

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

© 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  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  был получен прокаливанием на воздухе при 900 °C (5 ч) экструдатов бемита. Последний был получен взаимодействием растворов  $\text{NaAlO}_2$  и  $\text{HNO}_3$ .

Для получения слоя  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (50 мкм) на поверхности 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 °C в муфельной печи.

Pd/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-ВПЯМ катализаторы были приготовлены методом адсорбционной пропитки соответствующих носителей бензольными растворами ацетилацетоната палладия с последующими сушкой при 100 °C и прокаливанием при 300 °C 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 °C на анализаторе Autosorb iQ (Quantachrome, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) носителей проводили на дифрактометре XRD 7000S (Shimadzu) с использованием длинноволнового излучения CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$ ). 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 °C на фурье-спектрометре Bruker Vertex 70. Образцы предварительно прессовали в таблетки поверхностной плотностью 7–17 мг/см<sup>2</sup>, прокаливали в ИК-кювете 1 ч при 250 °C под вакуумом до остаточного давления ( $10^{-4} - 10^{-5}$ )·133 Па и охлаждали до –110 °C жидким азотом. При определении состояния палладия на поверхности катализатора в качестве молекулы-зонда использовалиmonoоксид углерода.

Последовательную адсорбцию CO при давлениях 1 и далее 10 Торр проводили на тонкой пластине катализатора (оксид алюминия с нанесенным на него однородным слоем палладия) при температуре 25 °C. Катализатор сначала активировали со скоростью нагрева 2 °C/мин до 377 °C 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 CO (Vertex 70) образец вакуумировали при комнатной температуре с повторной регистрацией спектра.

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

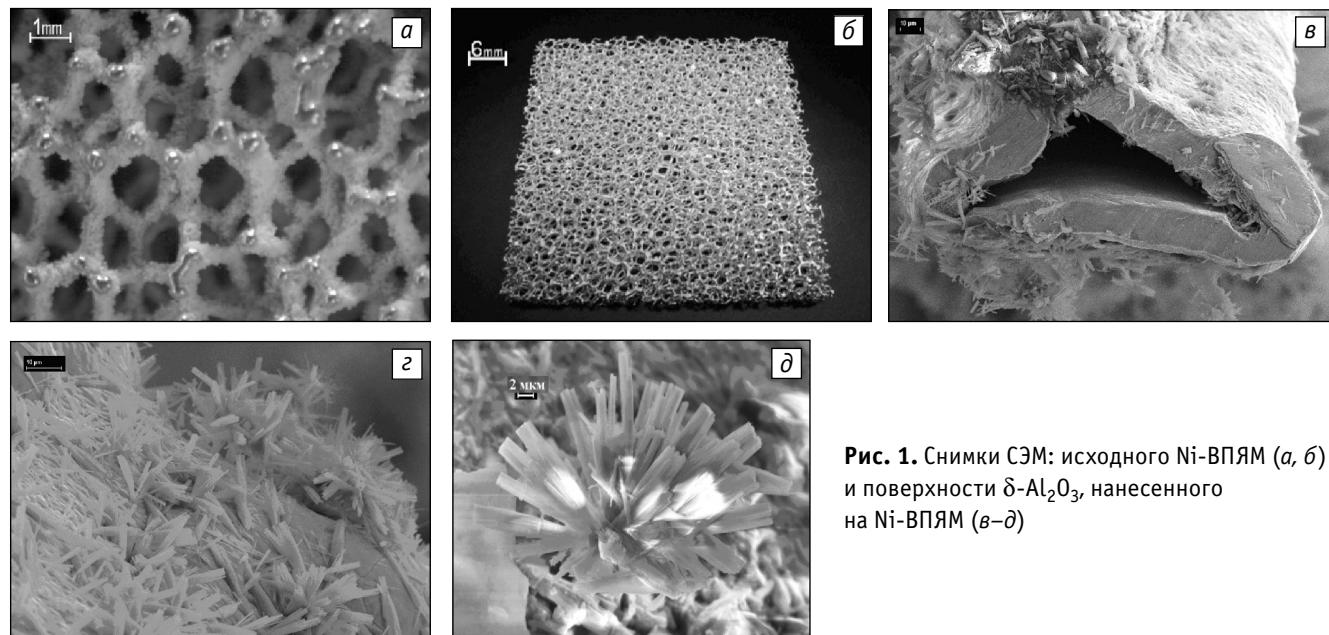
Дисперсность палладия рассчитывали из общего поглощения CO, предполагая стехиометрию CO/Pd = 1.

