

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА КОМПОЗИТ δ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$

© 2014 г. **И.Р. Ильясов,**
М.В. Назаров, А.А. Ламберов

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Введение

Промышленные процессы очистки этан-этиленовой фракции (ЭЭФ) от ацетилена для последующей полимеризации [1] этилена осуществляют в газовой фазе методом селективного гидрирования в реакторах с нерегулярным зернистым слоем катализатора [2], представляющего собой палладий, диспергированный на поверхности носителя — оксида алюминия [3, 4] в виде сфер диаметром 3—6 мм. Недостатками таких катализаторов являются:

— неудовлетворительные тепло- и массоперенос, приводящие к локальным перегревам в катализаторном слое, ускоряющие протекание побочных реакций глубокого гидрирования и олигомеризации со снижением селективности по основному компоненту [5, 6];

— наличие диффузионных ограничений, связанных с расположением активного компонента в глубине гранулы носителя. Это приводит к неэффективному использованию драгоценного металла и обуславливает протекание побочных реакций гидрирования ацетилена и этилена до этана и олигомеризацию ненасыщенных молекул углеводородов.

Перспективными материалами для использования в качестве носителей катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов являются высокопористые проницаемые ячеистые материалы (ВПЯМ), представляющие собой ячеистый каркас из металла с закрепленным на нем вторичным слоем оксида алюминия. Данные материалы, по сравнению с традиционными зернистыми оксидами алюминия, с одной стороны,

обладают высокой пористостью — 97—80 %, большим на 1—5 порядков значением коэффициента проницаемости и повышенными коэффициентами тепло- и массопереносов, доступностью активного компонента для реагирующих молекул, что обеспечивает отсутствие локальных перегревов и неоднородностей распределения сырья по слою катализатора. С другой стороны, в композитных материалах сформированный на его поверхности оксид алюминия может обладать характеристиками, отличающимися от таковых при формировании носителя без Ni-ВПЯМ, что определяет, в свою очередь, и свойства активных частиц палладия.

Целью работы являлось изучение влияния морфологических, текстурных и кислотных характеристик носителя — композита, состоящего из оксида алюминия и никельсодержащего высокопористого проницаемого ячеистого материала (Ni-ВПЯМ), на электронные, геометрические свойства нанесенных частиц палладия и их активность в реакции селективного гидрирования ацетилена.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора

Традиционный носитель δ - Al_2O_3 был получен прокаливанием на воздухе при 900 °С (5 ч) экструдатов бемита. Последний был получен взаимодействием растворов NaAlO_2 и HNO_3 .

Для получения слоя δ - Al_2O_3 (50 мкм) на поверхность никелевого ВПЯМ проводили ряд последовательных процедур:

— осаждение гидроксида алюминия при взаимодействии растворов алюмината натрия и азотной кислоты;

— прокаливание смеси Ni-ВПЯМ с полученным

Ильясов И.Р. — канд. хим. наук, науч. сотрудник. Тел.: (843) 233-75-36.
E-mail: ilildar@yandex.ru

Назаров М.В. — инженер. Тел. тот же. E-mail: humic-acid@mail.ru

Ламберов А.А. — д-р техн. наук, проф. Тел.: (843) 233-73-46.
E-mail: lamberov@list.ru

гидроксидом алюминия в течение 5 ч при температуре 900 °С в муфельной печи.

Pd/ δ -Al₂O₃ и Pd/ δ -Al₂O₃/Ni-ВПЯМ катализаторы были приготовлены методом адсорбционной пропитки соответствующих носителей бензольными растворами ацетилацетоната палладия с последующими сушкой при 100 °С и прокаливанием при 300 °С в течение 2 ч. Концентрация активного компонента в готовых катализаторах составляла 0,5 мас. %.

Методики исследования

Удельную площадь поверхности образцов определяли методом БЭТ; объем, размер пор и распределение пор по размерам — по модели Barrett — Joyner — Halenda из данных по сорбции азота при –195,7 °С на анализаторе Autosorb iQ (Quantachrome, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) носителей проводили на дифрактометре XRD 7000S (Shimadzu) с использованием длинноволнового излучения CuK α (λ = 1,54187 Å). Режим записи дифрактограмм — 30 кВ, 15 мА.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были записаны на MERLIN by Carl Zeiss Microscopy.

ИК-спектры получены при температуре –83 °С на фурье-спектрометре Bruker Vertex 70. Образцы предварительно прессовали в таблетки поверхностной плотностью 7–17 мг/см², прокаливали в ИК-кювете 1 ч при 250 °С под вакуумом до остаточного давления (10^{–4}–10^{–5})·133 Па и охлаждали до –110 °С жидким азотом. При определении состояния палладия на поверхности катализатора в качестве молекулы-зонда использовали монооксид углерода.

Последовательную адсорбцию СО при давлениях 1 и далее 10 Торр проводили на тонкой пластине катализатора (оксид алюминия с нанесенным на него однородным слоем палладия) при температуре 25 °С. Катализатор сначала активировали со скоростью нагрева 2 °С/мин до 377 °С и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч, затем восстанавливали в ячейке, соединенной с адсорбционной вакуумной системой ($P < 10^{-3}$ Па). После регистрации ИК-спектра адсорбированного СО (Vertex 70) образец вакуумировали при комнатной температуре с повторной регистрацией спектра.

Дисперсность палладия измеряли методом хемосорбции СО на автоматическом хемосорбционном анализаторе ChemBET Pulsar TPR/TPD (Quantachrome, США). Перед анализом катализатор восстанавливали водородом в смеси с азотом при 250 °С в течение 4 ч. Измерения адсорбции проводили при 25 °С в потоке He.

