

- менение в каталитических процессах защиты окружающей среды. Аналит. обзор. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 1998. С. 82.
7. ASTM B822-97 Standard Test Method for Particle Size Distribution of Metal Powders and Related Compounds by Light Scattering, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.
 8. ГОСТ 12801-98: Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. М.: Стандарты, 1998.
 9. Tsukada T., Segawa H., Yasumori A. et al. // Journal of Materials Chemistry. 1999. Vol. 9. P. 549.
 10. Al'myasheva O.V., Korytkova E.N., Maslov A.V. // Inorganic Materials. 2005. Vol. 41. № 5. P. 460.
 11. Липпенс Б.К., Стеггерда Й.Й. Активная окись алюминия. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Липпенса. М.: Мир, 1973.
 12. Ушаков В.А., Мороз Э.М. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 4. С. 963.
 13. Al'myasheva O.V., Gusarov V.V. // Glass Physics and Chemistry. 2006. Vol. 32. № 2. P. 162.
 14. Фенелонов В.Б. Физическая химия формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2002.
 15. Тихов С.Ф., Романенков В.Е., Садыков В.А. и др. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства). Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2004. 205 с.
 16. Zhou R.-S., Snyder R.L. // Acta Crystallographica. Section B: Structural science. 1991. Vol. 47. № 5. P. 617.
 17. Тарасова Д.В. Термообработка окисных катализаторов и носителей. Научные основы производства катализаторов / Под ред. Р.А. Буянова. Новосибирск: Наука (СО), 1982.
 18. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967.
 19. Егорова С.Р., Катаев А.Н., Бекмухамедов Г.Э. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 5. С. 71.
 20. Грег С., Синг К. Адсорбция удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
 21. Favaro L., Boumaza A., Roy P. et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2010. Vol. 183. P. 901.
 22. Федоров Б.М., Данюшевский В.Я., Балашов В.Л. и др. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. Вып. 2. С. 447.

УДК 547.313 + 661.7 :
: 678.6 + 66.094.18

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАЛЛАДИЯ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ Pd/Al₂O₃-, Pd-Co/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2010 г. И.Р. Ильясов¹,
М.В. Назаров¹, А.И. Ласкин¹,
А.А. Ламберов¹,
А.Ш. Бикмурзин²,
В.М. Шатилов², И.Ф. Назмиева²

¹ Казанский (приволжский) федеральный университет

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

Введение

Нанесенные Pd-катализаторы широко применяются в крупнотоннажных промышленных процессах селективного гидрирования ацетиленовых соединений при получении мономеров для производства синтетических каучуков и пластмасс. Од-

но из перспективных направлений использования данных катализаторов — селективное гидрирование винилацетилена в бутадиеновых фракциях. Каталитическое гидрирование ацетиленовых примесей в углеводородных фракциях реализовано в основ-

ном с использованием нанесенных $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов [1, 2]. Однако при высокой гидрирующей активности эти катализаторы характеризуются низкой селективностью по 1,3-бутадиену вследствие реакций глубокого гидрирования винилацетилена до бутенов и бутана.

Дальнейшее усовершенствование катализаторов требует всестороннего изучения зависимости активности и селективности катализаторов от их физико-химических характеристик, позволяющих определить основные требования к технологии синтеза катализаторов для обеспечения наиболее важных физико-химических свойств активного компонента.

В задачу данной работы входило исследование влияния размера Pd-частиц, дисперсности активного компонента, структурных и электронных параметров атомов Pd на адсорбционные и каталитические характеристики непромотированных и промотированных кобальтом Pd-катализаторов.

Экспериментальная часть

Исследованы непромотированные и промотированные кобальтом $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы. При синтезе монометаллических $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов в качестве носителей использовали оксиды алюминия разного фазового состава: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $(\theta+\alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные прокаливанием на воздухе экструдатов бемита при 550 °C (4 ч), 900 °C (5 ч) и 1100 °C (7 ч) соответственно.

Непромоторированные 0,5 мас.% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы синтезировали, используя в качестве исходных ацетат и ацетилацетонат палладия. Наносили Pd-соединения пропиткой носителя с контролем по влаго-

поглощению из органических растворителей. Восстанавливали катализаторы в токе водорода при 200 °C.

