

УДК 544.473

DOI: 10.15372/KhUR20150312

Pd-стекловолокнистые катализаторы селективного гидрирования ацетилена

Ю. К. ГУЛЯЕВА, Б. С. БАЛЬЖИНИМАЕВ

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: gulyaeva@catalysis.ru*

(Поступила 17.10.14; после доработки 03.12.14)

Аннотация

Приготовлены, охарактеризованы и испытаны в реакции селективного гидрирования ацетилена новые Pd-катализаторы на основе стекловолокнистых материалов. Несмотря на экстремально низкое содержание палладия, катализаторы проявляют высокую активность и селективность благодаря способности стекла стабилизировать в приповерхностных слоях высокодисперсные частицы Pd размером 1 нм и селективно абсорбировать только легкополяризуемые молекулы (ацетилен), несмотря на большой избыток этилена. В результате при достижении полной конверсии ацетилена прирост этилена достигает почти 60 %, что превышает селективность современных промышленных катализаторов.

Ключевые слова: стекловолокнистые материалы, наночастицы Pd, селективное гидрирование ацетилена

ВВЕДЕНИЕ

Основной способ получения этилена полимеризационной чистоты – селективное гидрирование этан-этиленовой фракции, содержащей примеси ацетилена [1, 2]. Главная задача процесса состоит в достижении максимального прироста этилена при полной конверсии ацетилена. В качестве катализатора для данного процесса наиболее эффективен палладий, нанесенный на оксид алюминия [3, 4]. Другая важная проблема связана с конденсацией продуктов олигомеризации ацетилена (“зеленое масло”) в пористом пространстве носителя, что приводит к дезактивации катализатора [5, 6]. Селективность монометаллических Pd-катализаторов невысокая, поскольку наночастицы металла склонны к спеканию, что приводит к ухудшению их каталитических свойств. В этой связи в промышленности используются более селективные и стабильные биметаллические катализаторы, в частности Pd–Ag и Pd–Cu [4, 7]. В то же

время достигнут определенный прогресс в стабилизации монометаллических наночастиц палладия. Один из наиболее успешных подходов связан с использованием органических полимеров и смол [8–11], функционализированных N- или S-содержащими группами, а также аминоксодержащих дендримеров, ковалентно связанных с оксидным носителем, в частности оксидом кремния. За счет сильного взаимодействия предшественника палладия с N-содержащими функциональными группами носителя удается получать высокодисперсные частицы палладия размером порядка 1.5–2 нм с узким распределением частиц по размерам. При этом, благодаря особенностям структуры полимерных матриц и композитов дендример–SiO₂, частицы палладия пространственно разделены и поэтому не спекаются. Получаемые композитные катализаторы демонстрируют очень высокую селективность в жидкофазных процессах гидрирования различных алкинов в соответствующие алкены.

Для стабилизации наночастиц палладия нами использованы силикатные стекловолоконистые материалы. Стекловолокно (СВ) представляет собой особый класс материалов, характеризующийся ближним порядком. Термодинамически стекла находятся в метастабильном состоянии и по своим физико-химическим свойствам занимают промежуточное положение между твердыми телами и жидкостью. Молекулярная структура выщелоченного стекла состоит из 3–4 слоев кремний-кислородных тетраэдров, связанных между собой кислородными мостиками (плотные области), которые чередуются случайным образом с областями низкой плотности, где локализованы гидроксильные группы [12]. В алюмосиликатных стеклах небольшая часть структурообразующего элемента Si^{4+} изоморфно замещена на Al^{3+} , в результате чего для сохранения электронейтральности в структуре возникают мостиковые гидроксильные группы ($\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$).