Дисперсность палладия рассчитывали из общего поглощения СО, предполагая стехиометрию СО/Pd = 1.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) образцов проводили на приборе ChemBET Pulsar TPR/TPD (Quantachrome, США) с детектором по теплопроводности (ДТП). Образец катализатора в количестве 100 мг помещали в U-образную трубку из кварцевого стекла, обрабатывали при 300 °С в течение 1 ч в атмосфере гелия и охлаждали до комнатной температуры. Затем образец нагревали до 500 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в потоке восстановительного газа (10 % H₂ в аргоне) со скоростью потока 15 мл/мин.

Поверхностная кислотность носителей была определена методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃) на приборе проточного типа с детектором по теплопроводности ChemBET Pulsar (Quantachrome, США). Стадию адсорбции проводили в потоке аммиака в течение 30 мин при температуре 100 °С. После адсорбции выполняли отдувку физически сорбированного аммиака гелием при 100 °С в течение 30 мин. Затем проводили охлаждение образца до комнатной температуры в потоке гелия. ТПД-NH₃ проводили от комнатной температуры до 700 °С со скоростью 10 °С/мин.

Гидрирование ацетилена

Каталитические испытания образцов проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении, скорости подачи сырья 7000 ч^{–1}, мольном соотношении H₂ : C₂H₂ = 1,5 : 1,0 в этан-этиленовой смеси (ЭЭС), содержащей, об. %: C₂H₂ — 1,60, C₂H₄ — 81,08 и C₂H₆ — 17,32. Масса загрузки катализатора — 1 г (фракция катализатора 0,1–0,2 мм). Загруженный образец предварительно восстанавливали в токе H₂ при 200 °С в течение 4 ч. Анализ продуктов гидрирования на выходе из реактора проводили на газовом хроматографе, оснащенный ПИД (ГХ «Хромос-1000», колонка VP-PLOT: 50 м × 0,53 мм). Активность образцов оценивали по конверсии ацетилена $K_{C_2H_2} = 100 \% \cdot (C_{C_2H_2(исх)} - C_{C_2H_2(кон)}) / C_{C_2H_2(исх)}$. Селективность по этилену $S_{C_2H_4} = 100 \% \cdot (C_{C_2H_4(кон)} - C_{C_2H_4(исх)}) / (C_{C_2H_2(исх)} - C_{C_2H_2(кон)}) \cdot v_{C_2H_2}$ — скорость гидрирования ацетилена — изменение количества ацетилена за один час; $v_{C_2H_4}$ и $v_{C_2H_6}$ — скорости образования этилена и этана соответственно — изменение количества этилена и этана за один час. Удельная каталитическая активность гидрирования ацетилена (УКА) — число молекул ацетилена, превращенных поверхностными атомами палладия в секунду.

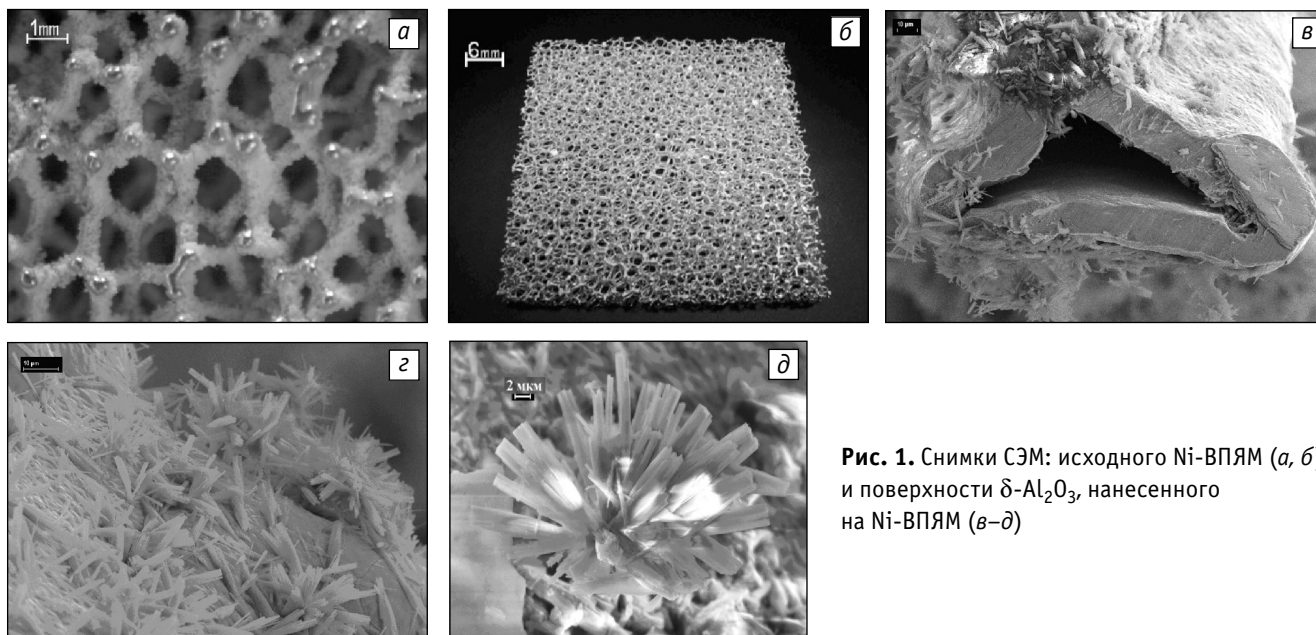


Рис. 1. Снимки СЭМ: исходного Ni-ВПЯМ (а, б) и поверхности $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, нанесенного на Ni-ВПЯМ (в–д)

Обсуждение результатов

Охарактеризование носителей $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$

В данной работе в качестве исходных носителей для нанесения солей палладия использовали традиционный оксид алюминия $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде фракции 0,1–0,2 мм и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$ (рис. 1). Последний представляет собой по морфологии сетчато-ячеистую структуру, основным элементом которой является ячейка диаметром 2 мм (см. рис. 1, а, б). Согласно данным СЭМ, каркас ячеек составляют трехгранные никелевые перемычки толщиной 25 мкм (см. рис. 1, в) с внутренней пустотой, которые сходятся в узлах по три. На поверхности металлических перемычек сформирован слой оксида алюминия (см. рис. 1, г), толщина которого равна 50 мкм. Алюмооксидный слой имеет коралловидную морфологическую структуру, которая образована кристаллами пластинчатой формы с гранями длиной менее 45 мкм, толщиной в поперечнике 10 мкм (см. рис. 1, д).