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 °C в течение 1 ч в атмосфере гелия и охлаждали до комнатной температуры. Затем образец нагревали до 500 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин в потоке восстановительного газа (10 % H<sub>2</sub> в аргоне) со скоростью потока 15 мл/мин.

Поверхностная кислотность носителей была определена методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) 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 °C. После адсорбции выполняли отдувку физически сорбированного аммиака гелием при 100 °C в течение 30 мин. Затем проводили охлаждение образца до комнатной температуры в потоке гелия. ТПД-NH<sub>3</sub> проводили от комнатной температуры до 700 °C со скоростью 10 °C/мин.

### Гидрирование ацетилена

Каталитические испытания образцов проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении, скорости подачи сырья 7000 ч<sup>–1</sup>, мольном соотношении H<sub>2</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 1,5 : 1,0 в этан-этиленовой смеси (ЭЭС), содержащей, об.-%: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> — 1,60, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> — 81,08 и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — 17,32. Масса загрузки катализатора — 1 г (фракция катализатора 0,1–0,2 мм). Загруженный образец предварительно восстанавливали в токе H<sub>2</sub> при 200 °C в течение 4 ч. Анализ продуктов гидрирования на выходе из реактора проводили на газовом хроматографе, оснащенном ПИД (ГХ «Хромос-1000», колонка VP-PLOT: 50 м × 0,53 мм). Активность образцов оценивали по конверсии ацетилена  $K_{C_2H_2} = 100 \% \cdot (C_{C_2H_2(\text{исх})} - C_{C_2H_2(\text{кон})})/C_{C_2H_2(\text{исх})}$ . Селективность по этилену  $S_{C_2H_4} = 100 \% \cdot (C_{C_2H_4(\text{кон})} - C_{C_2H_4(\text{исх})})/(C_{C_2H_2(\text{исх})} - C_{C_2H_2(\text{кон})})$ .  $v_{C_2H_2}$  — 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

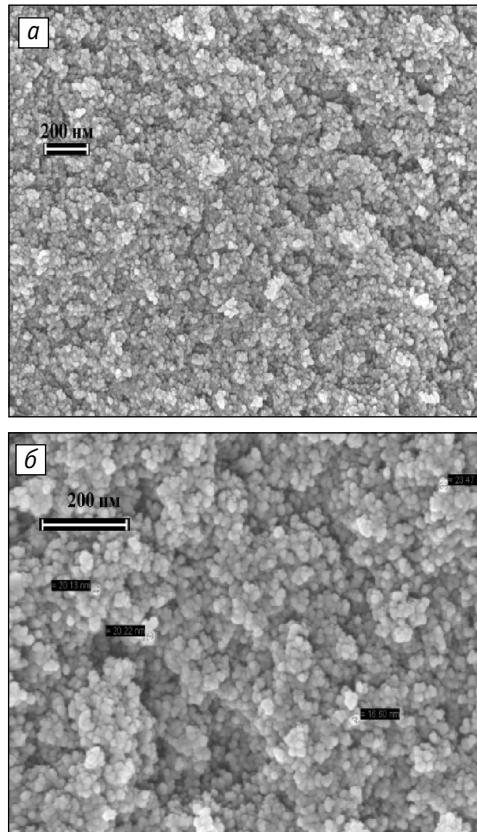
### Охарактеризование носителей $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$

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  $\delta$ -модификации, имеющие типичные рефлексы с соответствующими межплоскостными расстояниями  $d/I = 2,728 \text{ \AA}$  ( $2\theta \approx$

