

На правах рукописи



Глыздова Дарья Владимировна

**БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd-Zn/СИБУНИТ И Pd-Ag/СИБУНИТ
КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ
АЦЕТИЛЕНА В ЭТИЛЕН**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Омск – 2021

Работа выполнена в Центре новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал).

Научный руководитель: **Шляпин Дмитрий Андреевич,**
кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты: **Стахеев Александр Юрьевич,**
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, лаборатория катализа нанесенными металлами и их оксидами № 35, заведующий;

Ламберов Александр Адольфович,
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск.

Защита диссертации состоится 18 февраля 2022 г. в 10 ч на заседании диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=377655>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д. 68, КНИТУ, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.312.03 и по e-mail: gulia_nn@yahoo.com.

Автореферат разослан _____ декабря 2021 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Нугуманова Гульнара Наиловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Этилен является важнейшим сырьём для промышленного производства полиэтилена, поливинилхлорида, этилового спирта, ацетальдегида и других веществ. Традиционно этилен получают пиролизом нефтяного сырья. Экономическая эффективность пиролиза сильно зависит от типа сырья. Кроме того, истощаемость запасов нефти в перспективе сильно ограничит возможность её применения. Поэтому в настоящее время интенсивно развиваются альтернативные пиролизу способы получения этилена, прежде всего из природного газа.

Одним из перспективных путей получения этилена считается селективное жидкофазное гидрирование ацетилена ($C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$), предварительно получаемого окислительным пиролизом метана. Селективное гидрирование ацетилена в газовой фазе аппаратно проще жидкофазного, но осложняется высоким содержанием ацетилена (до 15 об.%) и водорода (до 70 об.%) в пиролизном газе, что приводит к плохо контролируемому протеканию побочных реакций. Также растворитель эффективно отводит тепло, выделяющееся в ходе реакции, и предотвращает возникновение локальных перегревов.

Катализаторами селективного гидрирования ацетилена, как правило, выступают палладийсодержащие системы, закрепленные на поверхности оксидных носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) и модифицированные вторым металлом (Mn, Zn, Ag, Au, Cu, Ga и др.) с целью улучшения селективности и стабильности. Наиболее перспективными модификаторами палладия считаются Zn и Ag, однако литературные сведения о применении Pd-Zn и Pd-Ag систем, нанесённых на углеродные материалы, в реакции гидрирования ацетилена ограничены. Тем не менее, углеродные носители (например, Сибунит) в отличие от оксидных характеризуются высокой механической прочностью и отсутствием на поверхности кислотных центров, на которых могут протекать побочные процессы олигомеризации.

В рамках данной работы рассмотрены закономерности формирования биметаллических катализаторов Pd-Zn и Pd-Ag, нанесённых на мезопористый углеродный материал Сибунит, и особенности их строения, а также оценена эффективность их применения для селективного гидрирования ацетилена в ацетилен-водородной смеси, моделирующей состав продуктов окислительного пиролиза метана.

Цель работы: Изучение взаимодействия между палладием и модифицирующим металлом в биметаллических Pd-Zn и Pd-Ag катализаторах, нанесённых на мезопористый углеродный материал Сибунит, и выявление природы их селективного действия в реакции гидрирования ацетилена в этилен.

Для достижения цели работы решались следующие **задачи**:

1. Изучить влияние условий термообработки катализаторов Pd-Zn(Ag)/Сибунит в среде водорода на состав и структуру активного компонента.

2. Установить состав и структуру активных компонентов катализаторов Pd-Zn(Ag)/Сибунит, формирующихся при различных мольных соотношениях «палладий : модификатор».

3. Изучить влияние последовательности нанесения предшественников палладия и серебра на состав и структуру активного компонента катализаторов Pd-Ag/Сибунит.

4. Установить влияние состава и структуры активного компонента катализаторов Pd-Zn(Ag)/Сибунит на показатели процесса селективного гидрирования ацетилена.

Научная новизна. Для Pd-Zn/Сибунит катализаторов, нанесённых на углеродный мезопористый материал Сибунит, установлен температурный интервал формирования биметаллических частиц PdZn тетрагональной структуры из нитратных солей палладия и цинка в среде водорода. Показано, что взаимодействие между палладием и цинком начинается при $T > 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при $400 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуются частицы PdZn.

Впервые установлен оптимальный состав Pd-Zn/Сибунит катализаторов селективного гидрирования ацетилена. Найдено, что мольное соотношение «палладий : цинк» $1:0.5 - 1:1$ (при восстановлении образцов в водороде при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) обеспечивает преимущественное формирование PdZn частиц со средним диаметром $4 - 5\text{ нм}$, которые проявляют высокую селективность в процессе гидрирования ацетилена в ацетилен-водородной смеси, моделирующей состав продуктов окислительного пиролиза метана.

Установлено, что совместное нанесение эквимольных количеств нитратных солей палладия и серебра на углеродный материал Сибунит с последующей обработкой в водороде при $T \geq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к формированию дисперсных частиц твёрдого раствора $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$.

Впервые выявлено, что наибольшая селективность образования этилена в процессе гидрирования газовой смеси, обогащённой ацетиленом и водородом, достигается на Pd-Ag/Сибунит катализаторах, содержащих наночастицы $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$ со средним размером $\sim 3 - 6\text{ нм}$, для которых x принимает значение в интервале $0.4 < x < 0.6$, а межатомное расстояние между соседними атомами палладия составляет от 2.80 до 2.85 \AA .

Теоретическая и практическая значимость работы. Определены состав и условия синтеза катализаторов Pd-Zn/Сибунит и Pd-Ag/Сибунит для эффективного гидрирования ацетилена в этилен в ацетилен-водородной смеси, моделирующей состав продуктов окислительного пиролиза метана, при умеренных температурах. Полученные данные могут применяться для создания новых эффективных катализаторов селективного гидрирования ацетилена в этилен в газовой фазе и в среде растворителя. Способ получения катализатора Pd-Zn/Сибунит защищен патентом Российской Федерации.

Методология и методы исследования. Состав и структура катализаторов исследованы методами температурно-программируемого восстановления (ТПВ-Н₂), рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), энергодисперсионного анализа (ЭДА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Величина удельной поверхности катализаторов оценена методом низкотемпературной адсорбции азота. Для анализа состава продуктов реакции гидрирования ацетилена использован метод газовой хроматографии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния условий термообработки и соотношения Pd : Zn на характер взаимодействия компонентов Pd-Zn/Сибунит катализатора.
2. Связь состава, структуры и электронного состояния активного компонента катализаторов Pd-Zn/Сибунит и их каталитических свойств.
3. Закономерности влияния температуры обработки в водороде, соотношения Pd : Ag и последовательности введения предшественников на характер взаимодействия компонентов Pd-Ag/Сибунит катализатора.
4. Связь состава, структуры и электронного состояния активного компонента катализаторов Pd-Ag/Сибунит и их каталитических свойств.

Область исследований и полученные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, пп. 3 и 5.

Степень достоверности. Достоверность результатов обеспечивается применением современного оборудования и воспроизводимостью экспериментальных данных. Данные, получаемые с применением разных методов исследования, согласуются между собой. Результаты работы успешно проходили экспертизу в рецензируемых научных изданиях и обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих всероссийских и международных научных конференциях: V Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (15 - 20 мая 2016, Омск); 7-ая Международная научно-техническая конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (24 - 28 апреля 2017, Омск); Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (21 - 24 ноября 2017, Москва); XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (12 - 15 марта 2018, Москва); The 5th International Scientific School-Conference for Young Scientists «Catalysis: from Science to Industry» (25 - 29 сентября 2018, Томск); XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (8 - 12 апреля 2019, Москва); 14th European Congress on Catalysis (18 - 23 августа 2019, Ахен,

Германия); XI International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (7 - 11 октября 2019, Сочи); VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (18 - 20 мая 2020, Омск), 6 International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (16 - 19 мая 2021, Новосибирск), IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (20 - 25 сентября 2021, Казань).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных для размещения материалов диссертаций, 1 патент РФ и 11 тезисов докладов, представленных на всероссийских и международных научных конференциях.

Работа выполнена в отделе материаловедения и физико-химических методов исследования Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал).

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов, списка условных обозначений и сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 188 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка и 24 таблицы. Список литературы включает 267 наименований.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке и реализации цели и задач исследования, формулировке гипотез, приготовлении образцов катализаторов, проведении каталитических испытаний образцов, обработке результатов хроматографического анализа и спектральных данных, обсуждении результатов, представлении их на научных конференциях и написании научных статей.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность за помощь в получении и интерпретации результатов сотрудникам Центра новых химических технологий ИК СО РАН к.х.н. Шляпину Д.А., к.х.н. Афонасенко Т.Н., к.х.н. Леонтьевой Н.Н., к.х.н. Тренихину М.В., Гуляевой Т.И., Муромцеву И.В., к.х.н. Темереву В.Л., к.х.н. Бабенко А.В., к.х.н. Измайлову Р.Р., Савельевой Г.Г., д.х.н. Лавреневу А.В., сотрудникам Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН к.х.н. Просвирину И.П., к.х.н. Бухтиярову А.В., к.х.н. Кремневой А.М., к.ф.-м.н. Сараеву А.А., к.ф.-м.н. Каичеву В.В., д.х.н. Ведягину А.А. Также автор благодарит к.х.н. Храмова Е.В. (НИЦ «Курчатовский институт»), к.х.н. Смирнову Н.С. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН) и д.х.н. Цырульникову П.Г. Отдельную благодарность автор выражает компании Haldor Topsøe A/S за поддержку работы в рамках стипендиальной программы для аспирантов, осуществляющих исследования в области гетерогенного катализа.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, определены цель и задачи исследования, выделены научная новизна и практическая значимость результатов.