Для традиционного оксида алюминия на снимках СЭМ наблюдаются агрегаты округлой формы (рис. 2, а), состоящие из кристаллов оксида диаметром от 16 до 20 нм (см. рис. 2, б), расположенных радиально вокруг общего центра.

Основной фазой поверхностного алюмооксидного слоя, нанесенного на Ni-ВПЯМ, и традиционного алюмооксидного носителя являются δ -модификации, имеющие типичные рефлексы с соответствующими межплоскостными расстояниями $d/I = 2,728 \text{ \AA}$ ($2\theta \approx$

$\approx 32\div 35^\circ$), $1,989 \text{ \AA}$ ($2\theta \approx 42\div 48^\circ$), $1,394 \text{ \AA}$ ($2\theta \approx 65\div 69^\circ$), $d/I = 2,828 \text{ \AA}$ ($2\theta \approx 30\div 32^\circ$), $2,440 \text{ \AA}$ ($2\theta \approx 36\div 38^\circ$), $1,794 \text{ \AA}$ ($2\theta \approx 50\div 52^\circ$) и $1,536 \text{ \AA}$ ($2\theta \approx 58\div 62^\circ$) низкой интенсивности и характеризующиеся значительной шириной (рис. 3), что свидетельствует о наличии небольших

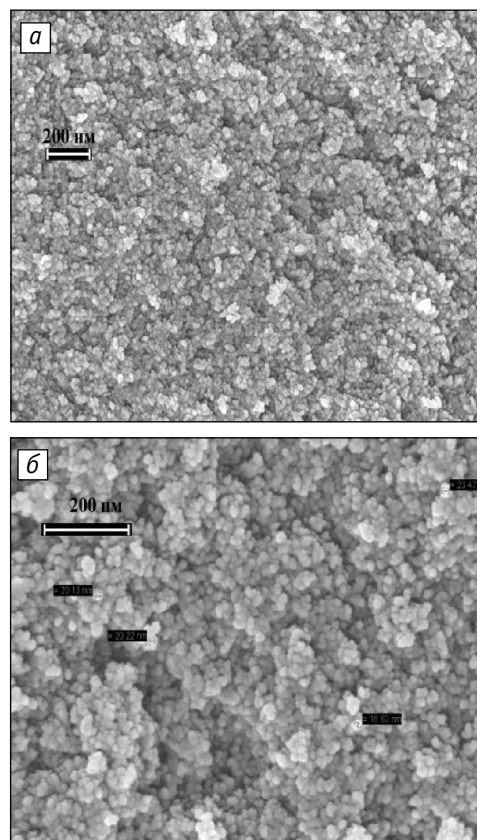
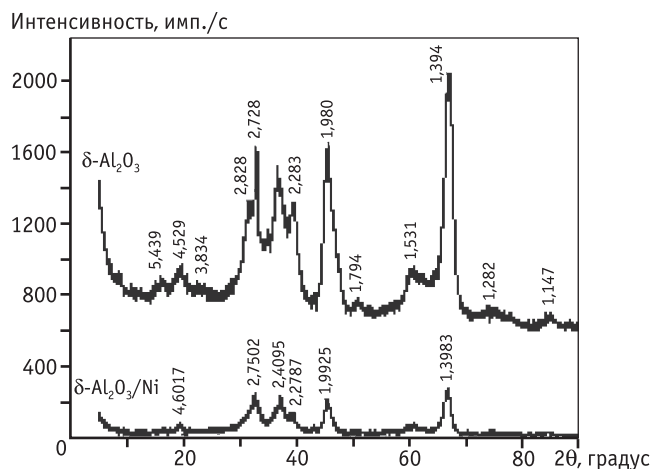


Рис. 2. Снимки СЭМ традиционного $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таблица 1

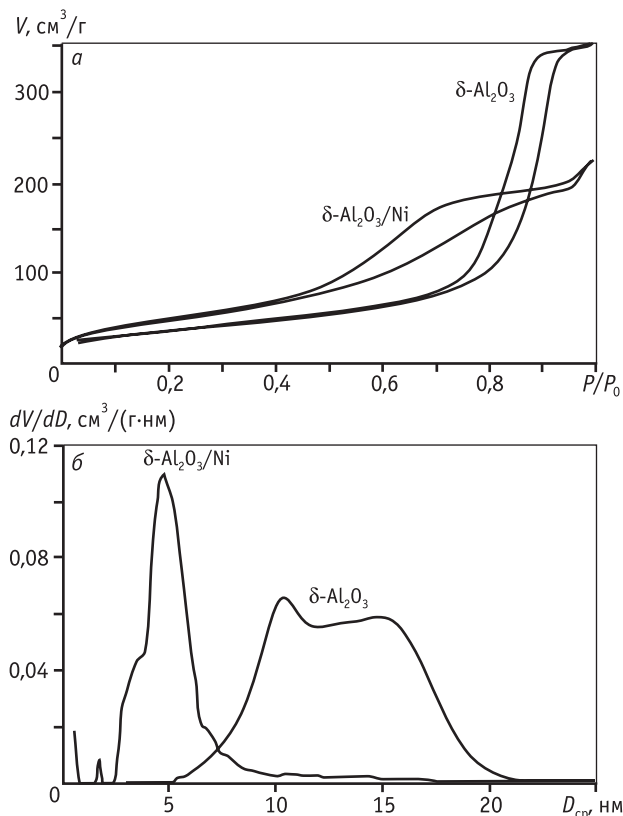
Текстульные характеристики носителей, определенные по низкотемпературной адсорбции азота