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

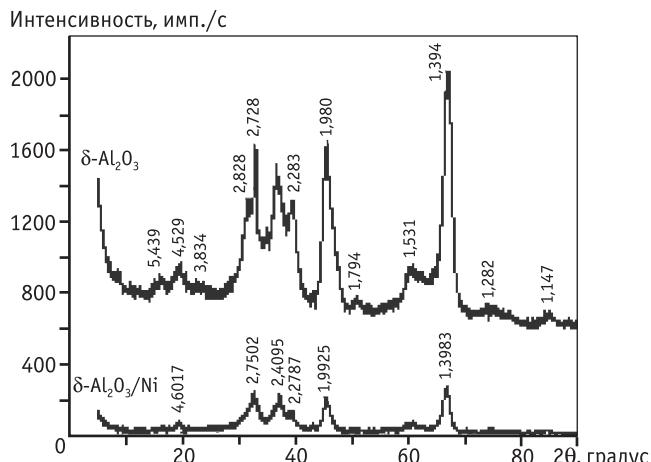


**Рис. 2.** Снимки СЭМ традиционного  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таблица 1

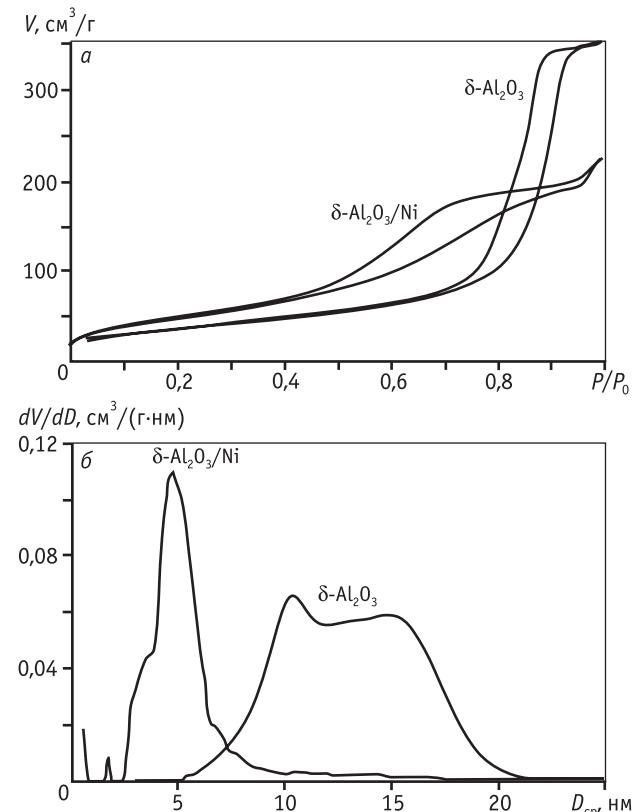
Текстурные характеристики носителей, определенные по низкотемпературной адсорбции азота

Параметр	Размерность	Суммарное значение	Распределение $S_{БЭТ}$ и $V_{пор}$ по диаметру пор, нм			
			<5	5–10	10–15	>15
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$						
$S_{БЭТ}$	$\text{м}^2/\text{г}$	133	92,7	31	1	8,3
	%	100	70	23	0,8	6,2
$V_{пор}$	$\text{см}^3/\text{г}$	0,35	0,179	0,096	0,011	0,064
	%	100	51	27	4	18
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$						
$S_{БЭТ}$	$\text{м}^2/\text{г}$	130	0	26,9	69,5	33,5
	%	100	0	20,7	53,5	25,8
$V_{пор}$	$\text{см}^3/\text{г}$	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] × [400] × [440], соответствующих наиболее интенсивным дифракционным пикам, равны (35±37) Å × (44±45) Å × (50±55) Å.

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 H2-H3 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  $\text{NH}_3$ 

Образец	Общее количество кислотных центров, мкмоль/г	$N_{\text{к.ц.}}$ мкмоль/г (%)		
		Слабые	Средние	Сильные
		$t_d < 200^{\circ}\text{C}$ ( $E_d < 110 \text{ кДж/моль}$ )	$200 \leq t_d < 300^{\circ}\text{C}$ ( $110 \leq E_d < 130 \text{ кДж/моль}$ )	$t_d \geq 300^{\circ}\text{C}$ ( $E_d \geq 130 \text{ кДж/моль}$ )
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	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  $D < 5 \text{ нм}$ , 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 ( $v_{\text{OH}} = 3690 \text{ см}^{-1}$ ) и Льюса ( $Q_{\text{CO}} > 35 \text{ кДж/моль}$ ). В данной работе они были охарактеризованы методом температурно-программируемой десорбции  $\text{NH}_3$ .

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  $230^{\circ}\text{C}$ ), а также широкое плечо в области  $300$ – $500^{\circ}\text{C}$  (рис. 5). Наиболее сильные кислотные центры катализатора имеют энергию десорбции аммиака 170–180 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- $\text{NH}_3$  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-

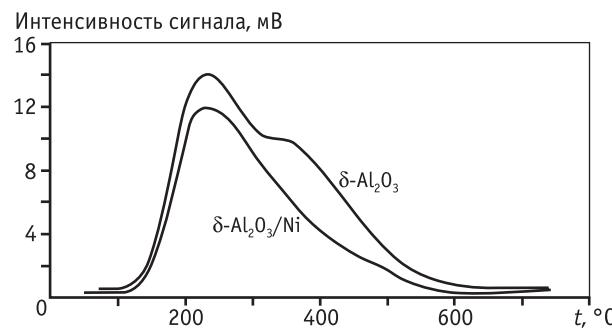


Рис. 5. Кривые термопрограммируемой десорбции  $\text{NH}_3$  на образцах алюмооксидных носителей

