УДК 544.421:544.478

## БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd—Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-КАТАЛИЗАТОРЫ С "МОНОАТОМНЫМИ" ЦЕНТРАМИ Pd<sub>1</sub> В ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРИРОВАНИИ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКИНОВ

© 2020 г. А. В. Рассолов<sup>а</sup>, Г. О. Брагина<sup>а</sup>, Г. Н. Баева<sup>а</sup>, И. С. Машковский<sup>а</sup>, А. Ю. Стахеев<sup>а, \*</sup>

 <sup>a</sup>ΦГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия \*e-mail: st@ioc.ac.ru Поступила в редакцию 07.02.2020 г. После доработки 15.03.2020 г. Принята к публикации 20.04.2020 г.

Исследованы каталитические характеристики биметаллических катализаторов  $Pd-Ag/Al_2O_3$  с атомным соотношением Ag/Pd = 0.03-3.0 в селективном жидкофазном гидрировании дифенилацетилена и 1-фенил-1-пропина. Установлено, что увеличение соотношения Ag/Pd приводит к значительному росту селективности, которое, однако, сопровождается снижением активности катализаторов. Сопоставление с данными проведенного ранее структурного исследования позволяет сделать вывод, что повышение селективности, наблюдаемое при возрастании соотношения Ag/Pdдо 0.5–1.0, связано с двумя факторами: 1) подавлением образования гидрида Pd и 2) увеличением доли "моноатомных"  $Pd_1$ -центров, изолированных друг от друга атомами Ag, на поверхности Pd– Ag-наночастиц. Повышение величины Ag/Pd до 2.0–3.0 приводит к дальнейшему росту селективности, которая превосходит селективность коммерческого катализатора Линдлара (Pd– $Pb/CaCO_3$ ). Наиболее вероятной причиной высокой селективности в этом случае является окончательное формирование структуры "моноатомных"  $Pd_1$ -центров на поверхности Pd–Ag-сплава и повышение ее устойчивости.

Ключевые слова: "моноатомные" сплавные катализаторы, изолированные центры Pd<sub>1</sub>, биметаллические катализаторы, Pd—Ag, гетерогенные катализаторы, жидкофазное гидрирование, дифенилацетилен, 1-фенил-1-пропин

DOI: 10.31857/S0453881120060131

## введение

Селективное каталитическое гидрирование ацетиленовых углеводородов активно используется как в ряде промышленных процессов, так и в тонком органическом синтезе и лабораторной практике [1-3]. В качестве примеров его промышленного применения можно указать многотоннажные процессы очистки пиролизного этилена и стирола от примесей ацетиленовых соединений перед их направлением на полимеризацию [2, 4-7]. Необходимость этой стадии связана с тем, что даже незначительные количества ацетиленовых соединений отравляют металлоценовые катализаторы полимеризации, и селективное гидрирование является наиболее удобным способом их удаления. Селективное гидрирование замещенных алкинов также используется как одна из ключевых стадий синтеза многих цис-алкеновых соединений, которая может быть проведена с высокой регио- и стереоселективностью. Для осуществления этих процессов наиболее часто применяются гетерогенные катализаторы на основе Pd [8, 9], и повышение их селективности — важная и востребованная задача.

Один из распространенных способов увеличения селективности заключается в модифицировании гетерогенных Pd-содержащих катализаторов вторым металлом, который, как правило, неактивен или малоактивен в гидрировании [4, 10, 11]. Весьма перспективным направлением исследований в этой области, активно развивающимся в последние годы, является разработка так называемых "моноатомных" сплавных катализаторов ("single-atom alloy catalysts") [12, 13] активные центры которых представляют собой атомы палладия (центры Pd<sub>1</sub>), изолированные друг от друга атомами металла-модификатора.

В ряде работ было показано, что образование структуры "моноатомных" центров  $Pd_1$  на поверхности биметаллических наночастиц Pd-M (M = Cu, Au, Ag и др.) позволяет существенно по-

Сокращения и обозначения: ДФА — дифенилацетилен;  $S_{\rm EЭT}$  — удельная площадь поверхности,  $V^{\rm nop}$  — объем пор; ТОF — число оборотов катализатора; r — скорость реакции.

высить селективность в гидрировании алкиновых соединений. Так, в литературных источниках сообщается, что селективность в образовании олефинов может быть значительно увеличена при использовании Pd–Zn [14, 15], Pd–Au [5, 16] и Pd–Cu [17, 18] биметаллических катализаторов. Благоприятные каталитические характеристики в гидрировании ацетилена демонстрируют также и Pd–Ag-каталитические композиции [14, 19, 20].

Высокая селективность "моноатомных" сплавных катализаторов Pd—M в гидрировании ацетилена может быть связана с целым рядом их структурных характеристик:

 "моноатомная" структура поверхности обеспечивает структурную однородность активных центров и идентичность их адсорбционнокаталитических характеристик;

2) отсутствие мультитатомных поверхностных центров  $Pd_n$  ( $n \ge 2$ ) и протекание реакции на центрах  $Pd_1$  оказывает существенное влияние на весь механизм гидрирования, в частности облегчает десорбцию этилена и снижает вероятность его дальнейшего гидрирования;

3) модифицирование наночастиц Pd вторым металлом и образование биметаллических наночастиц Pd—M препятствует появлению фазы PdH<sub>x</sub>, присутствие которой приводит к протеканию нежелательной реакции полного гидрирования алкина.

Одна из первых попыток выяснить влияние этих структурных особенностей на каталитические характеристики "моноатомных" сплавных Pd—Ag-катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена была предпринята в работе [21]. Авторами было установлено, что ключевой стадией приготовления является высокотемпературное восстановление в водороде (400—  $550^{\circ}$ C), в результате которого происходит поверхностная сегрегация серебра и образование "моноатомных" Pd<sub>1</sub>-центров, изолированных друг от друга атомами Ag.