Параметр	Размерность	Суммарное значение	Распределение $S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{пор}}$ по диаметру пор, нм			
			<5	5–10	10–15	>15
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$						
$S_{\text{БЭТ}}$	$\text{м}^2/\text{г}$	133	92,7	31	1	8,3
	%	100	70	23	0,8	6,2
$V_{\text{пор}}$	$\text{см}^3/\text{г}$	0,35	0,179	0,096	0,011	0,064
	%	100	51	27	4	18
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$						
$S_{\text{БЭТ}}$	$\text{м}^2/\text{г}$	130	0	26,9	69,5	33,5
	%	100	0	20,7	53,5	25,8
$V_{\text{пор}}$	$\text{см}^3/\text{г}$	0,55	0	0,09	0,28	0,19
	%	100	0	16	50	34

Рис. 3. Дифрактограммы $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$ и традиционного $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

по размеру первичных частиц. Средние размеры первичных частиц — значений области когерентного рассеивания — двух алюмооксидных носителей вдоль кристаллографических плоскостей $[111] \times [400] \times [440]$, соответствующих наиболее интенсивным дифракционным пикам, равны $(35 \div 37) \text{ \AA} \times (44 \div 45) \text{ \AA} \times (50 \div 55) \text{ \AA}$.

Пористая система носителя $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, нанесенного на Ni-ВПЯМ, описывается изотермой адсорбции IV типа по классификации IUPAC с петлей гистерезиса смешанного Н2-Н3 типа (рис. 4, а), что характерно для щелевидных мезопор. Для традиционного $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ пористая система состоит из цилиндрических мезопор, открытых со всех сторон. При этом незначительное уширение петли гистерезиса для первого образца в области относительных давлений 0,4–0,9 свидетельствует об однообразии диаметров пор по размерам.

Рис. 4. Объем пор (а) и распределение объема пор по размерам (б) для носителей $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$

Расчет характеристик порового пространства оксидов алюминия на Ni-ВПЯМ и традиционного носителя, исходя из модели щелевидных и цилиндрических пор, соответственно дает примерно одинаковое значение удельной площади поверхности (133 и 130 $\text{м}^2/\text{г}$), но более низкое значение общего порового пространства (0,35 $\text{см}^3/\text{г}$) для первого образца (табл. 1). При этом

Таблица 2

Концентрация кислотных центров ($N_{\text{к.ц}}$) носителей по данным температурно-программируемой десорбции NH_3

Образец	Общее количество кислотных центров, мкмоль/г	$N_{\text{к.ц}}$ мкмоль/г (%)		
		Слабые	Средние	Сильные
		$t_d < 200^\circ\text{C}$ ($E_d < 110$ кДж/моль)	$200 \leq t_d < 300^\circ\text{C}$ ($110 \leq E_d < 130$ кДж/моль)	$t_d \geq 300^\circ\text{C}$ ($E_d \geq 130$ кДж/моль)
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	91,5	27,54 (30,1)	38,06 (41,6)	25,9 (28,3)
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$	64,7	22,77 (35,2)	29,83 (46,1)	12,1 (18,7)

для $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ на Ni-ВПЯМ максимум распределения удельной площади поверхности и объема пор — до 70 и 51 % соответственно — приходится на поры $D < 5$ нм, а для традиционного $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ — на поры в диапазоне 10—15 нм. Это обуславливает для первой системы один ярко выраженный максимум при 5 нм [$dV/dD = 0,11 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{нм})$], в отличие от традиционного $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, для которого характерны два максимума: при 10,2 [$dV/dD = 0,07 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{нм})$] и 15 [$dV/dD = 0,06 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{нм})$] нм (см. рис. 4, б).

Таким образом, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, получаемый на поверхности Ni-ВПЯМ, отличается по морфологии и текстурным характеристикам от $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, синтезированного без подложки, что, по-видимому, связано с различными текстурно-морфологическими свойствами их предшественников — гидроксидов алюминия.

Разные методики синтеза оксидных структур, приводящие к различиям их морфологии и текстуры в составе исследованных носителей, обуславливают различия в характеристиках кислотных центров двух систем. Как было показано в наших предыдущих исследованиях [7, 8], к кислотным центрам можно отнести центры Бренстеда ($\nu_{\text{OH}} = 3690 \text{ см}^{-1}$) и Льюиса ($Q_{\text{CO}} > 35$ кДж/моль). В данной работе они были охарактеризованы методом температурно-программируемой десорбции NH_3 .

Суммарная концентрация кислотных центров традиционного $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 91,5 мкмоль/г. На кривой спектра ТПД аммиака данного образца наблюдается интенсивный максимум в низкотемпературной области (приблизительно 230°C), а также широкое плечо в области $300\text{—}500^\circ\text{C}$ (рис. 5). Наиболее сильные кислотные центры катализатора имеют энергию десорбции аммиака $170\text{—}180$ кДж/моль, количество которых составляет 25,9 мкмоль/г (табл. 2).