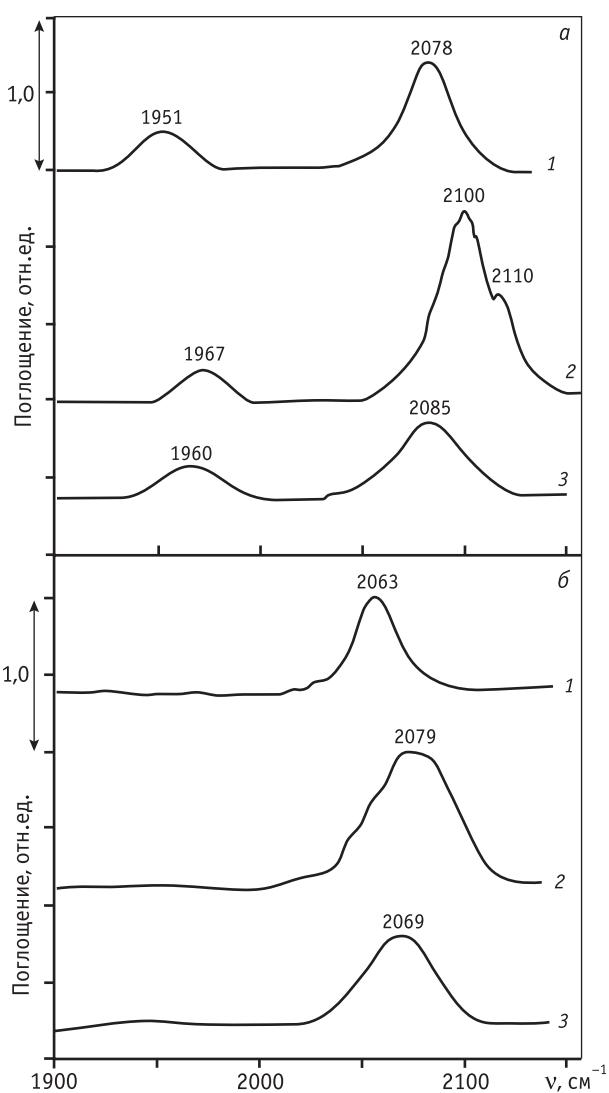
вой ТПД- $\text{NH}_3$  наблюдается один ярко выраженный максимум в температурной области  $200$ – $300^{\circ}\text{C}$ , что определяет малое количество (12,1 мкмоль/г) сильных центров. Концентрация кислотных центров слабой и средней силы составляет 22,77 и 29,83 мкмоль/г соответственно.

### 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 молекулmonoоксида 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  $1951 \text{ см}^{-1}$  (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  $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$  (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 орбиталах.

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 CO (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  $1967 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с ИК-спектрами CO, адсорбированного при давлении 1 Торр (см. рис. 6, а, линия 1). Такой эффект связан с дополнительной хемосорбцией CO на поверхностных атомах Pd, характеризующихся более низкой электронной плотностью на валентных орбиталах 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 CO на атомах палладия в промежуточной степени окисления  $\text{Pd}^{\sigma+}$ , что свидетельствует о многообразии электронных состояний атомов активного компонента и, вероятно, может быть обусловлено широким спектром размеров частиц палладия на  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и дефектностью последнего, которая приводит к разным по силе взаимодействиям кислотных центров с активным компонентом.

В ИК-спектрах адсорбированного CO при 1 и 10 Торр на  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$  (см. рис. 6, б, линии 1 и 2), в отличие от катализаторов на основе  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , наблюдается по одной полосе поглощения (при  $\nu_{\text{CO}} = 2063$  и  $2079 \text{ см}^{-1}$  соответственно), связанной с терминальной адсорбцией CO 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  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$  положение терминальной п.п. при  $\nu_{\text{CO}} = 2063 \text{ см}^{-1}$ , т.е. в более низкочастотном диапазоне по сравнению с п.п. для  $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\nu_{\text{CO}} = 2078 \text{ см}^{-1}$ ), обусловлено наличием поверхностных атомов Pd с более низкой электронной плотностью на внешних орбиталах. Это подтверждают результаты ИК-спектров вакуумированных образцов с адсорбированным при 10 Торр CO (см. рис. 6, а и б, линия 3), согласно которым для катализаторов на  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  уменьшение интенсивности полос поглощения при  $\nu_{\text{CO}} > 2050 \text{ см}^{-1}$  и их сдвиг в низкочастотную область более значительны, чем для  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$  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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-ВПЯМ**