Промотированные Pd-катализаторы готовили последовательной пропиткой носителя с контролем по влагопоглощению. В качестве промотора $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора использовали соль кобальта, исходя из мольного отношения промотор : палладий = 1 : 1. Первым наносили из водного раствора соединение кобальта, затем — ацетилацетонат палладия. Восстанавливали промотированные катализаторы 4 ч в водороде при 200 °C.

Конверсию и селективность исследуемых образцов изучали в модельной реакции селективного гидрирования винилацетилена в 1,3-бутадиен в лабораторном реакторе проточного типа в условиях неполной конверсии винилацетилена.

Для определения количества поверхностных атомов и их электронного состояния использовали метод ИК спектроскопии адсорбированного СО. ИК спектры были получены при 190 К на японском Фурье-спектрометре «Shimadzu 8300» с разрешением 4 см^{-1} и числом накопленных спектров 50. Адсорбировали СО при $(0,1\pm 0,9) \cdot 133,3\text{ Па}$ [4].

Форму, распределение частиц по размерам и среднестатистические размеры нанесенных Pd-частиц на поверхности катализаторов определяли методом ПЭМ на микроскопе-микроанализаторе «JEM-100СХП» фирмы «JEON» (Япония) с разрешением 0,5 нм, при ускоряющем напряжении 100 кВ. Пробу для съемок готовили, нанося водную суспензию порошка катализатора, предварительно диспергированного в ультразвуковом диспергаторе «УЗДН-2Т» на пленку-подложку с медной сеточкой с последующим нанесением в вакуумной установке «ВУП-4».

Адсорбционные свойства катализаторов по водороду определяли методом термопрограммируемой десорбции водорода в кварцевом реакторе, для чего образец катализатора предварительно сушили в токе воздуха 2 ч при 280 °C, восстанавливали 2 ч в смеси $\text{Ar} + \text{H}_2$ при 200 °C, затем охлаждали в токе $\text{Ar} + \text{H}_2$ до комнатной температуры и выдерживали 0,5 ч. После охлаждения продували катализатор аргоном 0,5 ч при комнатной температуре. Термопрограммируемую десорбцию водорода проводили до 300 °C со скоростью 8 °C/мин.

Обсуждение результатов

Было показано [3], что в оптимальных условиях (при 10–20 °C; $\text{H}_2 : \text{АУ} = (2,0\pm 4,0) : 1$ моль/моль; $\nu =$

Ильясов И.Р. – аспирант Казанского (приволжского) федерального университета (420008, Казань, ул. Кремлевская, 18).
Тел./ факс: (+7 8432) 231-53-46. E-mail: ilildar@yandex.ru.

Назаров М.В. – аспирант того же университета.
E-mail: humic-acid@mail.ru.

Ласкин А.И. – аспирант того же университета.
E-mail: artemka166@mail.ru

Ламберов А.А. – докт. техн. наук, профессор того же университета.
E-mail: Alexander.Lambergov@ksu.ru.

Бикмурзин А.Ш. – директор завода «Этилена» ОАО «Нижнекамскнефтехим» (423574, Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»).
Тел.: (8555) 37-73-93. E-mail: bikmurzin@nknkh.ru.

Шатилов В.М. – канд. техн. наук, гл. инженер того же завода.
Тел.: (+7 8555) 37-72-70. E-mail: Shatilov@nknkh.ru.

Назиева И.Ф. – канд. техн. наук, начальник ЛГУ НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (+7 8555) 37-75-70.

$= 500\div 800 \text{ ч}^{-1}$) проведения реакции гидрирования винилацетилена в бутадиеновой фракции наибольшая селективность: 40,1—62,7 % по 1,3-бутадиену при 100 %-ной конверсии винилацетилена отмечается на образцах, синтезированных с использованием ацетата палладия, нанесенного на разные кристаллографические модификации алюмооксидных носителей. Катализаторы, приготовленные нанесением Pd из ацетилацетонатного комплекса характеризуются, напротив, высокой гидрирующей активностью по ненасыщенным углеводородам с высокими (0,49—4,12 мас.%) потерями по 1,3-бутадиену. При этом промотирование последних кобальтом приводит к увеличению до 63,4 % селективности превращения винилацетилена в 1,3-бутадиен.