Общее количество кислотных центров для $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$ по данным ТПД- NH_3 составляет 64,7 мкмоль/г, что примерно в 1,4 раза меньше, чем для традиционного $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. табл. 2). При этом на кри-

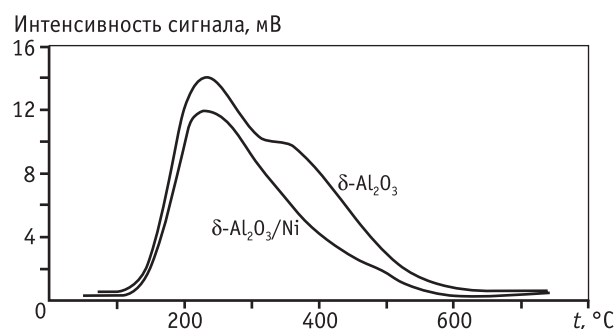


Рис. 5. Кривые термопрограммируемой десорбции NH_3 на образцах алюмооксидных носителей

вой ТПД- NH_3 наблюдается один ярко выраженный максимум в температурной области $200\text{—}300^\circ\text{C}$, что определяет малое количество (12,1 мкмоль/г) сильных центров. Концентрация кислотных центров слабой и средней силы составляет 22,77 и 29,83 мкмоль/г соответственно.

Изучение катализаторов $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$

Нанесение соли палладия на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$ и традиционный $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к формированию частиц палладия, различающихся по диаметру и зарядовому состоянию.

Поверхностную концентрацию активного компонента и электронные характеристики нанесенных частиц палладия в модельных $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$ катализаторах определяли методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул монооксида углерода.

В ИК-спектрах восстановленных катализаторов на традиционном $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при давлении монооксида углерода 1 Торр наблюдаются полосы поглощения при 2078 и 1951 см^{-1} (рис. 6, а, линия 1), что свидетельствует о наличии двух диапазонов распределения частиц по размерам, которые обуславливают различные электронные характеристики поверхностных атомов. Поло-

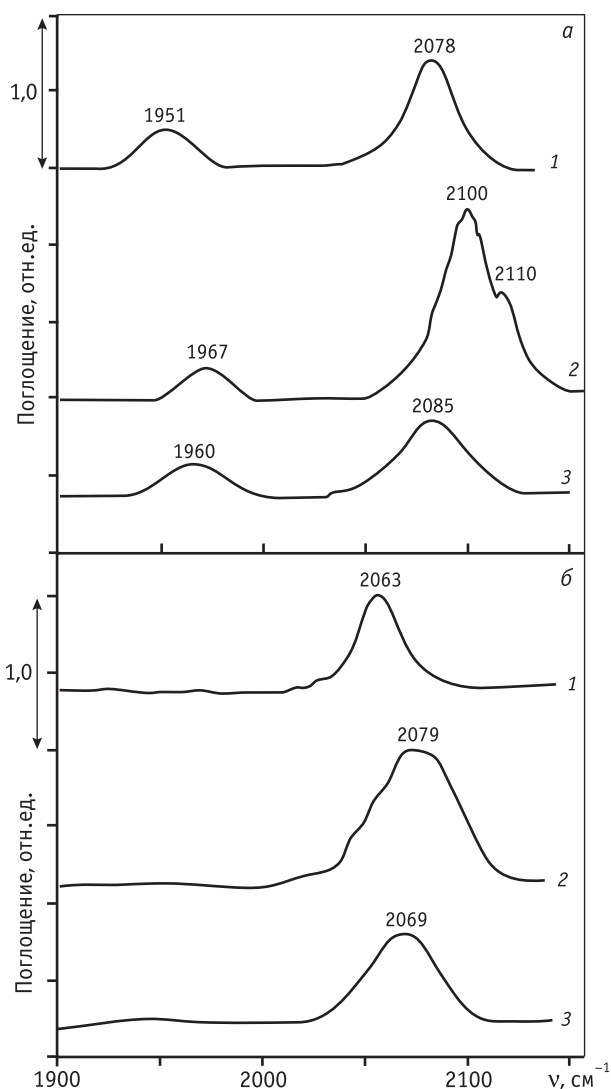


Рис. 6. ИК-спектры монооксида углерода, адсорбированного при комнатной температуре на Pd/δ-Al₂O₃ (а) и Pd/δ-Al₂O₃/Ni-ВПЯМ (б) после различных обработок: 1 – адсорбция, 1 Торр; 2 – адсорбция, 10 Торр; 3 – вакуумирование после адсорбции СО при давлении 10 Торр

сы поглощения в высокочастотном диапазоне относят к валентным колебаниям терминального монооксида углерода с атомами палладия в нулевой степени окисления, расположенными на поверхностных ступеньках, межблочных границах кристаллитов. Полосы поглощения в низкочастотной области принадлежат мостиковым формам адсорбции молекул монооксида углерода на восстановленных атомах палладия хорошо окристаллизованной низкоиндексной грани [111] металла, что свидетельствует о наличии дополнительных более крупных кристаллитов палладия. Эти частицы по сравнению с частицами, для которых характерна адсорбция монооксида углерода с $\nu_{\text{CO}} = 2078 \text{ см}^{-1}$, имеют

поверхностные атомы с высокой электронной плотностью на валентных орбиталях.

Для обеспечения полного покрытия монооксидом углерода поверхностных атомов Pd и последующей оценки их концентрации ИК-спектры восстановленного образца были сняты дополнительно при давлении 10 Торр СО (см. рис. 6, а, линия 2). При этом наблюдался рост интенсивности всех полос поглощения и их незначительное смещение в область более высоких частот при $\nu_{\text{CO}} = 2100$ и 1967 см^{-1} по сравнению с ИК-спектрами СО, адсорбированного при давлении 1 Торр (см. рис. 6, а, линия 1). Такой эффект связан с дополнительной хемосорбцией СО на поверхностных атомах Pd, характеризующихся более низкой электронной плотностью на валентных орбиталях и способных формировать химическую связь с нуклеофильными соединениями только при более высоком давлении. При этом появляется плечо при $\nu_{\text{CO}} = 2110 \text{ см}^{-1}$, обусловленное терминальной хемосорбцией СО на атомах палладия в промежуточной степени окисления Pd^{σ+}, что свидетельствует о многообразии электронных состояний атомов активного компонента и, вероятно, может быть обусловлено широким спектром размеров частиц палладия на δ-Al₂O₃ и дефектностью последнего, которая приводит к разным по силе взаимодействиям кислотных центров с активным компонентом.