Образец		Положение полос поглощения и концентрация поверхностных атомов палладия				$D, \%$	$d_{\text{ИКС}}, \text{нм}$
Носитель	Прекурсор	Фрагмент	$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$	$C_{\text{Pds}}, \text{мкмоль/г}$	$\sum C_{\text{Pds}}, \text{мкмоль/г}$		
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pd(Acac) <sub>2</sub>	Pd <sup>σ+</sup> -CO	2110	0,8	19,4	39,5	2,8
		Pd <sup>0</sup> -CO	2100	15,5			
		(Pd <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> -CO	1967	3,1			
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$		Pd <sup>0</sup> -CO	2079	12,0	12,0	24,5	4,6

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

Таблица 4

**Данные хемосорбционного титрования катализаторов монооксидом углерода**

Образец		$\omega_{\text{Pd}}, \text{мас. \%}$	Объем поглощенного CO, мкмоль/г <sub>кат</sub>	$S_{\text{Pdуд}}, \text{м}^2/\text{г}_{\text{кат}}$	$D, \%$	$C_{\text{Pds}}, \text{мкмоль/г}$	$d, \text{нм}$
Прекурсор	Носитель						
Pd(Acac) <sub>2</sub>	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,5	21,3	1,01	45,2	21,3	2,5
	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-ВПЯМ}$	0,5	15,9	0,75	33,9	15,9	3,3

**Примечание.**  $D = C_{\text{Pds}}/C_{\text{Pdt}}$ , где  $C_{\text{Pdt}}$  – общее число атомов Pd на грамм катализатора,  $C_{\text{Pds}}$  – число атомов Pd на грамм катализатора на поверхности, равное числу необратимо хемосорбированных молекул CO, т.е. поглощению CO<sub>irr</sub> на грамм катализатора;  $S_{\text{Pdуд}} = (C_{\text{Pds}}/1,27 \cdot 10^{19}) \text{ м}^2/\text{г}_{\text{кат}}$ , где  $1,27 \cdot 10^{19}$  – число поверхностных атомов на квадратный метр поверхности поликристаллического палладия;  $d$  – средний диаметр металлических частиц:  $d = (1,12/D) \cdot 100 \text{ нм}; \omega_{\text{Pd}}$  – концентрация палладия в катализаторе, мас.%.

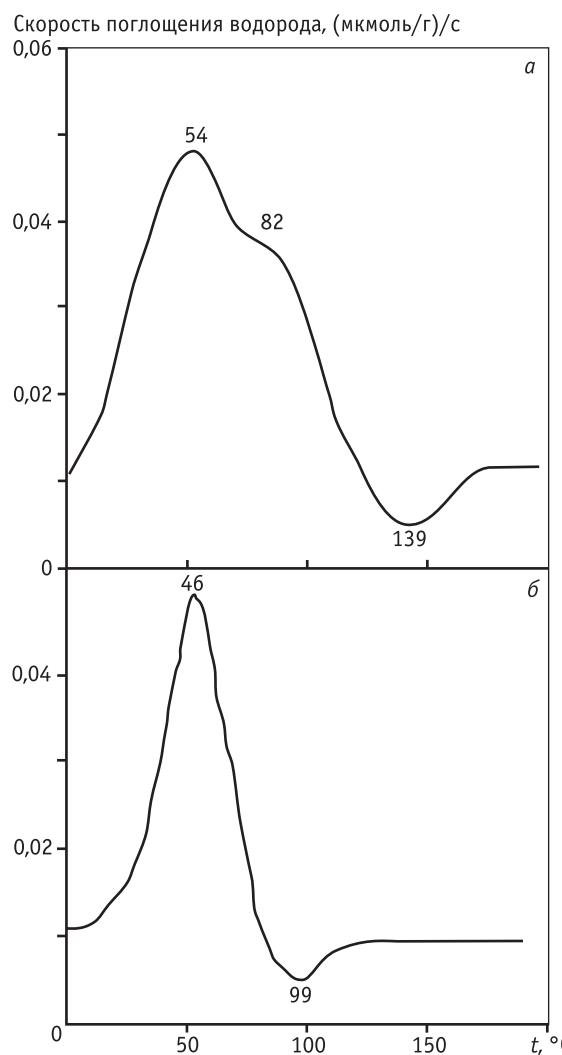
дативного переноса электронной плотности на π\*-разрыхляющую орбиталь молекул CO.