В данной работе изучались зависимости активности и селективности от свойств активного компонента в промотированном и непромотированном кобальтом Pd/ δ -Al₂O₃-катализаторах, чтобы установить, какие из них могут быть учтены при формировании катализатора и регулироваться во время его синтеза. Проведены физико-химические исследования и каталитические испытания образцов с 0,5 мас.% содержанием палладия, нанесенного из ацетатного и ацетилацетонатного комплексов на γ -, δ - и ($\theta+\alpha$)-Al₂O₃, а также промотированного кобальтом катализатора в условиях неполной конверсии винилацетилена и рассчитаны их удельные каталитические активности.

Удельные скорости гидрирования винилацетилена монометаллических катализаторов на основе ацетатного и ацетилацетонатного комплексов соизмеримы (табл. 1). В соответствии с правилом Борескова [5], которое констатирует приблизительное постоянство удельной каталитической активности катализаторов одинакового химического состава, конверсия зависит от дисперсности или количества поверхностных активных центров и не определяется взаимным расположением поверхностных атомов (эффект ансамбля). В исследуемой реакции гидрирования винилацетилена при постоянстве удельных каталитических активностей экспериментальных Pd/ δ -Al₂O₃-образцов конверсия винилацетилена также зависит от дисперсности палладия на поверхности алюмооксидного носителя. Так, согласно данным ИК спектроскопии адсорбированного CO, увеличение с 3,8 до 11,4 % (в три раза) дисперсности активного компонента, которую характеризовали отношением числа доступных активных центров для адсорбции CO к общему количеству

Таблица 1

Влияние дисперсности и электронного состояния атомов Pd на каталитические характеристики образцов на основе ацетата и ацетилацетоната палладия в реакции селективного гидрирования винилацетилена

Носитель	$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$	$D, \%$	$K_{\text{C}_2\text{H}_4}, \%$	УДК, ч^{-1}	$S, \%$
Образцы, синтезированные с использованием ацетата палладия *					
γ -Al ₂ O ₃	2087	10,2	29,5	23,7	81,8
δ -Al ₂ O ₃	1940/2089	7,1	25,0	25,0	82,5
($\theta+\alpha$)-Al ₂ O ₃	1932/2078	3,8	14,9	23,2	81,2
Образцы, синтезированные с использованием ацетилацетоната палладия *					
γ -Al ₂ O ₃	2100	11,4	41,1	28,3	30,1
δ -Al ₂ O ₃	2100	9,6	37,2	28,5	37,2
($\theta+\alpha$)-Al ₂ O ₃	2100	5,5	24,1	27,6	53,4

Примечание. D – дисперсность активного компонента; $K_{\text{C}_2\text{H}_4}$ – конверсия винилацетилена; УДК – удельная каталитическая активность гидрирования винилацетилена в 1,3-бутадиен, (ммоль C_4H_6) · (г_{кат} · ммоль Pdс)⁻¹ · час⁻¹; S – селективность превращения винилацетилена в 1,3-бутадиен.

* $C_{\text{Pd}} = 0,5 \text{ мас.}\%$ – концентрация в образце.

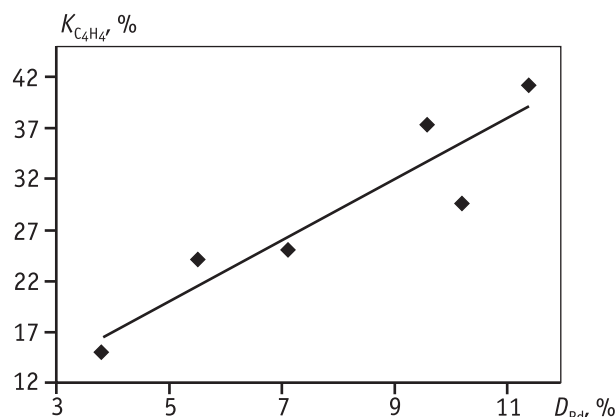


Рис. 1. Влияние дисперсности палладия на конверсию винилацетилена

нанесенного металла, приводит к росту конверсии винилацетилена с 14,9 до 41,1 % в 2,8 раза (рис. 1, см. табл. 1). В целом образцы, приготовленные с использованием ацетилацетоната палладия, имеют большую дисперсность активного компонента 5,5—11,4 %, что определяет высокие конверсии винилацетилена 24,1—41,1 % (см. табл. 1). Наблюдаемая