В ИК-спектрах адсорбированного СО при 1 и 10 Торр на δ-Al₂O₃/Ni-ВПЯМ (см. рис. 6, б, линии 1 и 2), в отличие от катализаторов на основе δ-Al₂O₃, наблюдается по одной полосе поглощения (при $\nu_{\text{CO}} = 2063$ и 2079 см^{-1} соответственно), связанной с терминальной адсорбцией СО на атомах Pd в нулевой степени окисления, что свидетельствует о более однородном распределении частиц по размерам и по электронным состояниям. При этом для катализатора на основе δ-Al₂O₃/Ni-ВПЯМ положение терминальной п.п. при $\nu_{\text{CO}} = 2063 \text{ см}^{-1}$, т.е. в более низкочастотном диапазоне по сравнению с п.п. для Pd/δ-Al₂O₃ ($\nu_{\text{CO}} = 2078 \text{ см}^{-1}$), обусловлено наличием поверхностных атомов Pd с более низкой электронной плотностью на внешних орбиталях. Это подтверждают результаты ИК-спектров вакуумированных образцов с адсорбированным при 10 Торр СО (см. рис. 6, а и б, линия 3), согласно которым для катализаторов на δ-Al₂O₃ уменьшение интенсивности полос поглощения при $\nu_{\text{CO}} > 2050 \text{ см}^{-1}$ и их сдвиг в низкочастотную область более значительны, чем для δ-Al₂O₃/Ni-ВПЯМ систем и обусловлены менее прочной связью карбонильного комплекса с поверхностными атомами палладия в результате меньшего

Таблица 3

Полосы поглощения, концентрация комплексов CO с атомами палладия и его дисперсность для Pd/ δ -Al₂O₃ и Pd/ δ -Al₂O₃/Ni-ВПЯМ

Образец		Положение полос поглощения и концентрация поверхностных атомов палладия				D, %	d _{ИКС} , нм
Носитель	Прекурсор	Фрагмент	ν_{CO} , см ⁻¹	C _{Pds} , мкмоль/г	ΣC_{Pds} , мкмоль/г		
δ -Al ₂ O ₃	Pd(Acac) ₂	Pd ^{σ+} -CO	2110	0,8	19,4	39,5	2,8
		Pd ⁰ -CO	2100	15,5			
		(Pd ⁰) ₂ -CO	1967	3,1			
δ -Al ₂ O ₃ /Ni-ВПЯМ		Pd ⁰ -CO	2079	12,0	12,0	24,5	4,6

Примечание. C_{Pds} – концентрация поверхностных атомов палладия, рассчитанная по данным ИК-спектроскопии адсорбированного CO; D – дисперсность распределения атомов палладия: $D = (C_{Pds}/C_{Pd}) \cdot 100\%$; d_{ИКС} – средний диаметр металлических частиц, рассчитанный из данных ИК-спектроскопии адсорбированного CO согласно уравнению $d_{ИКС} = (1,12/D) \cdot 100$ нм.

Таблица 4

Данные хемосорбционного титрования катализаторов монооксидом углерода

Образец		ω_{Pd} , мас. %	Объем поглощенного CO, мкмоль/г _{кат}	S _{Pdудr} , м ² /г _{кат}	D, %	C _{Pds} , мкмоль/г	d, нм
Прекурсор	Носитель						
Pd(Acac) ₂	δ -Al ₂ O ₃	0,5	21,3	1,01	45,2	21,3	2,5
	δ -Al ₂ O ₃ /Ni-ВПЯМ	0,5	15,9	0,75	33,9	15,9	3,3

Примечание. $D = C_{Pds}/C_{Pdt}$, где C_{Pdt} – общее число атомов Pd на грамм катализатора, C_{Pds} – число атомов Pd на грамм катализатора на поверхности, равное числу необратимо хемосорбированных молекул CO, т.е. поглощению CO_{irr} на грамм катализатора; $S_{Pdуд} = (C_{Pds}/1,27 \cdot 10^{19})$ м²/г_{кат}, где $1,27 \cdot 10^{19}$ – число поверхностных атомов на квадратный метр поверхности поликристаллического палладия; d – средний диаметр металлических частиц: $d = (1,12/D) \cdot 100$ нм; ω_{Pd} – концентрация палладия в катализаторе, мас. %.

дательного переноса электронной плотности на π^* -разрыхляющую орбиталь молекул CO.

Количественный анализ поверхностных атомов Pd для образцов, синтезированных с использованием двух типов носителей, показал, что для катализаторов на основе традиционного δ -Al₂O₃ концентрация активного компонента на 37,5 % ($C_{Pds} = 19,4$ мкмоль/г) выше, чем для систем, синтезированных нанесением соли Pd ($C_{Pds} = 12,0$ мкмоль/г) на δ -Al₂O₃/Ni-ВПЯМ (табл. 3). Это, вероятно, обусловлено различной дефектностью носителей, определяющей концентрацию кислотных центров, способных адсорбировать комплексы Pd при их нанесении из органического растворителя с последующим более сильным взаимодействием металл – носитель и формированием координационно-ненасыщенных частиц палладия. В традиционном δ -Al₂O₃ по сравнению с δ -Al₂O₃/Ni-ВПЯМ концентрация таких кислотных центров выше.