Количественный анализ поверхностных атомов Pd для образцов, синтезированных с использованием двух типов носителей, показал, что для катализаторов на основе традиционного δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрация активного компонента на 37,5 % ( $C_{\text{Pds}} = 19,4 \text{ мкмоль/г}$ ) выше, чем для систем, синтезированных нанесением соли Pd ( $C_{\text{Pds}} = 12,0 \text{ мкмоль/г}$ ) на δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 металла – носитель и формированием координационно-ненасыщенных частиц палладия. В традиционном δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-ВПЯМ системы (15,9 мкмоль/г), что обусловлено большей удельной площадью поверхности (1,01 м<sup>2</sup>/г<sub>кат</sub>) 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обусловливающими высокую дисперсность активного компонента и широкий спектр зарядового состояния, является более сильным по сравнению с таковым для δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-ВПЯМ систем. Это подтверждают результаты температурно-программируемого восстановления в токе водорода (рис. 7).



**Рис. 7.** Кривые температурно-программируемого восстановления водородом Pd/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и Pd/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-ВПЯМ (б)

На кривой ТПВ H<sub>2</sub> образцов, синтезированных нанесением комплекса Pd на традиционный δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, восстановление металла из соли начинается с 54 °C (см. рис. 7, а). Для катализатора на основе δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-ВПЯМ температура начала восстановления палладия ниже и составляет 46 °C, 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 °C на кривых температурно-программируемого восстановления образцов с нанесением солей Pd на традиционный δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> свидетельствует о значительной неоднородности нанесенных частиц палладия по размерам с формированием их бимодального распределения в отличие от систем на основе δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-ВПЯМ, для которых характерен один максимум. Инверсионные пики с отрицательной интенсивностью, отмечаемые для всех образцов при температуре более 90 °C, обусловлены разложением гидридов Pd с выделением водорода и образованием металлической фазы.

Различное состояние частиц палладия в Pd/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-ВПЯМ равна 31,9 %, что соответствует  $x_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2,66 \text{ ммоль/ч}$  и в 1,4 раза меньше, чем для катализатора, синтезированного с использованием традиционного δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $K_{\text{C}_2\text{H}_2} = 44,3 \%$  и  $v_{\text{C}_2\text{H}_2} = 3,69 \text{ ммоль/ч}$ ). При этом селективность превращения ацетилена в этилен для катализатора на основе δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-ВПЯМ значительно выше и составляет 78,3 %, что на 35,7 % больше, чем для катализатора на традиционном δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Усредненный показатель скорости образования этилена, определенный после достижения катализаторами стационарной активности при температуре реакции 30 °C, для Pd/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-ВПЯМ составляет 2,08 ммоль/ч, а для Pd/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1,57 ммоль/ч. Это обусловлено увеличением скорости образования этана с 0,58 до 2,12 ммоль/ч (для Pd/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-ВПЯМ и Pd/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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	$C_{\text{Pds}}, \text{ммоль/г}$	$\sum C_{\text{Pds}}, \text{ммоль/г}$	$D, \%$	$K_{\text{C}_2\text{H}_2}, \%$	$S_{\text{C}_2\text{H}_4}, \%$	УКА, $\text{с}^{-1}$
Прекурсор	Носитель							
Pd(Acac) <sub>2</sub>	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sup>σ+</sup> -CO	0,8	19,4	39,5	44,3	42,6	0,053
		Pd <sup>0</sup> -CO	15,5					
		(Pd <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> -CO	3,1					
	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni-ВПЯМ	Pd <sup>0</sup> -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  $\pi$ -связанного ацетилена, винилового и этилиденового комплексов. Вторые могут инициировать глубокое гидрирование ацетилена в этан через  $\sigma\pi$ -связанный ацетилен, который последовательно присоединяет атом водорода и образует винилиденовый и  $\sigma\pi$ -связанный этиленовый комплексы, и могут способствовать адсорбции исходного или реадсорбции образующегося этилена с формированием промежуточного ди- $\sigma$ -олефинового комплекса и последующим его гидрированием в этан [11].

## Заключение

Для оценки возможности применения высокопористого проницаемого 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  $\delta$ -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. Praserthdam 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.