Таблица 2

Средний диаметр ($\tilde{D}$) и диапазон распределения нанесенных частиц ΔD палладия в непротированных и протированных кобальтом Pd/ δ -Al₂O₃-катализаторах

Образец	$\tilde{D}_{\text{ИК}}, \text{ нм}$	$\tilde{D}_{\text{ПЭМ}}, \text{ нм}$	$\Delta D_{\text{ПЭМ}}, \text{ нм}$
<i>a</i> – 0,5 % Pd [Pd ₃ (μ-OOCCCH ₃) ₆]/δ-Al ₂ O ₃	15,8	16,5	13,0
<i>б</i> – 0,5 % Pd [Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂]/δ-Al ₂ O ₃	11,7	11,0	7,0
<i>в</i> – Co–Pd [Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂]/δ-Al ₂ O ₃	14,7	14,1	8,5

Примечание. $\tilde{D} = 112/D$ (где D – дисперсность распределения атомов палладия, %) – средний диаметр металлических частиц, рассчитанный по данным ИК спектроскопии адсорбированного СО.

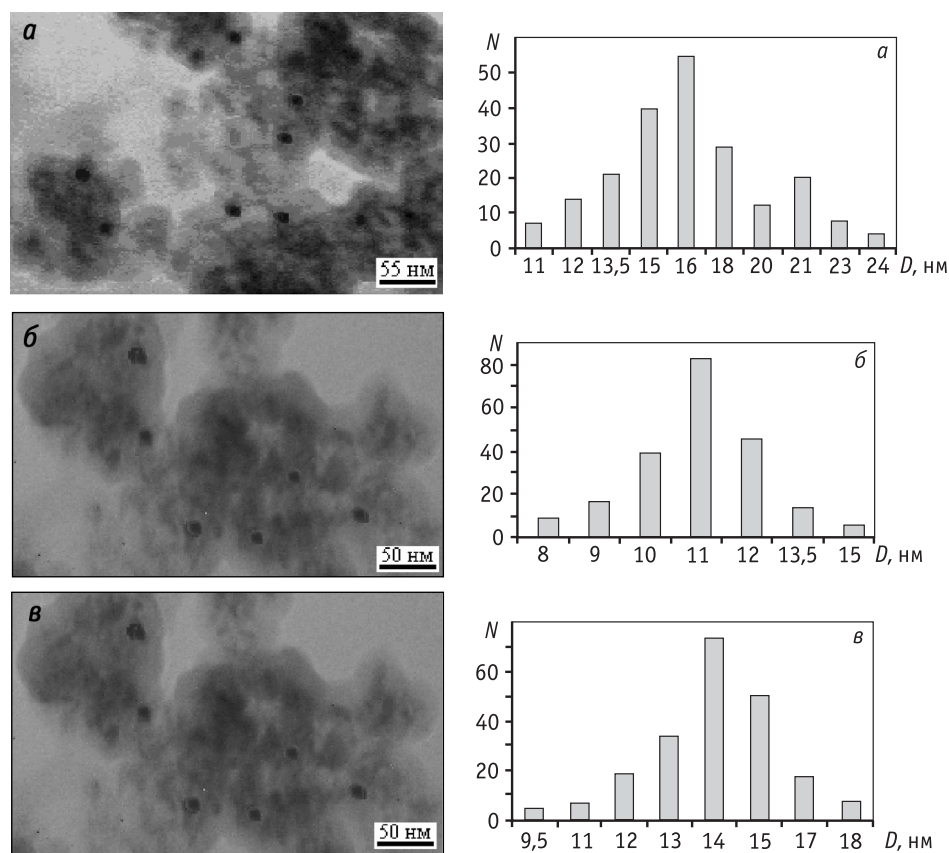


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности и гистограммы распределения частиц (N – их число) по размерам непротированных и протированных кобальтом Pd/ δ -Al₂O₃-катализаторов: *a* – 0,5 % Pd [Pd₃(μ-OOCCCH₃)₆]/δ-Al₂O₃; *б* – 0,5 % Pd [Pd(C₅H₇O₂)₂]/δ-Al₂O₃; *в* – Co–Pd [Pd(C₅H₇O₂)₂]/δ-Al₂O₃