Глава 1 Литературный обзор. Приведено обобщение литературных сведений о закономерностях процесса гидрирования ацетилена в этилен. Представлены данные о механизме реакции, катализаторах и вариантах их модифицирования. Показано, что нанесённые Pd-Zn и Pd-Ag системы выступают перспективными катализаторами селективного гидрирования ацетилена за счёт формирования биметаллических фаз.

Глава 2 Экспериментальная часть. Описаны методики синтеза и исследования катализаторов Pd-Zn/Сибунит, Pd-Ag/Сибунит и Pd/Сибунит (образец сравнения). Образцы готовили методом пропитки носителя Сибунита ($S_{уд} \sim 336 \text{ м}^2/\text{г}$, фракция 0.07 – 0.09 мм) по влагоёмкости из водных растворов азотнокислых солей с последующими стадиями сушки (120°C) и восстановления в H_2 при варьировании температуры от 200 до 500°C . Для Pd-Zn/Сибунит также варьировали продолжительность обработки в H_2 от 1 до 20 ч. Для Pd-Ag-катализаторов наряду с пропиткой из раствора, содержащего как $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, так и AgNO_3 («Pd+Ag/Сибунит»), также были синтезированы образцы с последовательным нанесением предшественников с промежуточными стадиями сушки и обработки в H_2 при 500°C (« ^1Pd - ^2Ag /Сибунит» и « ^2Pd - ^1Ag /Сибунит»). Содержание Pd во всех катализаторах составляло 0.5 мас.%. Мольное соотношение Pd : Zn(Ag) варьировали от 1:0.25 до 1:4. Состояние активного компонента в катализаторах исследовали инструментальными методами (ТПВ, РФА, XAS, РФЭС, ПЭМ и др.), в том числе на модельных образцах.

Каталитические свойства образцов оценивали в реакции гидрирования ацетилена в газовой смеси, состоящей из C_2H_2 (4 об.%) и H_2 (96 об.%). Эксперимент проводили в проточном режиме при атмосферном давлении в стеклянном реакторе ($d = 1.0 \text{ см}$) при $25 - 95^\circ\text{C}$. Навеску катализатора (5.0 – 10.0 мг) смешивали с инертным разбавителем (SiO_2) для формирования слоя объемом 1 см^3 . Скорость подачи реакционной смеси составляла 100 мл/мин. Состав смеси продуктов реакции определяли методом газовой хроматографии. Образцы, которые проявили наибольшую селективность в условиях газофазного гидрирования, дополнительно тестировали в процессе жидкофазного гидрирования ацетилена в среде растворителя N-метил-2-пирролидона (NMP). Эксперименты проводили в тех же условиях во встряхиваемом (частота качаний реактора $7 - 8 \text{ с}^{-1}$) безградиентном проточном реакторе. Масса катализатора составляла 20.0 – 50.0 мг, а объём NMP - 8.0 мл. Нанесённые на Сибунит модификаторы не проявляют активность в целевой реакции.

Глава 3 Катализаторы Pd-Zn/Сибунит

3.1 Изучение формирования активного компонента в системе Pd-Zn / Сибунит в условиях восстановительной термообработки и её каталитические свойства. Формирование активного компонента Pd-Zn/Сибунит катализаторов исследовали для образцов с мольным соотношением Pd : Zn = 1:1.

Анализ образцов методом ТПВ-Н₂ осложняется из-за интенсивного восстановления поверхностных О-содержащих групп носителя при $T > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вместе с тем, на профиле ТПВ-Н₂ Pd-Zn/Сибунит при $T > 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ появляется широкий сигнал поглощения водорода, который может быть связан с началом совместного восстановления палладия и цинка.

Для более детального анализа образцы, обработанные в Н₂ при $T = 200 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\tau_{\text{восст}} = 5\text{ ч}$), исследовали методом спектроскопии рентгеновского поглощения. Для Pd/Сибунит проводили приближенную оценку соотношения фаз путём линейной комбинации PdK XANES спектров спектрами стандартов (фольги Pd и PdO). Было найдено, что катализатор Pd/Сибунит, восстановленный при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, преимущественно содержит PdO ($\sim 70\%$). С увеличением $T_{\text{восст}}$ до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ доля PdO снижается до $\sim 46\%$, а при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ - до $\sim 24\%$ за счёт восстановления палладия. При $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ палладий существует в виде Pd⁰. Для Pd-Zn/Сибунит катализаторов, полученных при 400 и $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, значительная часть Pd и Zn переходит в восстановленное состояние, но отличное от монометаллического.

Согласно данным спектроскопии EXAFS (рис. 1, табл. 1) Pd-Zn-катализаторы содержат окисленные частицы палладия и цинка, доля которых уменьшается с увеличением $T_{\text{восст}}$, а также наночастицы Pd_{мет} и PdZn с тетрагональной структурой (для $T_{\text{восст}} \geq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Пути рассеяния Pd-Zn и Pd-Pd K-края Pd, относящиеся к фазе PdZn, в образце с $T_{\text{восст}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, характеризуются высоким фактором Дебая-Уоллера (σ^2), что свидетельствует о структурном разупорядочении фазы и обусловлено высокой дисперсностью частиц. С увеличением $T_{\text{восст}}$ величина σ^2 понижается за счёт упорядочивания структуры PdZn. При этом увеличивается полнота взаимодействия Pd и Zn, на что указывает рост координационных чисел (КЧ) связей Pd-Zn и Zn-Pd. Структура частиц PdZn характеризуется увеличением межатомного расстояния (R) между соседними атомами Pd от $2.66 - 2.68\text{ \AA}$ (в Pd_{мет}) до $2.79 - 2.84\text{ \AA}$, что связано с «разбавлением» палладия атомами цинка.

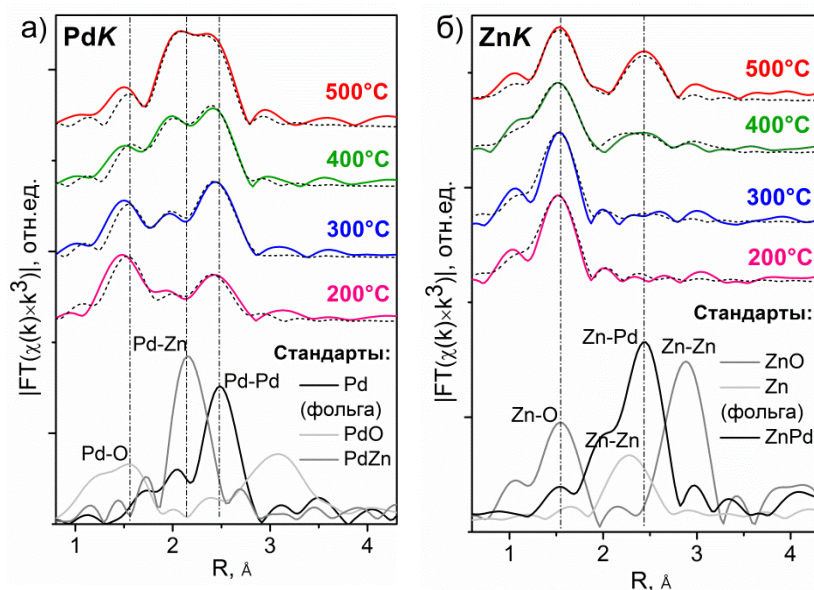


Рисунок 1 - Кривые радиального распределения атомов (РРА) 0.5%Pd-Zn(1:1)/Сибунит катализаторов, приготовленных при варьировании температур восстановления в Н₂: а) PdK; б) ZnK. Пунктиром показаны модельные кривые

Таблица 1 – Результаты моделирования EXAFS K-края палладия 0.5%Pd-Zn(1:1)/Сибунит