Количественные закономерности, полученные из данных ИКС молекул CO, согласуются с результатами

хемосорбционного титрования катализаторов монооксидом углерода (табл. 4). Так, для полного насыщения поверхности катализаторов на основе традиционного δ -Al₂O₃, определяемого по неизменности площади пика CO до и после насыщения образца, необходимый объем монооксида углерода составляет 21,3 мкмоль/г, это в 1,3 раза больше, чем для δ -Al₂O₃/Ni-ВПЯМ системы (15,9 мкмоль/г), что обусловлено большей удельной площадью поверхности ($1,01$ м²/г_{кат}) нанесенного металла и соответствует большей поверхностной концентрации (21,3 мкмоль/г) атомов Pd, доступных для реагирующих молекул.

Взаимодействие нанесенного прекурсора Pd с поверхностными кислотными центрами δ -Al₂O₃, обуславливающими высокую дисперсность активного компонента и широкий спектр зарядового состояния, является более сильным по сравнению с таковым для δ -Al₂O₃/Ni-ВПЯМ систем. Это подтверждают результаты температурно-программируемого восстановления в токе водорода (рис. 7).

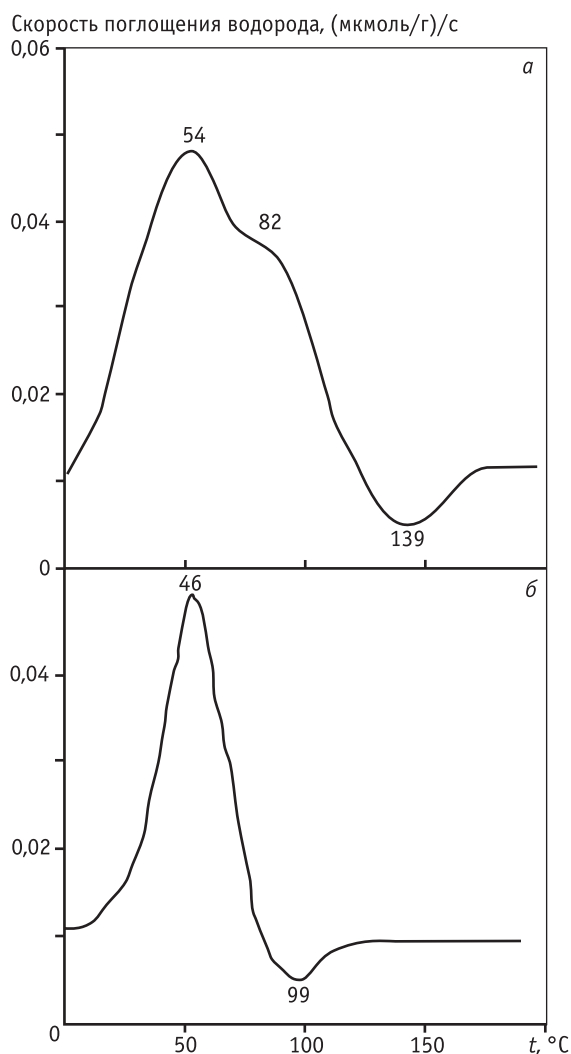


Рис. 7. Кривые температурно-программируемого восстановления водородом Pd/δ-Al₂O₃ (а) и Pd/δ-Al₂O₃/Ni-ВПЯМ (б)

На кривой ТПВ H₂ образцов, синтезированных нанесением комплекса Pd на традиционный δ-Al₂O₃, восстановление металла из соли начинается с 54 °С (см. рис. 7, а). Для катализатора на основе δ-Al₂O₃/Ni-ВПЯМ температура начала восстановления палладия ниже и составляет 46 °С, что обусловлено менее сильным взаи-

модействием соли металла с поверхностными центрами носителя (см. рис. 7, б). Результатом этого является укрупнение частиц Pd и уменьшение поверхностной концентрации активных центров. При этом наличие плеча при 82 °С на кривых температурно-программируемого восстановления образцов с нанесением солей Pd на традиционный δ-Al₂O₃ свидетельствует о значительной неоднородности нанесенных частиц палладия по размерам с формированием их бимодального распределения в отличие от систем на основе δ-Al₂O₃/Ni-ВПЯМ, для которых характерен один максимум. Инверсионные пики с отрицательной интенсивностью, отмечаемые для всех образцов при температуре более 90 °С, обусловлены разложением гидридов Pd с выделением водорода и образованием металлической фазы.

Различное состояние частиц палладия в Pd/δ-Al₂O₃ и Pd/δ-Al₂O₃/Ni-ВПЯМ катализаторах определяет различные адсорбционные свойства двух систем в реакции гидрирования ацетилена в ЭЭФ (табл. 5).

Согласно полученным результатам, конверсия ацетилена при стационарной активности образца на основе δ-Al₂O₃/Ni-ВПЯМ равна 31,9 %, что соответствует $x_{C_2H_2} = 2,66$ ммоль/ч и в 1,4 раза меньше, чем для катализатора, синтезированного с использованием традиционного δ-Al₂O₃ ($K_{C_2H_2} = 44,3$ % и $v_{C_2H_2} = 3,69$ ммоль/ч). При этом селективность превращения ацетилена в этилен для катализатора на основе δ-Al₂O₃/Ni-ВПЯМ значительно выше и составляет 78,3 %, что на 35,7 % больше, чем для катализатора на традиционном δ-Al₂O₃. Усредненный показатель скорости образования этилена, определенный после достижения катализаторами стационарной активности при температуре реакции 30 °С, для Pd/δ-Al₂O₃/Ni-ВПЯМ составляет 2,08 ммоль/ч, а для Pd/δ-Al₂O₃ — 1,57 ммоль/ч. Это обусловлено увеличением скорости образования этана с 0,58 до 2,12 ммоль/ч (для Pd/δ-Al₂O₃/Ni-ВПЯМ и Pd/δ-Al₂O₃ соответственно) в результате протекания побочных реакций гидрирования ацетилена и исходного или/и образующегося этилена в этан.