Основной причиной высокой селективности "моноатомных" Pd—Ag-катализаторов авторы считают снижение теплоты адсорбции этилена на изолированных центрах Pd<sub>1</sub>. С использованием метода микрокалориметрии было показано, что теплота адсорбции этилена на биметаллическом Pd—Ag-катализаторе значительно ниже, чем на его монометаллическом аналоге, что приводит к быстрой десорбции промежуточного алкена и, следовательно, способствует увеличению селективности образования этилена [21].

Причиной снижения теплоты адсорбции этилена являются как геометрический, так и электронный эффекты. Электронный эффект связан с повышением электронной плотности на атомах Pd в результате взаимодействия с окружающими атомами Ag, что уменьшает энергию хемосорбции ненасыщенных углеводородов на Pd-центрах [22, 23]. Геометрический эффект определяется протеканием реакции на "моноатомных" центрах Pd<sub>1</sub>, что благоприятствует адсорбции как ацетилена, так и образующегося этилена только в  $\pi$ -связанной форме. Это также ведет к снижению теплоты адсорбции.

К сожалению, остается невыясненным влияние на селективность такого фактора, как уменьшение количества гидрида палладия, доля которого сокращается при образовании Pd—Ag-сплава [24]. Поскольку присутствие гидридного водорода способствует протеканию нежелательной стадии полного гидрирования алкиновых соединений [11, 25], то снижение его количества при образовании Pd—Ag-наночастиц также должно приводить к повышению селективности независимо от образования структуры "моноатомных" Pd<sub>1</sub>-центров на их поверхности.

Дискриминировать эффекты, связанные с формированием структуры "моноатомных" активных центров на поверхности наночастиц Pd-Ag и подавлением образования гидридного водорода в их объеме, представляется возможным при исследовании параметров активность/селективность Pd-Ад-катализаторов с различным соотношением Ag/Pd. В нашей предыдущей работе [26] было детально изучено влияние содержания Ад на процесс формирования "моноатомных" Pd<sub>1</sub>-центров на поверхности Pd-Аg-наночастиц, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и их способность абсорбировать водород, образуя гидрид палладия (PdH<sub>y</sub>). Установлено, что образование гидрида палладия полностью подавляется при соотношении Ag/Pd = 1/1. Однако для формирования устойчивой структуры "моноатомных" центров Pd1 необходимо увеличение доли серебра в составе наночастиц до соотношения Ag/Pd = 2/1. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными теоретических расчетов, согласно которым обязательным условием формирования структуры изолированных центров и достижения высокой селективности является значительный избыток серебра [27].

Цель настоящей работы заключалась в детальном изучении влияния соотношения Ag/Pd на активность и селективность в реакции гидрирования алкиновых соединений. Следует отметить, что для реакции газофазного гидрирования ацетилена [17, 28, 29] было установлено, что соотношение Ag/Pd компонентов является одним из ключевых факторов, определяющих структуру и каталитические свойства биметаллических Pd—Ag-катализаторов. К сожалению, для процессов жидкофазного гидрирования замещенных алкиновых соединений зависимость каталитических характеристик Pd-Ag сплавных катализаторов от соотношения их компонентов практически не изучена. Выяснение этого вопроса стало одной из основных задач настоящего исследования. Выбор в качестве субстратов замещенных алкинов связан с тем, что создание эффективных катализаторов их селективного гидрирования представляет значительный интерес, учитывая важное значение этого процесса как для фармацевтической, так и для пищевой промышленностей.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Приготовление катализаторов

Серия Pd-Ад-катализаторов с различным соотношением металлов была приготовлена методом совместной пропитки предварительно измельченного порошкового носителя (ү-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, "Sasol",  $S_{\text{БЭТ}} = 56 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V^{\text{пор}} = 0.131 \text{ см}^3/\text{г}$ ) растворами Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и AgNO<sub>3</sub>. Перед нанесением активного компонента носитель был предварительно прокален в токе воздуха при 550°С в течение 4 ч. Пропитанные материалы сушили при комнатной температуре, после чего прокаливали в токе воздуха (300 мл/мин) при 550°С в течение 4 ч и восстанавливали в токе 5% H<sub>2</sub>/Ar при 550°C в течение 3 ч. По окончании восстановления образцы охлаждали до  $200^{\circ}$ C в токе 5% H<sub>2</sub>/Ar, а затем — до комнатной температуры в токе N<sub>2</sub>-OCЧ. Содержание металлов в готовых катализаторах составило 2 мас. % Pd и 0.0625-6 мас. % Ag. В качестве катализаторов сравнения использовали монометаллический 2%Pd/ү-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленный по аналогичной методике, а также коммерческий катализатор Линдлара (5%Pd-PbO/CaCO<sub>3</sub>, "Sigma-Aldrich").

#### Жидкофазное гидрирование замещенных алкинов

Реакцию проводили в стеклянном реакторе на каталитической установке автоклавного типа, оснащенной магнитной мешалкой, электронным датчиком давления, системой дозирования газов и отбора пробы при температуре 25°С, начальном давлении водорода 5 бар и при постоянном перемешивании. Катализатор дополнительно не фракционировали и применяли в виде мелкодисперсного порошка. В качестве модельных алкинов были использованы дифенилацетилен (98%, "Sigma-Aldrich") и 1-фенил-1-пропин (99%, "Sigma-Aldrich"). Реакцию осуществляли в кинетическом режиме с целью корректного сопоставления результатов, полученных для разных катализаторов. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл 5000 ("Хроматэк", Россия), снабженном пламенно-ионизационным детектором, хроматографической колонкой HP5-MS (5% фенилдиметилсилоксан) длиной 30 м, внутренним диметром

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 6 2020

0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм.