$T_{\text{восст}}, ^\circ\text{C}$	Фаза	Путь	КЧ	$\sigma^2, \text{\AA}^2$	$R, \text{\AA}$	$R_f, \%$
200	PdO	Pd-O	2.0	0.0017	1.97	2.1
	PdO	Pd-O	4.6	0.0039	2.12	
	Pd _{мет}	Pd-Pd	1.9	0.0087	2.68	
300	PdO	Pd-O	1.0	0.0015	2.02	2.8
		Pd-Pd	0.4		3.06	
	Pd _{мет}	Pd-Pd	3.7	0.0083	2.66	
	PdZn	Pd-Zn	1.8	0.0123	2.58	
		Pd-Pd	0.9		2.84	
400	PdO	Pd-O	0.5	0.0015	2.05	1.8
	Pd _{мет}	Pd-Pd	4.5	0.0117	2.67	
	PdZn	Pd-Zn	1.8	0.0059	2.54	
		Pd-Pd	0.9		2.79	
500	PdO	Pd-O	0.5	0.0030	2.05	1.5
	Pd _{мет}	Pd-Pd	2.7	0.0075	2.67	
	PdZn	Pd-Zn	2.3	0.0064	2.55	
		Pd-Pd	1.1		2.81	

Поверхность модельных 3.5%Pd-Zn(1:1)/Сибунит систем исследовали методом РФЭС в *pseudo in situ* режиме. Анализ проводили после обработки образцов в H_2 , исключая их контакт с воздухом. При $T \leq 300 ^\circ\text{C}$ спектры Pd3d и Zn2p соответствуют композиции состояний $\text{Pd}^{2+} / \text{Pd}^0$ и $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0$ (табл. 2). При нагревании до $400 ^\circ\text{C}$ положение пика Pd3d_{5/2} смещается до 336.0 эВ, что на 0.5 эВ превышает величину, характерную для Pd_{мет} (335.5 эВ), и указывает на формирование частиц PdZn.

Таблица 2 - Значения энергии связи и соотношение атомных концентраций элементов, находящихся на поверхности модельных 3.5%Pd-Zn(1:1)/Сибунит катализаторов, по данным РФЭС

$T_{\text{восст}}, ^\circ\text{C}$	Pd 3d _{5/2} , эВ	Zn 2p _{3/2} , эВ	Pd / Zn	Zn / C	Pd / C	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0$
200	336.2 (PdO+Pd ⁰)	1021.8 (Zn ⁰), 1022.9 (ZnO)	0.73	0.0067	0.0050	0.84
300	336.2 (PdO+Pd ⁰)	1021.8 (Zn ⁰), 1022.8 (ZnO)	0.81	0.0057	0.0047	0.2
400	336.0 (PdZn)	1021.6 (PdZn)	1.84	0.0018	0.0033	0
500	335.7 (PdZn+Pd ⁰)	1021.3 (PdZn)	2.80	0.0009	0.0025	0

Нагрев до $500 ^\circ\text{C}$ приводит к дальнейшему сдвигу пика Pd3d_{5/2} до 335.7 эВ, что может свидетельствовать об обеднении поверхности PdZn частиц цинком. Анализ образцов методом АЭС-ИСП позволил исключить возможность сублимации Zn в ходе термообработки, на основании чего было сделано предположение, что Zn частично мигрирует с поверхности в объем частиц. С учётом данных EXAFS,

указывающих на увеличение количества частиц PdZn с ростом температуры восстановления, можно предположить, что Zn перемещается в подповерхностный слой. Не исключено, что при выносе образцов на воздух возможна обратная миграция к поверхности, обусловленная более высокой свободной поверхностной энергией Zn (2.043 Дж/м^2) по сравнению с Pd (0.936 Дж/м^2).

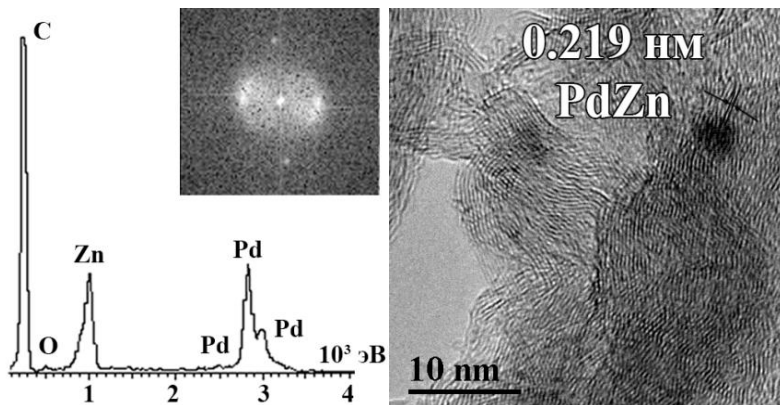


Рисунок 2 - Данные ПЭМ и спектр ЭДА 0.5%Pd-Zn(1:1)/Сибунит ($T_{\text{восст}} = 500^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{восст}} = 5 \text{ ч}$)

По данным ПЭМ Pd- и Pd-Zn-катализаторы содержат наночастицы глобулярной формы, которые равномерно распределяются по поверхности носителя. При нагреве Pd-Zn/Сибунит в H_2 до 400°C происходит формирование аморфизованных наночастиц со средним диаметром ($d_{\text{ср}}$) 1.6 нм. При 500°C (рис. 2)

обнаруживаются более крупные частицы ($d_{\text{ср}} = 4.0 \text{ нм}$) с межплоскостными расстояниями (d) 0.225 и 0.219 нм, характерными для Pd_{мет} (PDF №00-046-1043) и PdZn(011) (PDF № 06-0620), соответственно, что согласуется с данными EXAFS. В случае Pd/Сибунит подъём $T_{\text{восст}}$ от 400 до 500°C сопровождается увеличением $d_{\text{ср}}$ от 3.6 до 7.8 нм.

Таким образом, взаимодействие между Pd и Zn начинается уже при $T > 220^\circ\text{C}$. При $T_{\text{восст}} < 300^\circ\text{C}$ поверхность частиц обогащается ZnO. В интервале 400 - 500°C цинк восстанавливается и образует с палладием фазу PdZn с тетрагональной структурой. С увеличением T до 500°C доля этой фазы увеличивается, но повышается вероятность миграции части Zn с поверхности в объем частиц и активируются процессы спекания.

Каталитические испытания образцов в реакции газофазного гидрирования ацетилена показали, что в интервале от 25 до 45°C процесс протекает в кинетической области, наблюдаемая энергия активации (E_a) превращения ацетилена в этилен составляет 53 и 41 кДж/моль для Pd- и Pd-Zn-образцов, соответственно. Результаты, полученные при 35°C показаны в таблице 3. Увеличение $T_{\text{восст}}$ Pd- и Pd-Zn-катализаторов от 300 до 400°C приводит к росту конверсии ацетилена ($X_{\text{C}_2\text{H}_2}$) и активности (A), что может быть связано с увеличением количества Pd⁰. Обработка при 500°C способствует снижению A вследствие сокращения общего числа активных центров из-за спекания частиц (для Pd/Сибунит) и/или действия менее активных биметаллических центров в случае Pd-Zn/Сибунит. Селективность образования этилена ($S_{\text{C}_2\text{H}_4}$) на Pd/Сибунит растет с увеличением $T_{\text{восст}}$. Вероятно, низкая $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ образцов, восстановленных при более низких T , связана с высокой дисперсностью

частиц Pd, для которых типично увеличение доли координационно-ненасыщенных атомов, и изменение пропорции граней (100) и (111) в пользу (111), для которых повышается вероятность адсорбции C_2H_4 и его гидрирования в этан. Также рост $S_{C_2H_4}$ может обуславливаться частичным растворением углерода носителя в палладии. Все Pd-Zn-катализаторы проявляют более высокую селективность по сравнению с Pd/Сибунит, что обусловлено действием частиц PdZn, с поверхности которых облегчается десорбция C_2H_4 . Селективность увеличивается с ростом $T_{восст}$ за счёт увеличения количества биметаллической фазы (согласно EXAFS). Более низкая $S_{C_2H_4}$ Pd-Zn-образцов, восстановленных при $T \leq 400$ °С, может быть связана с высокой дисперсностью и разупорядоченностью частиц PdZn и Pd_{мет}.

Таблица 3 – Свойства 0.5%Pd/Сибунит и 0.5%Pd-Zn(1:1)/Сибунит в реакции газофазного гидрирования ацетилена при 35 °С ($m_{кат} = 5.0$ мг)

Катализатор	Pd/Сибунит			Pd-Zn/Сибунит		
$T_{восст}$, °С	300	400	500	300	400	500
$X_{C_2H_2}$, %	26	63	35	17	25	16
$S_{C_2H_4}$, %	48	54	64	54	61	71
$S_{C_2H_6}$, %	37	28	16	35	25	14
S_{C_4+} , %	15	18	20	11	14	15
$A, мЛ_{C_2H_2}/Г_{Pd} \times c$	702	1849	1049	525	685	492

3.2 Изучение влияния состава Pd-Zn/Сибунит на структурные, электронные и каталитические свойства. Для исследования влияния содержания Zn на свойства Pd-Zn/Сибунит была синтезирована серия образцов с различным мольным соотношением Pd : Zn от 1:0.25 до 1:4 ($T_{восст} = 500$ °С, $\tau_{восст} = 5$ ч). Фазовый состав катализаторов исследовали методом РФА на модельных системах (табл. 4).