закономерность, вероятно, может быть обусловлена разными структурами Pd-комплексов в растворах активного компонента: Pd(C₅H₇O₂)₂ — моноядерного комплекса и Pd₃(μ-OOCCCH₃)₆ — трехъядерного комплекса ацетата Pd(II) и способностью последних формировать более крупные металлические частицы с малым количеством поверхностных атомов Pd. Образование относительно больших частиц для

катализаторов из ацетата палладия подтверждают данные ПЭМ (рис. 2, табл. 2). Так, катализатор на основе ацетата палладия характеризуется большим (16,5 нм) среднестатистическим диаметром Pd-частиц и диапазоном их распределения (13,0 нм), по сравнению с образцом, синтезированным с использованием ацетилацетоната палладия, для которого средний диаметр и распределение Pd-частиц по раз-

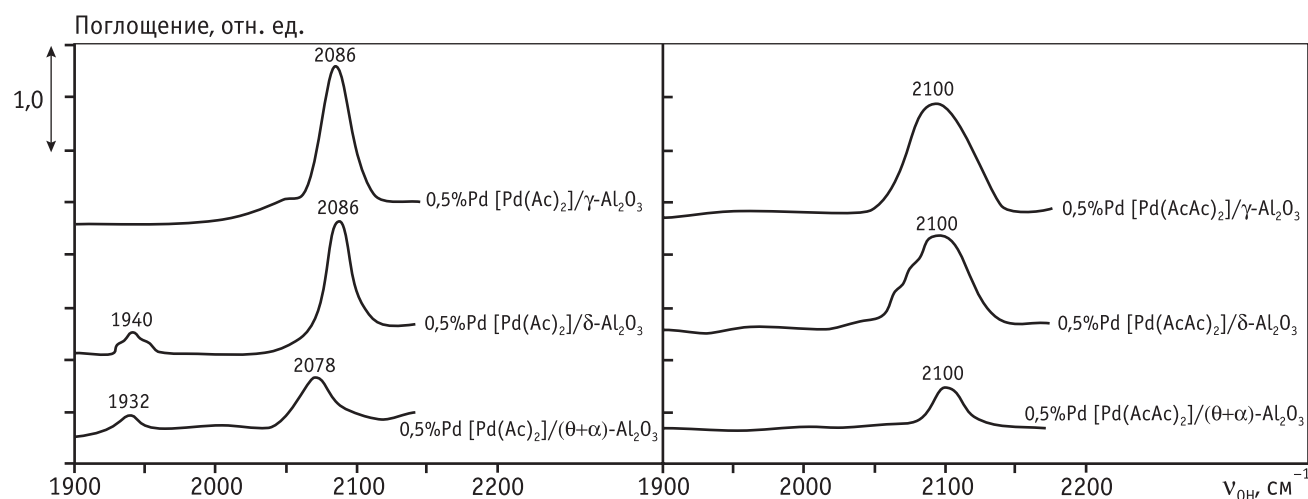


Рис. 3. ИК спектры восстановленных форм образцов синтезированных нанесением палладия из ацетатного (Ac) и ацетилацетонатного (AcAc) комплексов ($P = 0,9 \cdot 133,3$ Па)

Таблица 3

Влияние дисперсности и электронного состояния атомов палладия на каталитические характеристики промотированного кобальтом Pd/Al₂O₃-катализатора