Эффективность работы синтезированных катализаторов оценивали по числу оборотов катализатора TOF на первой (TOF<sub>1</sub>) и на второй (TOF<sub>2</sub>) стадиях гидрирования, исходя из величин скоростей реакции на этих стадиях. Значения скоростей на первой и второй стадиях ( $r_1$  и  $r_2$  соответственно) определяли по углу наклона касательных, проведенных к графику зависимости количества поглощенного водорода от времени реакции в интервале 0.2-0.6 экв. (1-ая стадия) и 1.3–1.6 экв. (2-ая стадия) поглощенного H<sub>2</sub>. Расчет скорости поглощения водорода проводили на 1 г катализатора (ммоль<sub>H2</sub> мин<sup>-1</sup>  $\Gamma_{\kappa a \tau}^{-1}$ ). Принимая во внимание, что в случае биметаллических Pd-Ад-катализаторов определение количества поверхностных атомов Pd методом электронной микроскопии затруднительно, значения удельной активности рассчитывали на общее число атомов палладия в навеске катализатора согласно формуле:

$$TOF = r/N_{Pd}$$
.

Селективность образования целевого алкена  $(S_{=})$  вычисляли, основываясь на данных газохроматографического анализа реакционной смеси с использованием формулы:

$$S_{=} = n_{=}/(n_{=} + n_{-}),$$

где *n*<sub>=</sub> и *n*<sub>\_</sub> — мольные доли образующихся алкена и алкана соответственно.

Эффективность кинетического контроля протекания процесса оценивали по соотношению скоростей гидрирования алкина и алкена  $(r_1/r_2)$ [30]. Газохроматографический анализ состава реакционных смесей также позволил определить зависимость селективности образования целевого алкена от конверсии исходного алкинового соединения и провести расчет скоростей гидрирования промежуточного олефинового интермедиата как в присутствии  $(r_{=}^{(+=)})$ , так и в отсутствие  $(r_{=}^{(=\to0)})$  молекул исходного алкина в реакционной среде.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные каталитические данные анализировали на основе общего механизма стадийного гидрирования алкинов, предложенного в цикле работ Бонда (Bond) и сотр. [10, 31]. Схема реакции, адаптированная для случая протекания реакции жидкофазного селективного гидрирования, выглядит следующим образом:

Согласно приведенному механизму реакция протекает по классической двухстадийной схеме. На первой стадии происходит преимущественное гидрирование исходного алкина, сопровождающееся поглощением 1-го экв. Н<sub>2</sub>. На второй стадии образовавшийся алкен гидрируется в соответствующий алкан, при этом поглощается 2-ой экв. Н<sub>2</sub>. В соответствии с предложенным механизмом селективность катализатора в образовании целевого алкена определяется двумя факторами: термодинамическим и кинетическим.

Влияние *термодинамического фактора* обусловлено конкурентной адсорбцией молекул исходного алкина и промежуточного олефина. Если энергия адсорбции алкина значительно превышает таковую для алкена, прочная адсорбция алкина приводит к вытеснению молекул олефина с поверхностных активных центров катализатора и препятствует его реадсорбции, предотвращая таким образом нежелательную стадию гидрирования целевого алкена до алкана. В этом случае алкин фактически блокирует поверхность катализатора, что позволяет избежать избыточного гидрирования целевого продукта вплоть до момента исчезновения алкина из реакционной среды.

Кинетический фактор оказывает существенное влияние, когда коэффициенты адсорбции алкина и олефина отличаются незначительно и термодинамический фактор не оказывает существенного влияния на общую кинетику процесса. В таком случае селективность процесса определяется соотношением скоростей гидрирования на первой и второй стадиях процесса ( $r_1$  и  $r_2$ ). Высокая селективность достигается при условии  $r_1 \gg r_2$ . Интересно отметить, что для ряда биметаллических сплавных катализаторов наблюдается значительное снижение скорости реакции при переходе от первой стадии гидрирования ко второй [32].

Более детальное обсуждение влияния термодинамического и кинетического факторов на селективность палладиевых и платиновых катализаторов на примере гидрирования ацетилена представлено в работах [10, 33, 34].

#### Гидрирование дифенилацетилена

Активность катализаторов. Типичные кинетические кривые поглощения водорода в ходе гидрирования лифенилацетилена (ДФА) на катализаторах с различным содержанием Ад приведены на рис. 1а. После поглощения 2 эквивалентов Н<sub>2</sub> реакция останавливается. Это свидетельствует о том, что гидрированию подвергается только тройная связь, а ароматические радикалы в реакцию не вступают. Такой вывод также подтвержден данными хроматографического анализа продуктов реакции. Кинетические кривые имеют характерный излом, наблюдаемый после поглощения 1 эквивалента H<sub>2</sub>, который связан с уменьшением скорости реакции при переходе от стадии гидрирования тройной связи к стадии гидрирования образовавшегося алкенового интермедиата.

С увеличением доли Ag в составе наночастиц Pd– Ag происходит постепенное снижение скорости первой стадии ( $r_1$ ) от 102.82 до 3.64 ммоль<sub>H2</sub> мин<sup>-1</sup>  $\Gamma_{кат}^{-1}$ . Скорость реакции на стадии гидрирования стильбена ( $r_2$ ) падает в еще большей степени от 7.98 до 0.099 ммоль<sub>H2</sub> мин<sup>-1</sup>  $\Gamma_{кат}^{-1}$ , что приводит к повышению величины  $r_1/r_2$  от 12.88 до 36.7. О преимущественном замедлении реакции на второй стадии свидетельствует и значительно более выраженный перелом кинетических кривых после поглощения 1 экв. H<sub>2</sub> (рис. 16).

Снижение скорости реакции, наблюдаемое при увеличении доли Ag, обусловлено замещением поверхностных атомов Pd атомами Ag, которые практически неактивны в гидрировании [35]. Кроме того, существенное влияние на активность Pd—Ag-катализаторов, как упоминалось выше, могут оказывать геометрический и электронный эффекты, связанные с изменением структуры активных центров на поверхности Pd—Ag-наночастиц при изменении соотношения Ag/Pd [36].