Таблица 4 - Результаты РФА модельных 7%Pd/Сибунит и 7%Pd-Zn/Сибунит катализаторов

Pd:Zn	Фаза	Кристаллическая решётка	Параметры решётки, Å		ОКР, нм
			Экспериментальные	Из базы данных	
Pd/Сибунит					
-	Pd	ГЦК	a=3.886 ± 0.002	a=3.8902*	6.6
Pd-Zn/Сибунит					
1:0.25	Pd _x Zn _y	ГЦК	a=3.844 ± 0.001	-	4.6
1:1	PdZn	Тетрагональная	a=b=4.138 ± 0.005 c=3.291 ± 0.005	a=b=4.100 c=3.346**	4.7
1:4	PdZn	Тетрагональная	a=4.105 ± 0.001 c=3.326 ± 0.001		10.7
	ZnO	Гексагональная	a=3.253 ± 0.001 c=5.212 ± 0.001	a=b=3.2495 c=5.2069***	25.6

*[PDF 00-046-1043]; **[PDF 03-065-9523]; ***[PDF 01-089-1397]

Фаза $\text{Pd}_{\text{мет}}$ с гранецентрированной кубической (ГЦК) решёткой найдена только в Pd/Сибунит. При введении Zn в соотношении Pd : Zn = 1:0.25 происходит сжатие ГЦК решётки, вызванное замещением части атомов Pd ($r_{\text{Pd}} = 1.40 \text{ \AA}$) на меньшие по размеру атомы Zn ($r_{\text{Zn}} = 1.35 \text{ \AA}$) с образованием Pd_xZn_y твёрдого раствора замещения на базе ГЦК палладия. С увеличением содержания Zn до Pd : Zn = 1:1 ГЦК решётка твёрдого раствора трансформируется в тетрагональную структуру интерметаллида PdZn. Образец Pd-Zn(1:4)/Сибунит также содержит фазу PdZn, а избыток цинка окисляется на воздухе и образует крупные кристаллиты гексагональной фазы ZnO с размером области когерентного рассеяния (ОКР) $\sim 25 \text{ нм}$. Данные EXAFS, полученные для образцов, содержащих 0.5 мас.% Pd, подтверждают результаты РФА модельных систем. Вместе с тем, во всех катализаторах обнаруживаются частицы $\text{Pd}_{\text{мет}}$, которые, по-видимому, присутствуют в аморфном состоянии.

По данным ПЭМ средний диаметр частиц в Pd-Zn/Сибунит уменьшается с увеличением содержания Zn и составляет 5.8, 4.8 и 2.0 нм в Pd-Zn(1:0.25), Pd-Zn(1:1) и Pd-Zn(1:4) образцах, соответственно. По-видимому, более высокая дисперсность Pd-Zn-катализаторов обусловлена меньшей способностью частиц PdZn (по сравнению с $\text{Pd}_{\text{мет}}$) к миграции по поверхности носителя, способствующей укрупнению. Для наиболее дисперсного катализатора Pd-Zn(1:4)/Сибунит закономерно возрастает разупорядоченность путей рассеяния Pd-Zn ($\sigma^2 = 0.0184 \text{ \AA}^2$).

Результаты каталитических испытаний образцов в реакции гидрирования ацетилена в газовой фазе показаны на рисунке 3.

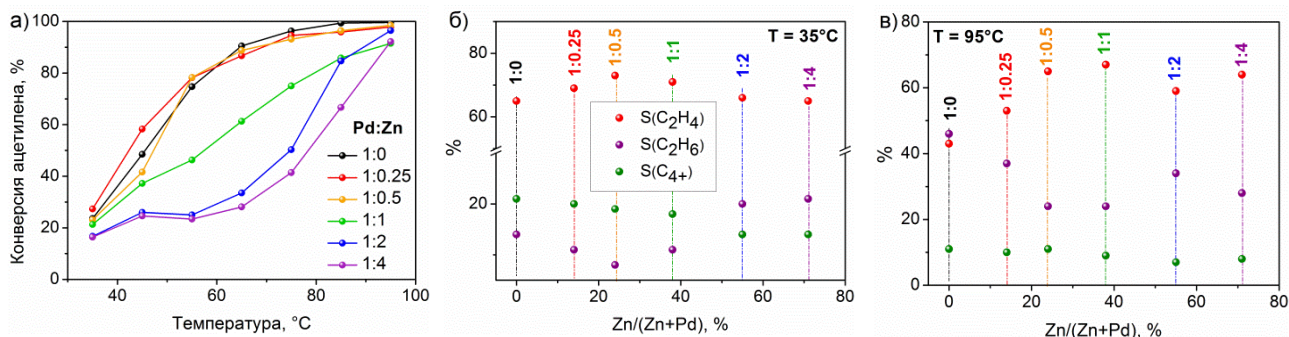


Рисунок 3 - Свойства 0.5%Pd/Сибунит и 0.5%Pd-Zn/Сибунит образцов в реакции газофазного гидрирования ацетилена ($m_{\text{кат}} = 5.0 \text{ мг}$). Zn/(Zn+Pd) - доля цинка от общего количества нанесённых металлов

Увеличение мольного соотношения Pd : Zn выше 0.5 сопровождается снижением $X_{\text{C}_2\text{H}_2}$, что выражается в сдвиге кривой превращения: положение точки на кривой, соответствующей $X_{\text{C}_2\text{H}_2} = 50 \%$, смещается от 46 для Pd/Сибунит до 58 °C для Pd-Zn(1:1)/Сибунит и до 75 - 78 °C для образцов, содержащих избыток Zn. При этом, зависимость $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ от содержания Zn имеет форму кривой, проходящей через максимум при Pd : Zn = 1:0.5 – 1:1. Увеличение Pd : Zn до 1:0.5 – 1:1 сопровождается ростом $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ относительно Pd/Сибунит: от 65 до 71 - 73 % при T = 35 °C ($X_{\text{C}_2\text{H}_2} < 33 \%$) и от 43 до 67 % при T = 95 °C ($X_{\text{C}_2\text{H}_2} > 90 \%$) за счёт подавления реакции образования этана. Дальнейшее увеличение Pd : Zn до 1:2 – 1:4 приводит к

интенсификации реакции полного гидрирования, что обуславливает снижение селективности до 65 % при $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 59 - 64 % при $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Учитывая результаты исследования образцов инструментальными методами, можно полагать, что снижение активности и рост селективности Pd-Zn/Сибунит с увеличением Pd : Zn от 1:0 до 1:1 вызваны формированием частиц PdZn со средним диаметром 4 – 5 нм. Более низкая селективность образцов, содержащих избыток цинка, может обуславливаться высокой степенью разупорядоченности и малым размером ($d_{\text{ср}} = 2.0\text{ нм}$) частиц PdZn и Pd_{мет.}

3.3 Каталитические свойства в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена. Катализатор 0.5%Pd-Zn(1:1)/Сибунит ($T_{\text{восст}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{восст}} = 5\text{ ч}$) был дополнительно испытан в процессе жидкофазного гидрирования ацетилена в среде растворителя NMP, который обладает высокой абсорбционной ёмкостью по ацетилену и в меньшей степени растворяет этилен и другие углеводороды.

Биметаллический образец проявил большую активность по сравнению с Pd/Сибунит: температура достижения 50 %-ной конверсии составила $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ для Pd-Zn/Сибунит и $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ для Pd/Сибунит (рис. 4). Можно предположить, что углеводородные отложения, формирующиеся в процессе реакции на поверхности Pd-Zn-катализатора, эффективно удаляются в среде NMP, что обуславливает рост активности. Селективность по этилену Pd-Zn-образца до $X_{\text{C}_2\text{H}_2} \sim 80\text{ \%}$ составляет 74 %, что на $\sim 11\text{ отн.\%}$ превышает избирательность действия Pd/Сибунит. При $X_{\text{C}_2\text{H}_2} > 90\text{ \%}$ для Pd-Zn/Сибунит селективность по побочным продуктам резко снижается, а по этилену – увеличивается до 84 % (при $75\text{ }^{\circ}\text{C}$). Эффективное подавление превращения этилена на Pd-Zn-катализаторе в среде NMP может объясняться облегчением десорбции C_2H_4 с поверхности частиц PdZn по сравнению с Pd_{мет.} Скорость десорбции C_2H_4 с PdZn увеличивается с повышением T реакции и может превышать скорость его гидрирования в этан. При этом реадсорбция этилена затрудняется из-за высокой концентрации C_2H_2 растворённого в NMP.