Образец	$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$	$C_{\text{Pd}}, \text{мкмоль/г} (\%)$	$D, \%$	$W, \text{мкмоль/}(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$	$K_{\text{C}_2\text{H}_4}, \%$	УДК, ч^{-1}	$S, \%$
Pd/ δ -Al ₂ O ₃	2100	4,6 (100)	9,6	131,2	37,2	28,5	38,5
Co-Pd/ δ -Al ₂ O ₃	1995	1,0 (27,8)	7,6	104,4	29,8	29,0	79,3
	2100	2,5 (72,2)					
Примечание. C_{Pd} – концентрация поверхностных атомов Pd; W – скорость гидрирования винилацетилена; Pd/ δ -Al ₂ O ₃ – катализатор с содержанием 0,5 % мас. Pd, нанесенного из ацетилацетоната палладия на δ -Al ₂ O ₃ ; Co-Pd/ δ -Al ₂ O ₃ – то же с Pd (мольн.) : Co (мольн.) = 1 : 1. Остальные обозначения – см. табл. 1.							

мерам равны 11,0 и 7,0 нм соответственно (см. рис. 2, табл. 2), что близко к значениям, рассчитанным из данных ИК спектроскопии адсорбированного монооксида углерода (см. табл. 2). При этом в первом образце распределение Pd-частиц по размерам бимодально с максимумами при 16 и 21 нм, а в катализаторе из раствора ацетилацетоната палладия — мономодально с максимумом при 11 нм (см. рис. 2).

Меньшая селективность превращения винилацетилена в 1,3-бутадиен (30,1—53,4 %) для катализаторов, синтезированных с использованием ацетилацетоната палладия, по сравнению с ацетатными образцами (81,2—82,5 %) при их одинаковой удельной каталитической активности (см. табл. 1) обусловлена, согласно данным ИК спектроскопии адсорбированного СО, наличием на поверхности металлических частиц атомов Pd, характеризующихся более низкой электронной плотностью на предвнешней 3d-орбитали в результате формирования координационно-ненасыщенных поверхностных

атомов активного компонента (рис. 3). Образцы, приготовленные с использованием ацетата палладия характеризуются полосами поглощения СО при $\nu_{\text{CO}} = 2078+2086$ и $1932+1940 \text{ см}^{-1}$, а катализаторов из ацетилацетоната палладия — в области более высоких частот при $\nu_{\text{CO}} = 2093+2098 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3). Последнее приводит к адсорбции (реадсорбции) водорода и образующегося 1,3-бутадиена, последующему его гидрированию до 1(2)-бутенов.

Промотированный кобальтом катализатор с мольным отношением Pd : Co = 1:1 исследовали в сравнении с монометаллическим Pd/Al₂O₃ образцом с 0,5 % Pd, нанесенным из ацетилацетоната палладия на носитель δ -Al₂O₃, для которого в реакции гидрирования винилацетилена характерны высокая гидрирующая активность по винилацетилену ($k_{\text{C}_2\text{H}_4} = 37,2 \%$), но низкая селективность превращения винилацетилена в 1,3-бутадиен 38,5 % (табл. 3).

Увеличение селективности по 1,3-бутадиену для промотированного кобальтом образца до 79,3 %

при неизменной удельной скорости гидрирования винилацетилена $29,0 \text{ ч}^{-1}$ по сравнению с непромотированным катализатором (см. табл. 3) обусловлено, согласно данным ИК спектроскопии адсорбированного СО (рис. 4), увеличением электронной плотности (эффект лиганда) на предвнешней $3d$ -орбитали атомов Pd, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы поглощения при $\nu_{\text{CO}} = 2100 \text{ см}^{-1}$, характерной для атомов Pd с низкой электронной плотностью на валентных орбиталях [6, 7], и появлением новой полосы поглощения при $\nu_{\text{CO}} = 1995 \text{ см}^{-1}$, обусловленной адсорбцией СО на атомах Pd биметаллических Pd—Co-частиц, имеющих большую электронную плотность на предвнешней $3d$ -орбитали [8, 9] (см. рис. 4). Общее количество поверхностных атомов Pd, доступных для адсорбции СО (см. табл. 3) в промотированном кобальтом катализаторе, по сравнению с непромотированным образцом уменьшается на 24 % (с 4,6 до 3,5 мкмоль/г). При этом значительно уменьшается (с 4,6 до 1,0 мкмоль/г) количество электронно-дефицитных атомов Pd в терминальных комплексах с адсорбированными молекулами СО (п.п. при $\nu_{\text{CO}} = 2098 \text{ см}^{-1}$); их вклад в общее количество поверхностных активных центров составляет 27,8 %, доля атомов Pd в комплексах с СО при $\nu_{\text{CO}} = 1995 \text{ см}^{-1}$ равна 72,2 % (2,5 мкмоль/г). Вследствие этого снижаются адсорбция (реадсорбция) водорода, исходного и/или образующегося 1,3-бутадиена и его гидрирование.