Геометрический эффект заключается в трансформации мультиатомных активных центров (ансамблей) в одноатомные с образованием одиночных активных центров Pd<sub>1</sub>, изолированных друг от друга атомами Ag. Формирование изолированных центров Pd<sub>1</sub> было установлено в работе [37] методами температурно-программируемой



Рис. 1. Каталитические характеристики образцов Pd—Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием Ag в жидкофазном гидрировании дифенилацетилена. В качестве образцов сравнения приведены Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и коммерческий катализатор Линдлара: (а) кинетические профили поглощения водорода; (б) зависимости селективности в образовании дифенилэтилена от конверсии дифенилацетилена. П – Pd, ◇ – Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.03</sub>, ◇ – Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.06</sub>, Ж – Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.125</sub>, ⋕ – Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.5</sub>, × – Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>1</sub>, ○ – Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>, ● – Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>3</sub>, ▲ – Катализатор Линдлара.

десорбции СО и ИК-спектроскопии адсорбированного СО, а также в нашем предыдущем исследовании [26]. О формировании моноатомных центров свидетельствует полное исчезновение полос поглощения, характерных для мультиточечной адсорбии молекул СО. "Моноатомная" структура активного центра Pd<sub>1</sub> исключает возможность адсорбции алкинового субстрата и целевого олефинового соединения в ди-о-связанной форме, в результате чего адсорбция происходит преимущественно в  $\pi$ -форме. Это приводит к снижению энергии адсорбции. Меі с сотр. [22], используя метод теории функционала плотности на примере гидрирования ацетилена в этилен, показали, что энергия хемосорбции ацетилена уменьшается от 172 кДж/моль для Pd(111) до 126 кДж/моль для Pd<sub>50%</sub>-Аg<sub>50%</sub>-сплава. Аналогичным образом уменьшается и энергия связи целевого этилена. В результате ослабления прочности адсорбции ненасыщенных соединений облегчается их десорбция с поверхности Pd-Ag-наночастиц, что приводит к снижению активности, но повышает селективность по целевому олефиновому компоненту (см. далее).

Электронный эффект обусловлен изменением электронной плотности на атомах Pd в результате взаимодействия Pd  $\leftrightarrow$  Ag. Tak, методом P $\Phi$ ЭC показано смещение электронной плотности от атома Ag к более электроотрицательному Pd, что способствует сдвигу пика Pd3 $d_{5/2}$  в сторону меньших энергий связи [29]. В результате увеличения электронной плотности на атоме Pd облегчается десорбция целевого продукта, однако при этом активность катализатора снижается. Аналогичный результат был получен в работе [22]. Более детально возникновение электронного эффекта в системе Pd—Ag обсуждается на основании исследования катализаторов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd—Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) [23]. Различие интенсивностей "белых" линий Pd- и Pd—Ag-катализаторов авторы связали с частичным переносом электронной плотности от Ag на *d*-орбитали палладия, что также находит подтверждение в [38].

Селективность катализаторов. Анализ зависимости селективности в образовании целевого дифенилэтилена от конверсии исходного субстрата для катализаторов с различным соотношением Pd/Ag свидетельствует, что селективности референсного монометаллического образца и катализаторов с малым содержанием серебра (Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.03</sub>, Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.06</sub>, Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.125</sub>) различаются незначительно (рис. 1б). По мере увеличения доли Ад в катализаторе (Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.5</sub>, Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>1</sub>) наблюдается рост селективности в образовании целевого олефина. Как показали результаты наших исследований структуры Pd-Ад-наночастиц с различным соотношением Ag/Pd [26], рост селективности может быть обусловлен двумя основными факторами.

Первый фактор связан со снижением количества образующегося гидрида палладия в результате образования Pd—Ag-сплава. Известно, что присутствие гидрида палладия негативно сказывается на селективности, приводя к полному гидрированию исходного алкинового соединения в соответствующий алкан [10, 11]. Модификация Pd-катализатора серебром способствует сокращению количества гидридной фазы палладия, что, в свою очередь, повышает селективность [24]. Второй фактор связан с формированием "моноатомных" активных центров Pd<sub>1</sub>, изолированных друг от друга атомами Ag, на поверхности Pd—Ag-наночастиц.

Подобные эффекты наблюдались ранее в реакции селективного гидрирования ацетилена [35]. Авторами было показано, что высокотемпературная восстановительная активация Pd-Ад-катализаторов приводит к миграции атомов Ад к поверхности Pd-Ад-сплава, благоприятствуя формированию центров Pd<sub>1</sub>, изолированных друг от друга атомами Ад. При этом отмечается значительный рост селективности в образовании целевого этилена. Формирование "моноатомных" Pd1-центров, как одна из причин увеличения селективности Pd—Ag-катализаторов, также обсуждается в работе [21]. Увеличение доли "моноатомных" Pd<sub>1</sub> центров на поверхности Pd-Ag-наночастиц с ростом количества Ад было также подтверждено теоретическими расчетами методом Монте-Карло теории функционала плотности (DFT) [27]. Было показано, что атомы Ад способны не только трансформировать мультиатомные Pd<sub>n</sub>-ансамбли  $(n \ge 2)$  в Pd<sub>1</sub>-центры, но также блокировать низкоординированные центры Pd. В работе [39] на примере гидрирования ацетилена в этилен было продемонстрировано, что формирование центров Pd1 приводит к преимущественному снижению энергии адсорбции олефина, благодаря чему облегчается десорбция этилена и предпочтительным маршрутом реакции становится десорбция олефинового интермедиата, а не его дальнейшее гидрирование в алкан.