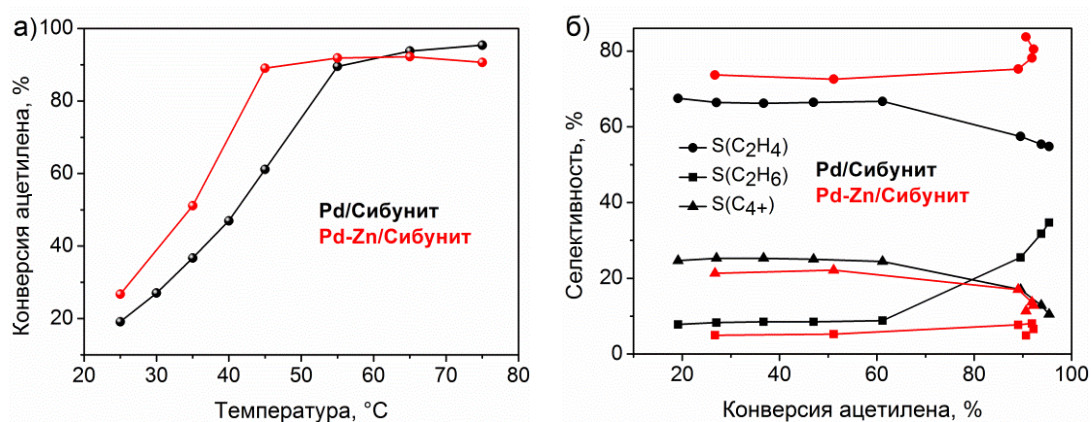


Рисунок 4 - Свойства 0.5%Pd/Сибунит и 0.5%Pd-0.31%Zn/Сибунит образцов ($T_{\text{восст}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена ($m_{\text{кат}} = 20.0\text{ мг}$) в среде NMP

Глава 4 Катализаторы Pd-Ag/Сибунит

4.1 Изучение формирования активного компонента в системе Pd-Ag/Сибунит в условиях восстановительной термообработки и её каталитические свойства. Для изучения процесса формирования активного компонента Pd-Ag/Сибунит была синтезирована серия катализаторов с молярным соотношением Pd : Ag = 1:1 при варьировании $T_{\text{восст}}$ в H_2 от 200 до 500 °C ($\tau_{\text{восст}} = 5$ ч). РФА модельных систем показал, что обработка Pd-Ag/Сибунит в H_2 при $T > 300$ °C приводит к формированию твёрдых растворов $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$ с ГЦК решёткой, параметр которой (a) принимает промежуточное значение между величинами, характерными для Pd (3.8902 Å) и Ag (4.0855 Å). Для образца с $T_{\text{восст}} = 300$ °C параметр a определяется с высокой погрешностью в силу высокой дисперсности частиц. Оценку состава $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$ в образцах, восстановленных при $T \geq 400$ °C, проводили по правилу Вегарда исходя из рассчитанных значений a (табл. 5).

Таблица 5 - Результаты РФА модельных 7%Pd/Сибунит и 7%Pd-Ag(1:1)/Сибунит катализаторов

Т _{восст} , °С	Фаза	Параметры ГЦК решётки, Å		ОКР, нм
		Экспериментальные	Из базы данных	
Pd/Сибунит				
500	Pd _{мет}	3.886 ± 0.002	3.8902 [*]	6.6
Pd-Ag/Сибунит				
200	Pd _{мет}	3.90 ± 0.01	3.8902 [*]	-
	Ag _{мет}	4.079 ± 0.001	4.0855 ^{**}	10.9
300	Pd _x Ag _(1-x)	3.98 ± 0.01	3.8902 [*]	-
	Ag _{мет}	4.069 ± 0.001	4.0855 ^{**}	9.0
400	Pd _{0.61} Ag _{0.39}	3.956 ± 0.004	-	3.0
	Ag _{мет}	4.059 ± 0.001	4.0855 ^{**}	8.6
500	Pd _{0.60} Ag _{0.40}	3.959 ± 0.001	-	4.7
	Ag _{мет}	4.050 ± 0.001	4.0855 ^{**}	11.3

* [PDF 00-046-1043]; ** [PDF 01-089-3722]

Отличие состава $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$ фаз от эквимольного в катализаторах с $T_{\text{восст}} \geq 400$ °C может объясняться частичным восстановлением AgNO_3 на стадии нанесения и сушки, на что указывает присутствие более крупных частиц $\text{Ag}_{\text{мет}}$ (ОКР = 8 - 11 нм). Кристаллиты $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$ твёрдых растворов характеризуются гораздо меньшим рентгеновским размером, который составляет ~ 3 – 5 нм. Полученные результаты для модельных катализаторов хорошо согласуются с данными ПЭМ для 0.5%Pd-Ag(1:1)/Сибунит образцов с меньшим содержанием металлов (рис. 5).

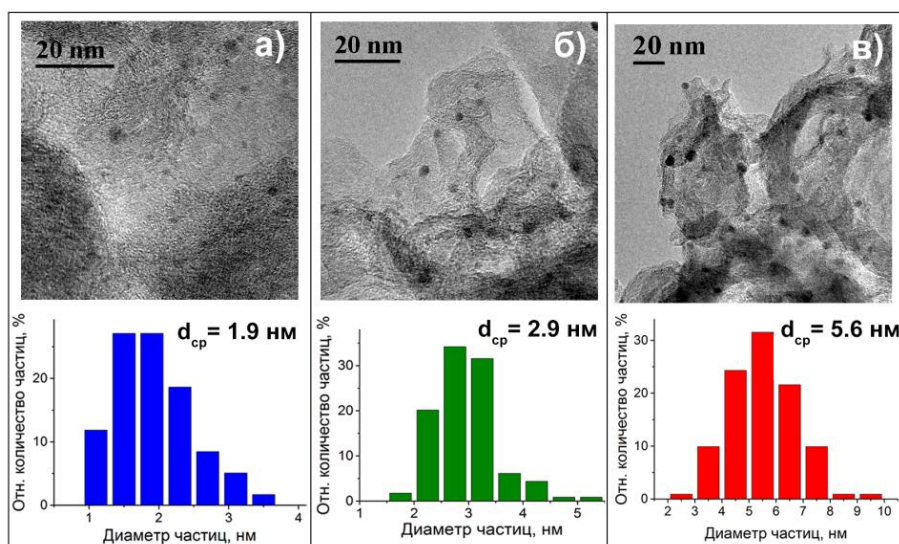


Рисунок 5 - Данные ПЭМ 0.5%Pd-Ag/Сибунит катализаторов, восстановленных в H_2 при: а) 300 °C; б) 400 °C; в) 500 °C

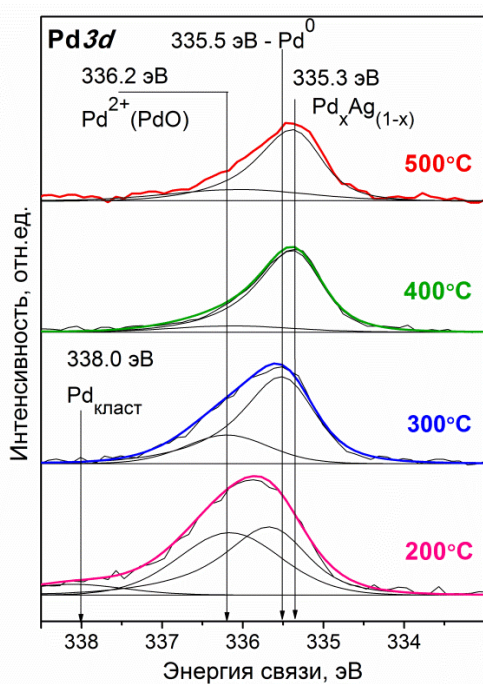


Рисунок 6 - Фотоэлектронные спектры Pd3d модельных 3.5%Pd-Ag(1:1)/Сибунит катализаторов

Анализ образцов методом EXAFS подтвердил формирование биметаллических частиц $\sim Pd_{0.6}Ag_{0.4}$ в 0.5%Pd-Ag(1:1)/Сибунит образцах, полученных при $T \geq 400$ °C. Для катализатора, восстановленного при 300 °C, установлено сильное занижение межатомных расстояний Ag-Ag (2.83 Å), моделируемых высоким фактором Дебая-Уоллера ($\sigma^2 = 0.0124$ Å²), что свидетельствует о взаимодействии Pd и Ag, вероятно, выраженном во внедрении атомов Pd в решётку модификатора. Для модельных 3.5%Pd-Ag(1:1)/Сибунит образцов, содержащих частицы $\sim Pd_{0.6}Ag_{0.4}$ ($T_{восст} \geq 400$ °C), методом РФЭС установили изменение электронного состояния Pd в поверхностном слое. Как показано на рисунке 6, при $T \geq 400$ °C сигнал Pd3d смещается на - 0.2 эВ относительно Pd⁰, что указывает на передачу электронной плотности от Ag к Pd.

В таблице 6 показаны результаты каталитических испытаний образцов в реакции газофазного гидрирования ацетилена при 35 °C. В интервале от 25 до 45 °C процесс протекает в кинетической области, величины E_a превращения ацетилена в этилен составляют 53 и 46 кДж/моль для Pd- и Pd-Ag-образцов, соответственно. 0.5%Pd-Ag(1:1)/Сибунит катализаторы характеризуются меньшей активностью по сравнению с 0.5%Pd/Сибунит образцами, синтезированными в тех же условиях (табл. 3).