Уменьшение сорбционной (адсорбционной, абсорбционной) способности металлических частиц

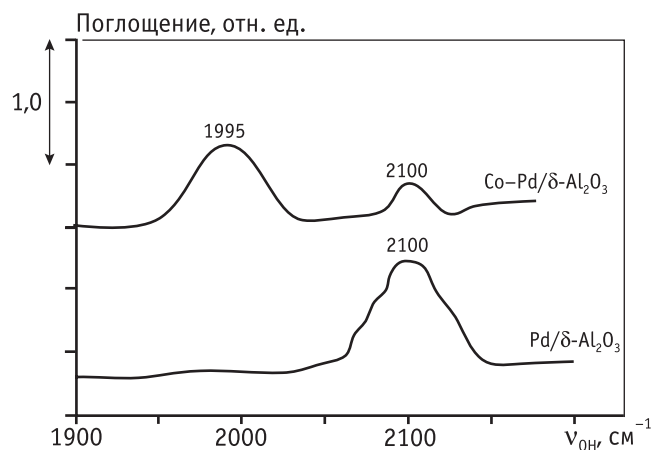


Рис. 4. ИК спектры восстановленных форм непромотированного ($\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) и промотированного кобальтом ($\text{Co-Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) палладиевых катализаторов ($P = 0,9\text{--}133,3 \text{ Па}$)

по водороду в $\text{Co-Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе (по сравнению с $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) подтверждают результаты термопрограммируемой десорбции. Промотирование кобальтом приводит к уменьшению количества десорбированного водорода в начальный период при 15°C примерно в 2 раза — с 15 до 7,4 мкмоль/г, а в диапазоне $15\text{--}300^\circ\text{C}$ в 3—3,5 раза — с 90 до 25—30 мкмоль/г. Уменьшение количества сорбированного (адсорбированного и абсорбированного) водорода в промотированном кобальтом катализаторе по сравнению с непромотированным образцом обусловлено, вероятно, встраиванием атомов промотора в кристаллическую структуру палладия [10] при формировании биметаллических частиц катализатора, которые согласно данным ПЭМ (см. рис. 2, табл. 2) имеют более высокие средние диаметры, по сравнению с металлическими частицами в непромотированном катализаторе. Расчеты среднестатистических диаметров для $\text{Co-Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, согласно данным ПЭМ и ИК спектроскопии адсорбированного СО, показали увеличение среднего диаметра частиц металла на $\sim 28,2\%$ (с 11 до 14,1 нм) по сравнению с $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцом (см. табл. 2). При этом результаты ПЭМ и ИК спектроскопии имеют достаточно близкие значения: 14,1 и 14,7 нм соответственно (см. табл. 2). Сравнение гистограмм $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{Co-Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов показало (см. рис. 2), что нанесение палладия на носитель, предварительно пропитанный кобальтом, приводит к смещению максимума распределения частиц по размерам с 11 до 14 нм и увеличению диапазона их распределения с 7 до 8,5 нм соответственно (см. табл. 2) вследствие образования биметаллического сплава. На ПЭМ-снимках для промотированного кобальтом катализатора также отмечается появление относительно крупных (17—18-нм) металлических частиц и исчезновение 8-нм частиц.

Заключение

Для разработки требований к катализаторам селективного гидрирования винилацетилена в бутадиеновой фракции и выявления факторов, определяющих селективность их действия, было исследовано влияние размера Pd-частиц, дисперсности активного компонента, структурных и электронных характеристик атомов Pd на адсорбционные и каталитические свойства ускорителей реакции.