При увеличении содержания Ag (образцы Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub> и Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>3</sub>) наблюдается дальнейший рост селективности, причем высокие ее значения сохраняются вплоть до полной конверсии исходного субстрата, после чего селективность закономерно снижается (рис. 16). Для этих образцов повышение селективности не связано с подавлением фазы PdHx, поскольку ранее нами было показано, что образование гидрида палладия прекращается уже при соотношении Ag/Pd = 0.5 - 1.0 [26], а, вероятнее всего, обусловлено увеличением стабильности структуры изолированных "моноатомных" центров Pd<sub>1</sub>. Ранее китайскими учеными было установлено, что стабильность активных центров Pd1 может быть обеспечена за счет значительного избытка серебряного компонента [21]. Этот вывод также находится в хорошем согласии с результатами нашего исследования, согласно которым структура "моноатомных" центров в катализаторах Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub> и Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>3</sub>, обогащенных серебром, сохраняется даже в условиях адсорбции молекул с высокой теплотой адсорбции [26].

Влияние термодинамического и кинетического факторов на селективность. Представляет значительный интерес определить вклад термодинамического и кинетического факторов в увеличение селективности, которое наблюдается с ростом доли серебра в составе исследуемых катализаторов. Согласно рассмотренной выше модели Бонда, вклад термодинамического фактора может быть качественно оценен по изменению скорости гилрирования промежуточного олефина по достижению полной конверсии исходного алкинового субстрата [10]. В случае, когда энергия адсорбции алкина значительно превышает энергию адсорбции алкена и термодинамический фактор оказывает сушественное влияние на хол гилрирования. наблюдается резкое увеличение скорости гидрирования промежуточного олефина по мере исчезновения исходного алкина из реакционной среды. Это происходит благодаря тому, что алкин перестает блокировать активные центры катализатора в ходе конкурентной адсорбции. В результате все они становятся доступными для адсорбции олефина и скорость его гидрирования резко возрастает.

Удобным критерием оценки влияния термодинамического фактора на селективность может служить соотношение скоростей гидрирования промежуточного олефинового интермедиата в отсутствие ( $r_{=}^{(\equiv\to0)}$ ) и в присутствии ( $r_{=}^{(+\equiv)}$ ) молекул исходного алкина в реакционной среде [10]. Величины  $r_{=}^{(\equiv\to0)}$  и  $r_{=}^{(+\equiv)}$  были определены на основании данных хроматографического анализа состава продуктов реакции (рис. 2) по скорости образования продукта полного гидрирования (дифенилэтана) в присутствии исходного ДФА и после завершения его гидрирования.

Из приведенного на рис. 2 графика изменения состава продуктов реакционной смеси от времени протекания реакции хорошо видно, что на монометаллическом Pd-катализаторе скорость образования дифенилэтана практически не зависит от присутствия ДФА и лишь незначительно возрастает после его исчезновения из реакционной среды (рис. 2а). В присутствии биметаллического  $Pd_1$ —Ag\_-катализатора (рис. 2б) скорость образования дифенилэтана существенно ниже, однако, как и для монометаллического катализатора, остается практически неизменной после достижения полной конверсии ДФА.

Величины соотношений  $r_{=}^{(=\to 0)}/r_{=}^{(+=)}$ , определенные для катализаторов с различным соотношением Ag/Pd, приведены в табл. 1. Анализ полученных данных позволяет заключить, что соотношение Pd/Ag практически не влияет на величину  $r_{=}^{(=\to 0)}/r_{=}^{(+=)}$ , которая сохраняется в пределах 0.97–1.06. Это указывает на незначительное влияние термодинамического фактора на протекание реакции гидрирования ДФА как на Pd-, так и Pd–



**Рис. 2.** Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования дифенилацетилена на катализаторах  $Pd/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) и  $Pd_1$ -Ag<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б).

Ад-катализаторах вне зависимости от содержания серебра в образце (табл. 1).

Можно предположить, что малое влияние термодинамического фактора на протекание реакции гидрирования ДФА обусловлено тем, что в адсорбции участвует не только тройная С–Ссвязь, но и фенильные радикалы, что приводит к несущественной разнице в энергиях адсорбции молекул ДФА и стильбена. Возможность участия фенильных радикалов в адсорбции молекулы замещенного алкина была убедительно показана на примере гидрирования фенилацетилена в стирол [40, 41]. С использованием метода теории функционала плотности (DFT) был установлен значительный вклад взаимодействия "фенильная группа ↔ поверхность Pd" в общую энергию адсорбции. Очевидно, что для дифенилацетилена этот вклад может играть еще бо́льшую роль и приводить к уменьшению разницы в энергиях адсорбции дифенилацетилена и стильбена.

Найденные закономерности позволяют заключить, что селективность реакции гидрирования ДФА определяется не термодинамическим, а кинетическим фактором. Действительно, анализ кинетических данных указывает на то, что с увеличением соотношения Ag/Pd происходит преимущественное снижение скорости гидрирования стильбена и формирования дифенилэтана — продукта конечного гидрирования (рис. 2 и табл. 1).

Катализатор*	$r_1$	$r_2$	v /v	TOF <sub>1</sub>	TOF <sub>2</sub>	$r_{=}^{(+\equiv)}$	$r_{=}^{(\equiv \rightarrow 0)}$	$(\equiv \rightarrow 0) / (+\equiv)$
	ммоль <sub>H2</sub> мин <sup>-1</sup> $\Gamma_{\text{kat}}^{-1}$		1/12	c <sup>-1</sup>		ммоль <sub>H2</sub> мин <sup>-1</sup> $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$		$r_{=}^{\star}$ $r_{=}^{\star}/r_{=}^{\star}$
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.03</sub>	75.20	5.44	13.81	6.67	0.483	5.02	5.53	1.10
$Pd_1 - Ag_{0.06}$	33.37	2.20	15.17	2.96	0.195	2.10	2.20	1.05
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.125</sub>	17.25	0.93	18.52	1.53	0.083	0.95	0.93	0.97
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.25</sub>	12.14	0.64	18.85	1.08	0.057	0.63	0.65	1.03
$Pd_1$ -Ag <sub>0.5</sub>	10.12	0.51	19.96	0.90	0.045	0.51	0.51	1.00
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>1</sub>	7.22	0.34	21.02	0.64	0.030	0.33	0.35	1.06
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>2</sub>	3.15	0.12	26.32	0.28	0.011	0.113	0.122	1.08
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>3</sub>	3.64	0.099	36.70	0.32	0.009	0.099	0.104	1.05
Катализатор Линдлара	5.92	0.66	8.96	0.21	0.023	0.34	0.66	1.94
Pd	102.82	7.98	12.88	9.12	0.708	6.38	7.98	1.25

**Таблица 1.** Кинетические характеристики катализаторов Pd—Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным соотношением Pd/Ag, монометаллического образца сравнения Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и катализатора Линдлара в гидрировании дифенилацетилена

\*Для катализаторов Pd—Ag указано атомарное соотношение компонентов.