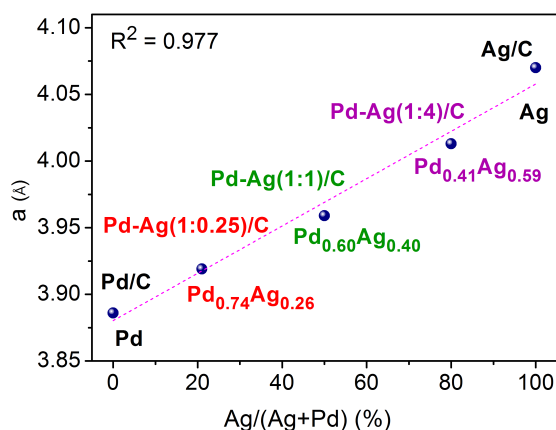
Таблица 6 – Свойства 0.5%Pd-Ag(1:1)/Сибунит, в реакции газофазного гидрирования ацетилена при 35°C ($m_{кат} = 5.0$ мг)

$T_{восст}, ^\circ\text{C}$	300	400	500
$X_{C_2H_2}, \%$	16	19	9
$S_{C_2H_4}, \%$	68	76	78
$S_{C_2H_6}, \%$	21	11	9
$S_{C_4+}, \%$	11	13	13
$A, \text{мл}_{C_2H_2}/\Gamma_{Pd} \times c$	457	556	228

соединений за счёт уменьшения электронной дефицитности Pd и его поверхностной концентрации вследствие «разбавления» атомами Ag. Все модифицированные образцы проявляют более высокую селективность по этилену. Наибольшая $S_{C_2H_4} = 76$ и 78 % получена для Pd-Ag-катализаторов, восстановленных при 400 и 500 °C, соответственно, и обусловлена работой биметаллических частиц $Pd_{0.6}Ag_{0.4}$.

4.2. Изучение влияния состава Pd-Ag/Сибунит на структурные, электронные и каталитические свойства. Состав твёрдых растворов $Pd_xAg_{(1-x)}$ может варьироваться в широких пределах, т.к. при сплавлении Pd и Ag образуют систему с непрерывной взаимной растворимостью компонентов. Для изучения влияния соотношения Pd : Ag в Pd-Ag/Сибунит катализаторах на состав активного компонента, его структуру и свойства была получена серия образцов с различным мольным соотношением Pd : Ag от 1:0.25 до 1:4 ($T_{восст} = 500$ °C, $\tau_{восст} = 5$ ч).

Согласно РФА активный компонент модельного 7%Pd-Ag(1:0.25)/Сибунит катализатора представлен наночастицами $Pd_{0.74}Ag_{0.26}$, обогащенными палладием. В образце с Pd : Ag = 1:1 состав частиц приближается к $Pd_{0.60}Ag_{0.40}$, а введение Ag в соотношении Pd : Ag = 1:4 сопровождается формированием фазы $Pd_{0.41}Ag_{0.59}$, обогащенной серебром. На рисунке 7 показана зависимость параметра ГЦК решетки Pd-Ag-частиц от содержания Ag в образце. Структурные параметры фаз принимают промежуточные значения между величинами, характерными для $Pd_{мет}$ и $Ag_{мет}$, и подчиняются линейной зависимости.



В случае Pd-Ag/Сибунит катализатора, восстановленного при 300 °C, A снижается в ~ 1.5 раза за счёт слабого взаимодействия между Pd и Ag, в то время как для катализаторов с $T_{восст} = 400$ °C и 500 °C, содержащих $Pd_{0.6}Ag_{0.4}$, A уменьшается в ~ 3 и ~ 4.5 раза, соответственно. Причина этого связана с действием менее активных Pd-Ag-центров для которых снижена способность к адсорбции непредельных

Рисунок 7 - Зависимость параметра ГЦК решётки от количества Ag в составе модельных 7%Pd-Ag/Сибунит катализаторов. $Ag/(Ag+Pd)$ - доля серебра от общего количества нанесённых металлов

Данные РФА модельных систем хорошо согласуются с результатами анализа 0.5%Pd-Ag/Сибунит образцов методом EXAFS. Моделирование спектров на *K*-крае Pd и *K*-крае Ag показало, что межатомные расстояния Pd-Pd(Ag) увеличиваются от 2.72 Å в Pd/Сибунит до 2.76, 2.80 и 2.85 Å в катализаторах Pd-Ag(1:0.25), Pd-Ag(1:1) и Pd-Ag(1:4)/Сибунит, соответственно (табл. 7), что относится к следующим составам частиц: $\sim \text{Pd}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}$, $\text{Pd}_{0.60}\text{Ag}_{0.40}$ и $\text{Pd}_{0.35}\text{Ag}_{0.65}$. Величины энергии связи уровней $\text{Pd}3d_{5/2}$ и $\text{Ag}3d_{5/2}$ в фотоэлектронных спектрах модельных 3.5%Pd-Ag/Сибунит катализаторов также линейно изменяются с увеличением содержания Ag, что указывает на усиление эффекта электронного модифицирования палладия серебром. При этом происходит рост поверхностного соотношения Ag/С при снижении поверхностной концентрации палладия, свидетельствуя о «разбавлении» атомов Pd серебром не только в объёме, но и на поверхности биметаллических частиц.

Таблица 7 – Результаты моделирования EXAFS *K*-края палладия и 0.5%Pd-Ag/Сибунит катализаторов

Pd:Ag	Фаза	Путь	КЧ	$\sigma^2, \text{\AA}^2$	R, Å	R _f , %
1:0	Pd _{мет}	Pd-Pd	10.3	0.0062	2.72	1.4
1:0.25	Pd _{мет}	Pd-Pd(Ag)	9.3	0.0073	2.76	0.6
1:1	Pd _{мет}	Pd-Pd	0.4	0.0018	2.74	1.4
	Pd _x Ag _(1-x)	Pd-Ag(Pd)	9.9	0.0092	2.80	
1:4	Pd _{мет}	Pd-Pd(Ag)	1.3	0.0023	2.78	2.3
	Pd _x Ag _(1-x)	Pd-Ag(Pd)	10.3	0.0102	2.85	

На рисунке 8 приведены результаты каталитических испытаний 0.5%Pd-Ag/Сибунит образцов, полученных при варьировании Pd/Ag, в реакции газофазного гидрирования ацетилена.

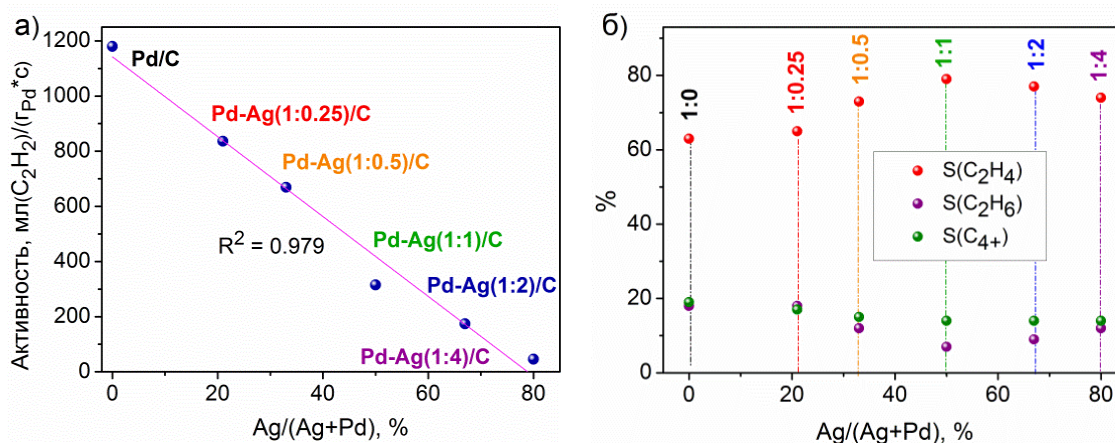


Рисунок 8 - Свойства 0.5%Pd/Сибунит и 0.5%Pd-Ag/Сибунит в реакции газофазного гидрирования ацетилена при 35 °C ($m_{\text{кат}} = 10.0$ мг)

Увеличение содержания Ag приводит к линейному снижению активности, что коррелирует с уменьшением поверхностной концентрации Pd и усилением степени донирования электронной плотности от Ag на Pd. С увеличением Pd : Ag до 1:1 наблюдается рост $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ от 63 % (на Pd/Сибунит) до 79 % за счёт сокращения доли

C_2H_6 в продуктах реакции, что связано с усилением действия геометрического и электронного факторов вследствие постепенного изменения состава частиц $Pd_xAg_{(1-x)}$. Незначительные изменения S при $Pd : Ag < 1:1$ приводят к выводу, что наибольшая $S_{C_2H_4}$ достигается на Pd-Ag/Сибунит катализаторах, содержащих $Pd_xAg_{(1-x)}$ частицы, которые удовлетворяют следующим условиям: x принимает значение в интервале $0.4 < x < 0.6$, межатомное расстояние между соседними атомами Pd находится в интервале от 2.80 до 2.85 Å, энергия связи $Pd3d$ смещается относительно $Pd_{мет}$ в Pd/Сибунит на -0.2 – -0.3 эВ.