Показано, что селективность действия катали-

заторов в реакции гидрирования винилацетилена в 1,3-бутадиен определяется электронным состоянием валентных $3d$ -орбиталей атомов Pd, а конверсия винилацетилена — дисперсностью активного компонента.

Установлено, что использование в качестве исходного соединения ацетатата палладия обуславливает формирование металлических частиц с поверхностными атомами Pd, обладающими высокой электронной плотностью на $3d$ -орбитали ($\nu_{\text{co}} = 2078 \div 2086$ и $1932 \div 1940$ см^{-1}), что приводит к селективному (до 82,5 %) гидрированию винилацетилена в 1,3-бутадиен.

Показано, что синтез катализаторов с использованием в качестве исходного соединения ацетил-ацетоната палладия приводит к формированию нанесенных частиц Pd с поверхностными электронно-дефицитными ($\nu_{\text{co}} = 2095 \div 2100$ см^{-1}) на $3d$ -подуровне атомами Pd, обладающих высокой до 105 мкмоль/г сорбционной способностью по водороду, что приводит к неселективному гидрированию винилацетилена в бутены и бутан.

Впервые показано, что введение кобальта в Pd/ δ - Al_2O_3 -катализатор, приводит к формированию биметаллических Pd—Co-частиц, обладающих электронно-обогащенными поверхностными атомами Pd ($\nu_{\text{co}} = 1995$ см^{-1}), что обуславливает селективное (до 79,3 %) превращение винилацетилена в 1,3-бутадиен в результате уменьшения адсорбционной способности по 1,3-бутадиену и водороду.

Сформулированы требования к технологии получения и физико-химическим характеристикам катализаторов селективного гидрирования винилацетилена, которые включают: нанесение соединений палладия пропиткой носителя с контролем по влагопоглощению из органических растворителей и последующее восстановление катализаторов в токе водорода при 200 °C, что позволяет сформировать Pd-частицы со средним диаметром 14,1—16,0 нм, отношением количества доступных активных центров

для адсорбции CO к общему количеству нанесенного металла 7—12 % и поверхностными атомами Pd с электронным состоянием $3d$ -орбиталей, характеризующимся наличием в ИК спектрах адсорбированного CO полосами поглощения в области 1940—2080 см^{-1} . Катализаторы с вышеуказанными физико-химическими характеристиками обеспечивают 100 %-ную конверсию винилацетилена с селективностью по 1,3-бутадиену более 60 % при скорости подачи бутадиеновой фракции от 500 до 800 ч^{-1} , мольном соотношении водорода к ацетиленовым примесям 2,0÷2,5 : 1 и температуре в диапазоне 10—20 °C.

Литература

1. Гулиянц С.Т., Лиякумович А.Г. Очистка мономеров от ацетиленовых углеводородов селективным гидрированием // Тематические обзоры. Серия: Промышленность синтетического каучука. 1988. № 3. С. 1.
2. Molnar A., Sarkany A., Varga M. Hydrogenation of carbon — carbon multiple bonds: chemo-, regio-, and stereo-selectivity // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 173. P. 185.
3. Ламберов А.А., Ильясов И.Р., Егорова С.Р. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 3. С. 53.
4. Паукштис Е.А. Инфрокрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. Новосибирск: Наука (СО), 1992.
5. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988.
6. Давыдов А.А. ИК спектроскопия в химии поверхности окислов. -Новосибирск: Наука (СО), 1984.
7. Akolekar D.B., Bhargava S.K. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. Vol. 157. P. 199.
8. Gregorio F.D., Bisson L., Armaroli T. // Applied Catalysis A: General. 2008. Vol. 352. P. 50.
9. Ching-Shiun Chen, Jarrn-Horng Lin, Hsiu-Wei Chen // Applied Catalysis A: General. 2006. Vol. 298. P. 161.
10. Qianwen Zhang, Jia Li, Xinxiang Liu, Qiming Zhu // Applied Catalysis A: General. 2000. Vol. 197. P. 221.