(a) (б) 100 2.0 98 1.8 96 Поглощение H<sub>2</sub>, экв. 1.6 % 94 Q 1.4 Селективность, 92 1.2 90 1.0 88 86 0.8 84 0.6 82 0.4 С 80 0 0.2 78 ì 6 76 0 20 30 40 50 60 70 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 10 Время реакции, мин Конверсия 1-фенил-1пропина, %

Рис. 3. Каталитические характеристики Pd–Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-образцов с различным содержанием Ag в жидкофазном гидрировании 1-фенил-1-пропина. В качестве образцов сравнения приведены Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и коммерческий катализатор Линдлара: (а) кинетические профили поглощения водорода; (б) зависимости селективности по 1-фенил-1-пропену от конверсии 1-фенил-1-пропина. — Pd, ◇ - Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.03</sub>, ◇ - Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.06</sub>,  $\chi$  - Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.125</sub>, # - Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.5</sub>, × - Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>1</sub>, ○ - Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>, ● - Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>3</sub>, ▲ - Катализатор Линдлара.

## Гидрирование 1-фенил-1-пропина

Активность. Каталитические характеристики Pd-Ад-катализаторов в гидрировании 1-фенил-1-пропина в значительной степени аналогичны таковым, полученным для дифенилацетилена (рис. 3а). Так установлено, что с ростом соотношения Ag/Pd скорость гидрирования исходного субстрата постепенно уменьшается с 85.17 ммоль<sub>H</sub>, мин<sup>-1</sup>  $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$  для  $Pd/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 5.09 ммоль<sub>H2</sub> мин<sup>-1</sup>  $\Gamma_{kat}^{-1}$  для  $Pd_1$ - $Ag_3/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 2). При переходе ко второй стадии реакции эта тенденция выражена более явно: величины r<sub>2</sub> для монометаллического образца сравнения и катализатора Pd1-Ag3/у-Al2O3 различаются более чем в 80 раз и составляют 68.87 и 0.79 ммоль<sub>H2</sub> мин<sup>-1</sup>  $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$  соответственно. При этом соотношение скоростей гидрирования на первой и второй стадиях процесса  $(r_1/r_2)$  увеличивается с 1.24 до 6.47. О преимущественном замедлении 2-й стадии гидрирования промежуточного 1-фенил-1-пропена на катализаторах с устойчивой структурой "моноатомных" центров Pd<sub>1</sub> (образцы Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>, Pd<sub>1</sub>–Ag<sub>3</sub>) также свидетельствует выраженный перелом кинетических кривых поглощения водорода, наблюдаемый после завершения стадии гидрирования исходного 1-фенил-1-пропина (рис. 3а).

Можно предположить, что, аналогично с гидрированием ДФА, снижение каталитической активности в случае 1-фенил-1-пропина обусловлено как замещением части активного Pd атомами Ag в результате модификации катализатора, так и изменениями геометрии и электронной структуры активных центров, вызванными трансформацией мультиатомных центров  $Pd_n$  в моноатомные изолированные  $Pd_1$  [26].

Селективность. Зависимость селективности в образовании целевого олефинового соединения от конверсии исходного 1-фенил-1-пропина для синтезированных катализаторов представлена на рис. Зб и в табл. 2. Сопоставление каталитических данных с полученными ранее результатами физи-ко-химического исследования [26] позволяет за-ключить, что повышение селективности с возрастанием доли серебра до соотношений Ag/Pd = 0.5-1.0 связано с подавлением формирования гидрида палладия и увеличением доли одноатомных Pd<sub>1</sub>-центров. Дальнейший рост селективности для образцов Pd<sub>1</sub>–Ag<sub>2</sub> и Pd<sub>1</sub>–Ag<sub>3</sub> обусловлен повышением стабильности структуры образующихся одноатомных активных центров.

Влияние термодинамического и кинетического факторов на селективность. Анализ зависимости состава продуктов реакции гидрирования 1-фенил-1-пропина от времени ее протекания (рис. 4) показывает, что, в отличие от ДФА, термодинамический фактор оказывает существенно большее влияние на ход реакции. Это хорошо видно по значительному (в ~4 раза) увеличению скорости гидрирования промежуточного продукта в момент исчезновения исходного алкинового субстрата из реакционной среды (рис. 4а). Аналогичный эффект установлен и для катализатора Pd<sub>1</sub>- $Ag_2/\gamma$ - $Al_2O_3$  (рис. 4б). Эти данные свидетельствуют о том, что в реакции гидрирования 1-фенил-1-пропина конкурентная адсорбция 1-фенил-1-пропина и 1-фенил-1-пропена играет более существенную роль, нежели в гидрировании ДФА.