4.3 Влияние последовательности нанесения предшественников активного компонента и модификатора на свойства Pd-Ag/Сибунит катализаторов. Способ введения предшественников палладия и модификатора в катализатор может оказывать решающее влияние на степень взаимодействия двух металлов и, соответственно, на каталитические свойства. Поэтому для 0.5%Pd-Ag(1:1)/Сибунит исследовали влияние последовательности пропитки Сибунита растворами $Pd(NO_3)_2$ и $AgNO_3$ на состав, морфологию активного компонента и свойства катализаторов.

Как видно из таблицы 8, по изменению каталитических свойств образцы можно расположить в следующий ряд: Pd/Сибунит > $^1Pd-^2Ag$ /Сибунит > $^2Pd-^1Ag$ /Сибунит > Pd+Ag/Сибунит. В такой последовательности установлено снижение активности и рост $S_{C_2H_4}$ от 63 % до 79 %. Найденные закономерности обусловлены различной природой образующихся частиц. По данным ПЭМ, в катализаторе Pd+Ag/Сибунит формируются дисперсные однородные по размерам частицы ($d_{cp} = 5.6$ нм), преимущественно представляющие собой твёрдый раствор $Pd_{0.60}Ag_{0.40}$ ($d = 0.228$ нм). Катализаторы, полученные путём последовательного нанесения солей палладия и серебра, наряду с частицами размером 4 – 5 нм также содержат очень крупные агломераты с $d \sim 50 - 60$ нм, которые в случае $^1Pd-^2Ag$ /Сибунит представляют собой $Ag_{мет}$, а в случае $^2Pd-^1Ag$ /Сибунит - как моно-, так и биметаллические $Pd_xAg_{(1-x)}$

Таблица 8 – Свойства 0.5%Pd/Сибунит и 0.5%Pd-Ag(1:1)/Сибунит образцов, приготовленных при варьировании последовательности нанесения $Pd(NO_3)_2$ и $AgNO_3$, в реакции газофазного гидрирования ацетилена при 35 °C ($m_{кат} = 10.0$ мг)

Катализатор	Pd	$^1Pd-^2Ag$	$^2Pd-^1Ag$	Pd+Ag
$X_{C_2H_2}$, %	74	60	32	22
$S_{C_2H_4}$, %	63	68	73	79
$S_{C_2H_6}$, %	19	17	13	7
S_{C_4+} , %	18	15	14	14
A , $мл_{C_2H_2}/г_{Pd} \times c$	1180	805	473	315

частицы (по данным ЭДА). По-видимому, закрепление первого металла (Pd или Ag) на Сибуните путём обработки в токе H_2 при 500 °C сопровождается восстановлением O-содержащих функциональных групп, находящихся на поверхности носителя, что обуславливает быстрое восстановление значительной части предшественника второго компонента (Pd или Ag) и его «выпадение» в виде крупных

металлических частиц. Очевидно, данный эффект ограничивает вероятность контакта двух металлов с образованием твёрдых растворов, проявляющих высокую селективность.

4.4 Каталитические свойства в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена. Свойства 0.5%Pd-Ag(1:1)/Сибунит катализатора, полученного пропиткой Сибунита совместным раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 , который проявил наибольшую селективность в реакции газофазного гидрирования ацетилена, исследовали в процессе жидкофазного гидрирования в среде NMP. Можно отметить, что закономерности по снижению активности и увеличению селективности модифицированного катализатора относительно Pd/Сибунит аналогичны тем, что наблюдались при проведении реакции в газофазном режиме (рис. 9). Селективность по этилену Pd-Ag/Сибунит при $X_{\text{C}_2\text{H}_2} < 80\%$ составляет $\sim 81\%$, что на ~ 17 отн. % превышает $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ Pd-образца. При этом высокая избирательность $\sim 71\%$ сохраняется даже при высокой конверсии $\text{C}_2\text{H}_2 \sim 96\%$, в то время как $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ Pd/Сибунит резко снижается до $\sim 30\%$.

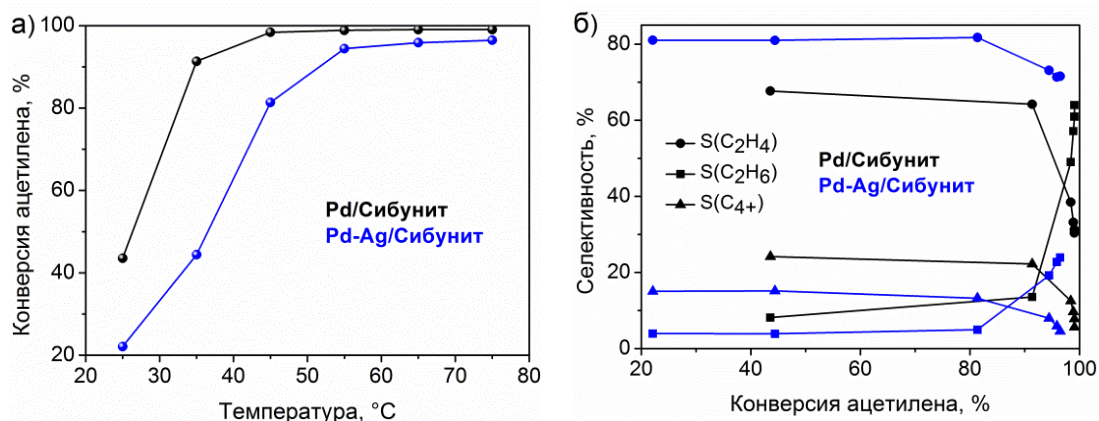


Рисунок 9 - Свойства 0.5%Pd/Сибунит и 0.5%Pd-Ag(1:1)/Сибунит образцов ($T_{\text{восст}} = 500^\circ\text{C}$) в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена ($m_{\text{кат}} = 50.0$ мг) в среде NMP

Заключение

Проведено детальное изучение процесса формирования активного компонента Pd-Zn и Pd-Ag катализаторов (PdZn интерметаллида и $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$ твёрдых растворов), нанесённых на углеродный материал Сибунит. Исследовано влияние условий синтеза (температуры восстановления в водороде, соотношения «палладий : модификатор», а в ряде случаев продолжительности стадии восстановительной термообработки и последовательности нанесения предшественников палладия и модификатора) на состав, структуру и электронное состояние активного компонента, а также на каталитические свойства образцов в реакции гидрирования ацетилена в этилен в смесях, обогащённых ацетиленом и водородом. На основании полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Установлены температурные интервалы формирования биметаллических Pd-Zn-частиц в нанесённых Pd-Zn/Сибунит катализаторах, приготовленных путём

пропитки носителя растворами нитратных солей палладия и цинка с последующей сушкой и восстановлением в водороде. Показано, что в интервале 400 – 500 °С формируются частицы PdZn с тетрагональной структурой, которые обеспечивают высокую селективность гидрирования ацетилена в этилен.

2. Впервые для Pd-Zn/Сибунит катализаторов найдено, что изменение мольного соотношения Pd : Zn от 1:0.25 до 1:1 приводит к трансформации структуры активного компонента - кристаллической ГЦК решётки палладий-цинкового твердого раствора в тетрагональную структуру PdZn, обуславливая увеличение селективности гидрирования ацетилена. Введение в катализатор избыточного (по отношению к палладию) количества цинка ($\text{Pd:Zn} < 1$) приводит к снижению селективности реакции за счёт увеличения дисперсности частиц и степени их разупорядоченности.

3. Показано, что обработка Pd-Ag(1:1)/Сибунит катализаторов в водороде при $T \geq 400^\circ\text{C}$ приводит к формированию биметаллических твёрдых растворов $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$, которые проявляют высокую селективность в реакции превращения ацетилена в этилен.

4. Установлено, что состав частиц $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$ твёрдых растворов, формирующихся в Pd-Ag/Сибунит катализаторах, определяется мольным соотношением Pd : Ag, используемым при синтезе образцов. Впервые показано, что наибольшая селективность обеспечивается для катализаторов, содержащих наночастицы $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$, для которых x принимает значение в интервале $0.4 < x < 0.6$, а межатомное расстояние между соседними атомами Pd составляет от 2.80 до 2.85 Å.