Таблица 5

Влияние носителя на свойства модельных катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена в ЭЭС

Образец		Зарядовое состояние палладия	$C_{Pd_{sr}}$ мкмоль/г	$\Sigma C_{Pd_{sr}}$ мкмоль/г	D , %	$K_{C_2H_2}$, %	$S_{C_2H_4}$, %	УКА, с ⁻¹
Прекурсор	Носитель							
Pd(Асac) ₂	δ-Al ₂ O ₃	Pd ^{σ+} -CO	0,8	19,4	39,5	44,3	42,6	0,053
		Pd ⁰ -CO	15,5					
		(Pd ⁰) ₂ -CO	3,1					
	δ-Al ₂ O ₃ /Ni-ВПЯМ	Pd ⁰ -CO	12,0	12,0	24,5	31,9	78,3	0,062

По расчету удельные каталитические активности гидрирования ацетилена (УКА) модельных катализаторов на основе традиционного $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$ примерно одинаковы, что свидетельствует об отсутствии влияния «размерного эффекта», связанного с изменением электронного состояния валентных орбиталей, взаимного расположения поверхностных атомов, вклада элементов различных кристаллических граней, поверхностных дефектов, на активность катализатора и определяет зависимость конверсии ацетилена от дисперсности палладия (см. табл. 5). Так, увеличение дисперсности палладия в 1,6 раза при переходе от $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$ системы к катализатору $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ сопровождается пропорциональным ростом конверсии ацетилена. Это согласуется с результатами работ [9, 10], показавшими, что значительное уменьшение УКА, обусловленное «размерным эффектом», происходит при уменьшении диаметра нанесенных частиц Pd до размеров менее 3 нм. В нашем случае диаметр частиц палладия, оцененный по результатам ИКС СО и хемосорбционного титрования СО, составляет 2,8–4,6 нм (см. табл. 3 и 4).

По сравнению с образцами на основе $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$ катализаторы на основе традиционного $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ показывают более низкую селективность превращения ацетилена в этилен (см. табл. 5), что может быть обусловлено наличием в них крупных кристаллитов палладия и частиц металла, характеризующихся наличием поверхностных атомов активного компонента с низкой электронной плотностью на валентных орбиталях. Первые могут инициировать глубокое гидрирование ацетилена в этан через последовательное формирование промежуточного π -связанного ацетилена, винилового и этилиденевого комплексов. Вторые могут инициировать глубокое гидрирование ацетилена в этан через $\sigma\pi$ -связанный ацетилен, который последовательно присоединяет атом водорода и образует винилидене-новый и $\sigma\pi$ -связанный этиленовый комплексы, и могут способствовать адсорбции исходного или реадсорбции образующегося этилена с формированием промежуточного ди- σ -олефинового комплекса и последующим его гидрированием в этан [11].

Заключение

Для оценки возможности применения высокопористого проникаемого ячеистого материала с нанесенным на его поверхность оксидом алюминия — $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$ в качестве носителя для катализатора гидрирования исследованы его текстурные, морфологические и кислотные характеристики; изучено

их влияние на каталитические свойства нанесенных на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$ частиц палладия в реакции гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции.

Показано, что для слоя оксида алюминия δ -модификации, нанесенного на Ni-ВПЯМ, характерна специфическая морфология кристаллитов, заключающаяся в формировании плотной упаковки вторичных агрегатов, образующихся в результате более интенсивного взаимодействия первичных частиц в местах расположения различных поверхностных дефектов. Это обуславливает значительно более узкий диапазон кислотных центров по силе и меньшую кислотность по сравнению с традиционным оксидом алюминия, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Такие свойства носителя определяют, в свою очередь, меньший спектр зарядовых состояний и более высокую электронную плотность на валентных орбиталях нанесенных частиц палладия для катализатора $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$.

Установлено, что формирование узкого диапазона зарядовых состояний нанесенных частиц палладия с поверхностными атомами, характеризующимися высокой электронной плотностью на валентных орбиталях, определяет более высокую селективность катализаторов на основе Ni-ВПЯМ по сравнению с традиционным катализатором на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в превращении ацетилена в этилен.

Литература

1. Kang J.H., Shin E.W., Kim W.J., Park J.D., Moon S.H. // *Catalysis Today*. 2000. Vol. 63. P. 183–188.
2. Jin Y., Datye A.K., Rightor E., Gulotty R., Waterman W., Smith M., Holbrook M., Maj J., Blackson J. // *Journal of Catalysis*. 2001. Vol. 203. P. 292–306.
3. Pradier C.M., Mazina M., Berthier Y., Oudar J. // *Journal of Molecular Catalysis*. 1994. Vol. 89. P. 211–220.
4. Gislason J., Xia W., Sellers H. // *Journal of Physical Chemistry A*. 2002. Vol. 106. P. 767–774.
5. Praserttham P., Phatanasri S., Meksikarin J. // *Catalysis Today*. 2000. Vol. 63. P. 209–213.
6. Kurukchi S., Wines T.H. // *Hydrocarbon Asia* (January/February). 2007. P. 48–56.
7. Ламберов А.А., Халилов И.Ф., Ильясов И.Р., Бикмурзин А.Ш., Герасимова А.В. // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. Т. 14. № 13. С. 24–35.
8. Ламберов А.А., Халилов И.Ф., Ильясов И.Р., Бикмурзин А.Ш., Шатилов В.М., Назмиева И.Ф. // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84. № 8. С. 1320–1328.
9. Nosova L.V., Stenin M.V., Nogin Yu.N., Ryndin Yu.A. // *Applied Surface Science*. 1992. Vol. 55. P. 43–48.
10. Ryndin Yu.A., Nosova L.V., Boronin A.I., Chuvilin A.L. // *Applied Catalysis*. 1988. Vol. 42. P. 131–141.
11. Molnár A., Sárkány A., Varga M. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001. Vol. 173. P. 185–221.