Катализатор*	$r_1$	$r_2$	$r_1/r_2$	TOF <sub>1</sub>	TOF <sub>2</sub>	$r_{=}^{(+\equiv)}$	$r_{=}^{(\equiv \rightarrow 0)}$	$(\equiv \rightarrow 0) / (+\equiv)$
	ммоль <sub><math>H_2</math></sub> мин <sup><math>-1</math></sup> $\Gamma_{\kappa at}^{-1}$		, 1/, 2	c <sup>-1</sup>		ммоль $_{\rm H_2}$ мин $^{-1}$ г $_{\rm kat}^{-1}$		r <u>`</u> / r <u>`</u>
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.03</sub>	81.52	66.72	1.22	7.23	5.91	17.42	66.59	3.82
$Pd_1 - Ag_{0.06}$	77.39	61.62	1.26	6.86	5.46	16.18	61.97	3.83
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.125</sub>	70.45	48.83	1.44	6.25	4.33	12.76	48.88	3.83
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.25</sub>	66.40	41.43	1.60	5.89	3.67	10.26	40.33	3.93
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.5</sub>	43.21	23.08	1.87	3.83	2.05	6.02	23.18	3.85
Pd <sub>1</sub> –Ag <sub>1</sub>	21.99	8.14	2.70	1.95	0.72	2.16	8.39	3.88
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>2</sub>	6.63	1.20	5.54	0.59	0.11	0.30	1.18	3.88
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>3</sub>	5.09	0.79	6.47	0.45	0.07	0.19	0.76	3.89
Катализатор Линдлара	11.15	5.93	1.88	0.40	0.21	0.54	5.81	10.82
Pd	85.17	68.87	1.24	7.55	6.11	17.83	68.29	3.83

**Таблица 2.** Кинетические характеристики Pd–Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов с различным соотношением Pd/Ag, монометаллического образца сравнения Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и катализатора Линдлара в гидрировании 1-фенил-1-пропина

\*Для катализаторов Pd—Ag указано атомарное соотношение компонентов.

Сильнее выраженное влияние термодинамического фактора на протекание реакции гидрирования 1-фенил-1-пропина может быть также обусловлено строением молекулы исходного субстрата, которая в отличие от ДФА содержит только одно фенильное кольцо. Вследствие этого вклад взаимодействия "фенильная группа ↔ поверхность Pd" в общую энергию адсорбции снижается, что приводит к более заметному уменьшению теплоты адсорбции при переходе от 1-фенил-1-пропина к 1-фенил-1-пропену. Однако анализ зависимости соотношения  $r_{=}^{(\equiv \to 0)}/r_{=}^{(+\equiv)}$  от доли серебра в составе Pd—Ag-наночастиц показывает, что для всех изученных катализаторов этот параметр остается практически неизменным и не зависит от содержания серебра. Наблюдаемая закономерность позволяет заключить, что, как и в случае гидрирования ДФА, модифицирование Pd-наночастиц серебром не усиливает роль термодинамического фактора в протекании реакции гидрирования.



**Рис. 4.** Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования 1-фенил-1-пропина на катализаторах  $Pd/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и  $Pd_1$ -Ag<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 6 2020

Можно заключить, что увеличение количества серебра вызывает преимущественное замедление скорости реакции гидрирования промежуточного 1-фенил-1-пропена (кинетический фактор), что и приводит к повышению селективности катализаторов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение каталитических свойств биметаллических Pd—Ag-катализаторов с различным соотношением Ag/Pd в гидрировании дизамещенных алкинов (дифенилацетилен и 1-фенил-1-пропин) позволило выявить ряд закономерностей, связывающих их структуру с параметрами активность/селективность.

Установлено, что в гидрировании как дифенилацетилена, так и 1-фенил-1-пропина селективность образования целевых олефиновых соединений закономерно возрастает с увеличением количества Ag, хотя и сопровождается снижением активности катализаторов.

Сопоставление результатов, полученных в настоящей работе, с данными проведенного ранее структурного исследования [26] позволяет заключить, что для катализаторов, в составе которых доля серебра относительно невелика (соотношение Ag/Pd ≤ 1), рост селективности, происходящий при увеличении количества Ag, обусловлен двумя факторами:

1) подавлением образования гидрида палладия PdH<sub>x</sub> в результате образования Pd–Ag-сплава и постепенным снижением количества "неселективного" гидридного водорода;

2) возрастанием количества "моноатомных" центров Pd<sub>1</sub>, изолированных друг от друга атомами Ag, на поверхности наночастиц Pd–Ag, с увеличением количества серебра.

Для катализаторов с более высоким содержанием серебра (образцы  $Pd_1-Ag_2$  и  $Pd_1-Ag_3$ ) влиянием первого фактора можно пренебречь, поскольку образование гидрида Pd полностью подавляется при более низких содержаниях Ag ( $Pd_1-Ag_{0.5}$  и  $Pd_1-Ag_1$ ) [26]. Дальнейший рост селективности, наблюдаемый при увеличении количества серебра, наиболее вероятно связан с повышением стабильности структуры "моноатомных" центров Pd\_1, на которых гидрирование протекает с большей селективностью.