5. Установлено влияние последовательности нанесения предшественников палладия и серебра на свойства Pd-Ag(1:1)/Сибунит катализаторов. Показано, что пропитка носителя водным раствором, содержащим нитраты обоих металлов, с последующей сушкой на воздухе и обработкой в водороде при 500 °С приводит к формированию однородных по размеру частиц $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$, которые обеспечивают достижение высокой селективности в реакции гидрирования ацетилена в этилен.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Дальнейшее развитие тематики может быть связано с изучением влияния свойств углеродного носителя (текстуры, структуры, свойств поверхности) на состояние активного компонента Pd-Zn и Pd-Ag-катализаторов селективного гидрирования ацетилен-водородных смесей, их активности, селективности и стабильности в условиях эксперимента.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК

1. Глыздова, Д.В. Газофазное и жидкофазное гидрирование ацетилена в обедненных и обогащенных смесях на нанесенных модифицированных палладиевых катализаторах / Д.В. Глыздова, Н.С. Смирнова, Д.А. Шляпин, П.Г. Цырульников // Российский химический журнал. - 2018. - Т. 62. - № 1-2. - С. 89-109.

2. **Glyzdova, D.V.** A Study on Structural Features of Bimetallic Pd-M/C (M: Zn, Ga, Ag) Catalysts for Liquid-Phase Selective Hydrogenation of Acetylene / **D.V. Glyzdova**, A.A. Vedyagin, A.M. Tsapina, V.V. Kaichev, A.L. Trigub, M.V. Trenikhin, D.A. Shlyapin, P.G. Tsyrlunikov, A.V. Lavrenov // *Applied Catalysis A: General*. - 2018. - V. 563. - P. 18-27.

3. **Glyzdova, D.V.** Study on the active phase formation of Pd-Zn/Sibunit catalysts during the thermal treatment in hydrogen / **D.V. Glyzdova**, E.V. Khramov, N.S. Smirnova, I.P. Prosvirin, A.V. Bukhtiyarov, M.V. Trenikhin, T.I. Gulyaeva, A.A. Vedyagin, D.A. Shlyapin, A.V. Lavrenov // *Applied Surface Science*. - 2019. - V. 483. - P. 730-741.

4. **Glyzdova, D.V.** Zinc Addition Influence on the Properties of Pd/Sibunit Catalyst in Selective Acetylene Hydrogenation / **D.V. Glyzdova**, T.N. Afonassenko, E.V. Khramov, N.N. Leont'eva, M.V. Trenikhin, I.P. Prosvirin, A.V. Bukhtiyarov, D.A. Shlyapin // *Topics in Catalysis*. - 2020. - V. 63. - № 1-2. - P. 139-151.

5. **Glyzdova D.V.** Stability of Pd/Sibunit and Pd-M/Sibunit (M: Zn, Ag) catalysts for gas-phase acetylene hydrogenation / **D.V. Glyzdova**, T.N. Afonassenko, Talsi V.P., D.A. Shlyapin // *AIP Conference Proceedings*. - 2020. - V. 2301. – 030005. – P. 1-5.

6. **Glyzdova, D.V.** Liquid-phase acetylene hydrogenation over Ag-modified Pd/Sibunit catalysts: Effect of Pd to Ag molar ratio / **D.V. Glyzdova**, T.N. Afonassenko, E.V. Khramov, N.N. Leont'eva, I.P. Prosvirin, A.V. Bukhtiyarov, D.A. Shlyapin // *Applied Catalysis A: General*. - 2020. - V. 600. – 117627. - P. 1-9.

7. **Глыздова, Д.В.** Гидрирование ацетилена на Pd–Zn/Сибунит катализаторе: влияние растворителя и монооксида углерода / **Д.В. Глыздова**, Т.Н. Афонасенко, В.Л. Темерев, Д.А. Шляпин // *Нефтехимия*. - 2021. - Т. 61. - № 3. - С. 1-9.

8. **Glyzdova, D.V.** Effect of pretreatment with hydrogen on the structure and properties of carbon-supported Pd-Ag-nanoalloys for ethylene production by acetylene hydrogenation / **D.V. Glyzdova**, T.N. Afonassenko, E.V. Khramov, N.N. Leont'eva, M.V. Trenikhin, A.M. Kremneva, D.A. Shlyapin // *Molecular Catalysis*. - 2021. - V. 511. – 111717. – P. 1-9.

Патенты

1. Шляпин Д.А., **Глыздова Д.В.**, Афонасенко Т.Н., Суровикин Ю.В. Катализатор жидкофазного селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов и способ его получения. – Пат. № 2738233. – РФ, 2020.

Материалы конференций

1. **Глыздова, Д.В.** Исследование нанесённых Pd-M/Сибунит катализаторов (M: Ga, Zn, Ag) в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен / **Д.В. Глыздова**, В.И. Вершинин, Н.С. Смирнова, Д.А. Шляпин, Н.Н. Леонтьева, Е.Ю. Герасимов, И.П. Просвирин, В.В. Кривенцов, П.Г. Цырульников // *Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии: сборник тезисов V Всероссийской научной молодежной школы-конференции*. – Омск: ИППУ СО РАН, 2016. – С. 109-110.

2. **Глыздова, Д.В.** Влияние условий восстановления Pd-M/Сибунит (M: Ga, Zn, Ag) катализаторов на их свойства в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен / **Д.В. Глыздова**, Н.С. Смирнова, М.В. Тренихин, Д.А. Шляпин, П.Г. Цырульников // *Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 7-й международной научно-технической конференции*. – Омск: ОмГТУ, 2017. – С. 49.

3. **Глыздова, Д.В.** Влияние продолжительности восстановительной термообработки Pd-M/Сибунит (M: Ga, Zn, Ag) катализаторов на их свойства в реакции жидкофазного

селективного гидрирования ацетилена / **Д.В. Глыздова**, М.В. Тренихин, Н.Н. Леонтьева, Н.С. Смирнова, Е.В. Храмов, Д.А. Шляпин, П.Г. Цырульников // Новые материалы: сборник материалов третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием. - Москва, 2017. – С. 59-62.

4. **Глыздова, Д.В.** Исследование структурных особенностей биметаллических Pd-M/Сибунит (M: Zn, Ga, Ag) катализаторов жидкофазного селективного гидрирования ацетилена / **Д.В. Глыздова**, А.А. Ведягин, А.М. Цапина, В.В. Каичев, А.Л. Тригуб, М.В. Тренихин, Д.А. Шляпин, П.Г. Цырульников // XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике: сборник трудов. – Москва, 2018. – С. 27-28.

5. **Glyzdova, D.V.** The Reduction Temperature Influence on the Active Component State and Catalytic Properties of Pd-M/Sibunit (M: Ag, Zn, Ga) in Liquid-phase Selective Hydrogenation of Acetylene / **D.V. Glyzdova**, E.V. Khramov, N.S. Smirnova, A.A. Vedyagin, D.A. Shlyapin // Catalysis: from science to industry: proceedings of V International scientific school-conference for young scientists. - Tomsk, 2018. – P. 94.

6. **Глыздова, Д.В.** Исследование влияния содержания цинка на состояние активного компонента Pd-Zn/Сибунит катализаторов / **Д.В. Глыздова**, Т.П. Доманина, Т.Н. Афонасенко, Д.А. Шляпин // Ломоносов-2019: материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. - Москва, 2019. – С. 279.

7. **Glyzdova, D.V.** Study of the silver addition influence on the Pd/Sibunit catalyst of selective acetylene hydrogenation / **D.V. Glyzdova**, T.N. Afonassenko, N.N. Leont'eva, E.V. Khramov, D.A. Shlyapin // Catalysis without borders: book of abstracts (short lectures) of 14th EuropaCat – European congress on catalysis. - Aachen, Germany, 2019. – P. 232-233.

8. **Glyzdova, D.V.** Study of the zinc addition influence on the Pd/Sibunit catalyst of selective acetylene hydrogenation / **D.V. Glyzdova**, T.N. Afonassenko, T.P. Domanina, N.N. Leont'eva, I.P. Prosvirin, A.V. Bukhtiyarov, D.A. Shlyapin // Mechanisms of catalytic reactions (MCR-XI): abstracts of XI International conference. – Sochi: BIC, 2019. – P. 128-129.

9. **Глыздова, Д.В.** Пути повышения селективности Pd-Ag/Сибунит катализаторов гидрирования ацетилена в этилен / **Д.В. Глыздова**, Т.Н. Афонасенко, Д.А. Шляпин // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: сборник тезисов докладов VI Всероссийской научной молодежной школы-конференции. – Омск: Институт катализа СО РАН, 2020. – С. 43-44.

10. **Glyzdova, D.V.** Effect of synthesis methods on the structure and properties of Pd-Zn/Sibunit catalysts for acetylene hydrogenation / **D.V. Glyzdova**, T.N. Afonassenko, E.V. Khramov, M.V. Trenikhin, D.A. Shlyapin // Catalyst design: from molecular to industrial level: abstracts of 6 International school-conference on catalysis for young scientists. – Novosibirsk: Boreskov institute of catalysis SB RAS, 2021. – P. 39-40.

11. **Глыздова, Д.В.** Гидрирование ацетилена на катализаторе Pd-Zn/Сибунит: влияние растворителя / **Д.В. Глыздова**, Т.Н. Афонасенко, Д.А. Шляпин // РОСКАТАЛИЗ: сборник тезисов докладов IV Российского конгресса по катализу, Казань, 2021. – С. 333-334.