требованием для обеспечения высокой селективности по этилену [50].

Кроме изменения структуры активного центра (геометрический фактор) значительную роль также играет модифицирование электронного состояния Pd, происходящее в результате формирования интерметаллида (электронный фактор). Так, согласно результатам исследования катализатора методом РФЭС, образование интерметаллида Pd₁In₁ оказывает влияние на электронное состояние атомов Pd, а также существенно изменяет

структуру валентной зоны, что приводит к уменьшению плотности *d*-состояний вблизи уровня Ферми. В результате также происходит снижение энергии адсорбции как исходного ацетилена, так и промежуточного продукта гидрирования этилена, что приводит к падению активности, но повышает селективность процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что катализаторы на основе биметаллических наночастиц PdIn обладают чрезвычайно высокой селективностью в газофазном гидрировании ацетилена в присутствии этилена, что позволяет рассматривать эти системы как перспективные катализаторы селективного каталитического удаления примесей C₂H₂ и его гомологов из пиролизных этан-этиленовых фракций для последующей полимеризации. Данные комплексного физико-химического исследования структуры катализатора PdIn/Al₂O₃ методами РФА, РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО указывают, что причиной высокой селективности является образование наночастиц интерметаллида Pd₁In₁. В результате этого на поверхности биметаллических наночастиц формируются высокооднородные центры Pd₁, атомы Pd в которых изолированы друг от друга атомами In (геометрический фактор). Кроме того, образования связей Pd–In оказывает влияние на электронное состояние атомов Pd (электронный фактор). Оба этих фактора приводят к изменению адсорбционных и каталитических характеристик, в результате чего резко возрастает селективность катализатора PdIn/Al₂O₃ в гидрировании ацетилена.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность д. х. н., проф. М.Н. Варгафтику и к. х. н. И.А. Якушеву за предоставленный образец биметаллического комплекса, использованного для приготовления катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование структуры и морфологии катализаторов методами РФА, РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО, а также изучение каталитических характеристик в реакции газофазного гидрирования ацетилена проводились при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках гранта РФФ № 19-13-00285. Методика синтеза биметаллического катализатора PdIn/Al₂O₃ была разработана при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения гранта РФФ № 16-13-10530.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa S., Komatsu T. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 735.
2. Marakatti V. S., Peter S. C. // Prog. Solid State Chem. 2018. V. 52. P. 1.
3. Armbrüster M., Schlögl R., Grin Yu. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2014. V. 15. P. 034803.
4. Dasgupta A., Rioux R.M. // Catal. Today. 2019. V. 330. P. 2.
5. Аркамова Л.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 19. С. 7.
6. Armbrüster M., Behrens M., Cinquini F., Föttinger K., Grin Yu., Haghofer A., Klötzer B., Knop-Gericke A., Lorenz H., Ota A., Penner S., Prinz J., Rameshan C., Révay Z., Rosenthal D. et al. // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 1048.
7. Armbrüster M., Kovnir K., Behrens M., Teschner D., Grin Yu., Schlögl R. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 14745.
8. Kovnir K., Armbrüster M., Teschner D., Venkov T.V., Jentoft F.C., Knop-Gericke A., Grin Yu., Schlögl R. // Sci. Tech. Adv. Mater. 2007. V. 8. P. 420.
9. Osswald J., Giedigkeit R., Jentoft R.E., Armbrüster M., Girgsdies F., Kovnir K., Ressler T., Grin Yu., Schlögl R. // J. Catal. 2008. V. 258. P. 210.
10. Osswald J., Kovnir K., Armbrüster M., Giedigkeit R., Jentoft R.E., Wild U., Grin Yu., Schlögl R. // J. Catal. 2008. V. 258. P. 219.
11. Wowsnick G., Teschner D., Kasatkin I., Girgsdies F., Armbrüster M., Zhang A., Grin Yu., Schlögl R., Behrens M. // J. Catal. 2014. V. 309. P. 209.
12. Wowsnick G., Teschner D., Armbrüster M., Kasatkin I., Girgsdies F., Grin Yu., Schlögl R., Behrens M. // J. Catal. 2014. V. 309. P. 221.
13. Kovnir K., Osswald J., Armbrüster M., Giedigkeit R., Ressler T., Grin Yu., Schlögl R. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2006. V. 162. P. 481.
14. Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Леонтьева Н.Н., Герасимов Е.Ю., Просвиринов И.П., Вершинин В.И., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. С. 152.
15. Афонасенко Т.Н., Смирнова Н.С., Темерева В.Л., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 493.
16. Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Mironenko O.O., Anoshkina E.A., Temereva V.L., Shitova N.B., Kochubey D.I., Tsyru'nikov P.G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2012. V. 358. P. 152.
17. Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Shitova N.B., Kochubey D.I., Tsyru'nikov P.G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2015. V. 403. P. 10.
18. Смирнова Н.С., Мироненко О.О., Шляпин Д.А., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2013. Т. 77. С. 1317.
19. Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Леонтьева Н.Н., Тренихин М.В., Шитова Н.Б., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2015. Т. 79. С. 1335.
20. Furukawa S., Takahashi K., Komatsu T. // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 4476.
21. Krajčí M., Hafner J. // ChemCatChem. 2016. V. 8. P. 34.
22. Furukawa S., Endo M., Komatsu T. // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 3533.