Полученные экспериментальные данные позволили также установить, что в гидрировании как ДФА, так и 1-фенил-1-пропина влияние конкурентной адсорбции алкин—алкен (термодинамический фактор) на протекание процесса относительно невелико и не зависит от содержания Аg в составе катализатора. Показано, что селективность процесса контролируется в основном соотношением скоростей гидрирования алкинового и алкенового соединений (кинетический фактор), которое возрастает с увеличением доли серебра.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 17-13-01526). Методология синтеза биметаллических Рd—Адкатализаторов основана на результатах, полученных при выполнении гранта Российского научного фонда № 16-13-10530.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Zhang L., Zhou M., Wang A., Zhang T. // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 683.
- 2. Takht Ravanchi M., Sahebdelfar S., Komeili S. // Rev. Chem. Eng. 2017. V. 34. P. 215.
- Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В., Бухтияров В.И., Сорокин А.М., Просвирин И.П., Вацадзе С.З., Медведько А.В., Нуриев В.Н., Дильман А.Д., Левин В.В., Коптюг И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Лихолобов В.А. и др. // Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 885.
- Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 248.
- 5. *Николаев С.А., Кротова И.Н. //* Нефтехимия. 2013. Т. 53. С. 442.
- Yang F., Ding S., Song H., Yan N. // Sci. China Mater. 2020. V. 63. P. 982.
- Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zolotukhina A.V. // Mol. Catal. 2019. V. 469. P. 98.
- Blaser H.-U., Indolese A., Schnyder A., Steiner H., Studer M. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 173. P. 3.
- Coq B., Figueras F. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 173. P. 117.
- Bond G.C. Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons. New York: Springer Science & Business Media. Inc., 2005. 398 p.
- 11. Borodzinski A., Bond G.C. // Catal. Rev. 2006. V. 48. P. 91.
- Flytzani-Stephanopoulos M. // Chin. J. Catal. 2017. V. 38. P. 1432.
- 13. *Mitchell S., Vorobyeva E., Perez-Ramirez J. //* Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 15316.
- 14. Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Леонтьева Н.Н., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Вершинин В.И., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. С. 152.
- Okhlopkova L.B., Cherepanova S.V., Prosvirin I.P., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. // Appl. Catal. A: General. 2018. V. 549. P. 245.
- Concepcion P., Garcia S., Hernandez-Garrido J.C., Calvino J.J., Corma A. // Catal. Today. 2015. V. 259. P. 213.
- McCue A. J., Shepherd A. M., Anderson J. A. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 2880.
- Wang Z., Yang L., Zhang R., Li L., Cheng Z., Zhou Z. // Catal. Today. 2016. V. 264. P. 37.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 6 2020

- 19. Чесноков В.В., Чичкань А.С., Исмагилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. С. 662.
- Wang K., Li G., Wu C., Sui X., Wang Q., He J. // J. Clust. Sci. 2016. V. 27. P. 55.
- 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.
- 22. Mei D., Neurock M., Smith S.M. // J. Catal. 2009. V. 268. P. 181.
- 23. Huang D.C., Chang K.H., Pong W.F., Tseng P.K., Hung K.J., Huang W.F. // Catal. Lett. 1998. V. 53. P. 155.
- Witońska I., Karski S., Frajtak M., Krawczyk N., Królak A. // React. Kinet. Catal. Lett. 2008. V. 93. P. 241.
- Armbrüster M., Behrens M., Cinquini F., Föttinger K., Grin Y., 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.
- Рассолов А.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Смирнова Н.С., Казаков А.В., Машковский И.С., Бухтияров А.В., Зубавичус Я.В., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. С. 676.
- Tang J., Deng L., Deng H., Xiao S., Zhang X., Hu W. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 27850.
- McCue A.J., McRitchie C.J., Shepherd A.M., Anderson J.A. // J. Catal. 2014. V. 319. P. 127.
- 29. Glyzdova D.V., Afonasenko T.M., Khramov E.V., Leont'eva N.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V.,

*Shlyapin D.A.* // Appl. Catal. A: General. 2020. V. 600. P. 117627.

- Spee M.P.R., Boersma J., Meijer M.D., Slagt M.Q., van Koten G., Geus J.W. // J. Org. Chem. 2001. V. 66. P. 1647.
- 31. Bond G.C., Wells P.B. // Adv. Catal. 1964. V. 15. P. 91.
- 32. Aduriz H., Bodnariuk P., Coq B., Figueras F. // J. Catal. 1989. V. 119. P. 97.
- Bond G.C., Dowden D.A., Mackenzie N. // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54. P. 1537.
- 34. Bond G.C., Wells P.B. // J. Catal. 1965. V. 4. P. 211.
- Jin Y., Datye A.K., Rightor E., Gulotty R., Waterman W., Smith M., Holbrook M., Maj J. // J. Catal. 2001. V. 203. P. 292.
- 36. Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2018. Т. 62. С. 89.
- 37. Lee J.H., Kim S.K., Ahn I.Y., Kim W.-J., Moon S.H. // Catal. Commun. 2011. V. 12. P. 1251.
- He Y., Liu Y., Yang P. Du Yi., Feng J., Cao X., Yang J. // J. Catal. 2015. V. 330. P. 61.
- Sheth P.A., Neurock M., Smith C.M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 12449.
- 40. Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 9. С. 1656.
- 41. Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 340.

# Bimetallic Pd–Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts with "Monoatomic" Pd<sub>1</sub> Sites in Liquid-Phase Hydrogenation of Substituted Alkynes

## A. V. Rassolov<sup>1</sup>, G. O. Bragina<sup>1</sup>, G. N. Baeva<sup>1</sup>, I. S. Mashkovsky<sup>1</sup>, and A. Yu. Stakheev<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

The catalytic characteristics of  $Pd-Ag/Al_2O_3$  bimetallic catalysts with different atomic Ag/Pd ratios (0.03– 3.0) were studied in the selective liquid-phase hydrogenation of diphenylacetylene and 1-phenyl-1-propyne. It was found that an increase in the Ag/Pd ratio leads to a significant increase in selectivity, which, however, is accompanied by a decrease in the activity of the catalysts. Comparison with the data of a previous structural study allows us to conclude that the observed increase in selectivity with an increase in the Ag/Pd ratio to 0.5– 1.0 is associated with (1) a suppression of the formation of Pd hydride, and (2) an increase of "monatomic" Pd<sub>1</sub> sites isolated from each other by Ag atoms on the surface of Pd–Ag nanoparticles. An increase in Ag/Pd ratio to 2.0–3.0 leads to a further increase in selectivity, which exceeds the selectivity of the commercial Lindlar catalyst (Pd–Pb/CaCO<sub>3</sub>). The most probable reason for the high selectivity in this case is the final formation of the structure of "monatomic" Pd<sub>1</sub> sites on the surface of the Pd–Ag alloy and an increase in its stability.

**Keywords:** "monoatomic" alloyed catalysts, Pd<sub>1</sub> isolated sites, bimetallic catalysts, Pd–Ag, heterogeneous catalysts, liquid-phase hydrogenation, diphenylacetylene, 1-phenyl-1-propyne

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 6 2020