23. *Okamoto H.* // ASM International, Member/Customer Service Center, Materials Park, OH 44073-0002, USA. 2000. V. 828. P. 2000.
24. *Wu Z., Wegener E.C., Tseng H.-T., Gallagher J.R., Harris J.W., Diaz R.A., Ren Ya., Ribeiro F.H., Miller J.T.* // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 6965.
25. *Mashkovsky I.S., Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Rassolov A.V., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu.* // Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 769.
26. *Burueva D.B., Kovtunov K.V., Bukhtiyarov A.V., Barskiy D.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu., Koptyug I.V.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 2547.
27. *Stakheev A.Yu., Smirnova N.S., Krivoruchenko D.S., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Yakushev I.A., Vargaftik M.N.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 515.
28. *Bard A.J., Parsons R., Jordan J.* Standard Potentials in Aqueous Solution. CRC Press: Boca Raton, FL, 1985. 848 p.
29. *Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Bragina G.O., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Stakheev A.Yu.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 603.
30. *Стахеев А.Ю.* Высокоорганизованные наноструктурированные гетерогенные катализаторы на основе биметаллических и интерметаллических наночастиц для реакций тонкого органического синтеза. Отчет по проекту РНФ 16-13-10530 за 2018 г. <http://rscf.ru/prjcard/?rid=16-13-10530>
31. *Langford J.I., Wilson A.J.C.* // J. Appl. Crystallogr. 1978. V. 11. P. 102.
32. *Moulder J., Stickle W., Sobol P., Bomben K.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie, MN, USA: Perkin-Elmer Corp., 1992.
33. *Scofield J.H.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. V. 8. P. 129.
34. *Lear T., Marshall R., Lopez-Sanchez J.A., Jackson S.D., Klapotke T.M., Baumer M., Rupprechter G., Freund H.-J., Lennon D.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 174706.
35. *Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N.* // Adv. Catal. 2002. V. 47. P. 307.
36. *Cao Y., Sui Z., Zhu Y., Zhou X., Chen D.* // ACS Catal. 2017. V.7. P. 7835.
37. *Wencka M., Hahne M., Kocjan A., Vrtnik S., Kozelj P., Korze D., Jaglicic Z., Soric M., Popcevic P., Ivkov J., Smontara A., Gille P., Jurga S., Tomes P., Paschen S. et al.* // Intermetallics. 2014. V.55. P. 56.
38. *Rameshan C., Lorenz H., Mayr L., Penner S., Zemlyanov D., Arrigo R., Haevecker M., Blume R., Knop-Gericke A., Schlögl R., Klötzer B.* // J. Catal. 2012. V. 295. P. 186.
39. *Neumann M., Teschner D., Knop-Gericke A., Reschtilowski W., Armbrüster M.* // J. Catal. 2016. V. 340. P. 49.
40. *Rameshan C., Stadlmayr W., Penner S., Lorenz H., Mayr L., Hävecker M., Blume R., Rocha T., Teschner D., Knop-Gericke A., Schlögl R., Zemlyanov D., Memmel N., Klötzer B.* // J. Catal. 2012. V. 290. P. 126.
41. *Hillebrecht F.U., Fuggle J.C., Bennett P.A., Zołnierek Z.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 2179.
42. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. Eds. Briggs D., Seah M.P., Chichester: John Wiley&Sons. Inc., 1983.
43. *McGuirk G.M., Ledieu J., Gaudry É., de Weerd M.-C., Fournée V.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 084702.
44. *Armbrüster M., Wowsnick G., Friedrich M., Heggen M., Cardoso-Gil R.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 9112.
45. *Shao L.D., Zhang W., Armbrüster M., Teschner D., Girsigies F., Zhang B.S., Timpe O., Friedrich M., Schlögl R., Su D.S.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2011. V. 50. P. 10231.
46. *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.
47. *Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Sørensen R.Z., Christensen C.H., Nørskov J.K.* // Science. 2008. V. 320. P. 1320.
48. *Meyer R.J., Zhang Q., Kryczka A, Gomez C., Todorovic R.* // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 566.
49. *Osswald J.* Active-Site Isolation for the Selective Hydrogenation of Acetylene: the Pd-Ga and Pd-Sn Intermetallic Compounds: PhD Thesis. Berlin: Technische Universität Berlin, 2006. 163 P.
50. *Feng Q., Zhao S., Wang Y., Dong J., Chen W., He D., Wang D., Yang J., Zhu Y., Zhu H., Gu L., Li Z., Liu Y., Yu Rong, Li J., Li Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 7294.
51. *Машковский И.С., Ткаченко О.П., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю.* // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 798.
52. *Ламберов А.А., Егорова С.Р., Ильясов И.Р., Гильманов Х.Х., Трифанов С.В., Шатилов В.М., Зиятдинов А.Ш.* // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 143.