В настоящей работе описаны основные стадии синтеза Pd/СВ-катализаторов и ключевые особенности, связанные со стабилизацией кластеров в объеме СВ; различными физическими методами (РФЭС, HS-LEIS, HAADF-STEM) охарактеризованы дисперсность, электронное состояние и локализация палладия; представлены результаты каталитических испытаний Pd/СВ-катализаторов в селективном гидрировании ацетилена в широком диапазоне температур и конверсий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В качестве носителя использовалось выщелоченное силикатное СВ марки КС-11-ЛА (ООО “Стеклопластик”, пос. Андреевка, Московская обл., Россия), представляющее собой нити диаметром 1 мм, скрученные из элементарных волокон диаметром 7 мкм и сплетенные в ткань. По данным атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр Varian 710-ES), стекло имеет следующий состав, мас. %: Si 44.6, O 52.7, Al 1.7, щелочные (Na, K) и щелочноземельные (в основном Ca) элементы 1.

Исходное СВ пропитывали по влагоемкости водным раствором $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ при тем-

пературе 277 К. Концентрация палладия изменялась от 0.5 (образец 1Pd/СВ) до 1 г/л (образцы 2Pd/СВ и 3Pd/СВ) в пересчете на Pd; кислотность растворов равна pH 7.9. Стекловолоконистые материалы не имеют пор, поэтому влагоемкость определялась как остаточное количество воды в межволоконном пространстве носителя после многократного отжима пропитанного СВ на валках ($0.3 \text{ см}^3/\text{г}$). Пропитанные СВ выдерживались при 277 К в течение 12 ч, затем сушились в потоке воздуха при комнатной температуре в течение 30 мин. Далее они нагревались со скоростью 10 К/мин (образцы 1Pd/СВ и 2Pd/СВ) и 50 К/мин (образец 3Pd/СВ) до 613 К и прокачивались при этой температуре в течение 1 ч, после чего восстанавливались 1 % водным раствором гидразина и сушились при комнатной температуре. Содержание палладия по данным атомно-эмиссионной спектроскопии составило 0.01 мас. % для образцов 1Pd/СВ и 0.02 мас. % для образцов 2Pd/СВ и 3Pd/СВ.

Селективное удаление металлических частиц палладия

Для селективного удаления частиц палладия с внешней поверхности СВ в виде летучего PdCl_2 8–9 г образца плотно загружали в трубчатый реактор и нагревали до 673 К в токе 4 об. % CH_3Cl + 10 об. % O_2 в Ar. В этих условиях образец выдерживался в течение 30 мин; образующийся PdCl_2 конденсировался в охлаждаемой ловушке. По истечении этого времени смесь заменяли на Ar и медленно охлаждали образец до комнатной температуры.

Характеристика катализаторов

РФЭС-исследования проводились на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре VG ESCALAB HP с использованием немонахроматизированного излучения AlK_{α} . Калибровку шкалы энергий связи $E_{\text{СВ}}$ осуществляли по линиям Au $4f_{7/2}$ ($E_{\text{СВ}} = 84.0 \text{ эВ}$) и Cu $2p_{3/2}$ ($E_{\text{СВ}} = 932.9 \text{ эВ}$) в спектрах очищенной золотой и медной фольги соответственно. Для учета эффекта подзарядки образцов использовали линию Si $2p$ кремния, входящего в состав носителя ($E_{\text{СВ}} = 103.3 \text{ эВ}$). Ионное травление образцов прово-

дилось ионами аргона Ar^+ с энергией 3 кэВ при плотности тока ~ 40 мкА/см², что примерно соответствует скорости снятия слоев в 2 нм/мин. Относительные концентрации элементов в зоне анализа определялись на основании интегральных интенсивностей линий РФЭС с учетом атомных факторов чувствительности [13]. Для детального анализа использовано разложение спектров на индивидуальные составляющие по методу Ширли.

Концентрацию палладия в самом верхнем атомном слое катализатора определяли методом HS-LEIS (high sensitivity–low energy ion scattering). Исследования проводились с использованием прибора Qtac¹⁰⁰, оснащенного двойным тороидальным анализатором. Образец предварительно обрабатывался нейтральными атомами кислорода для удаления загрязнений (вода и углеводороды), восстанавливался в 100 мбар H_2 при 373 К в течение 30 мин и затем обрабатывался N_2 для удаления адсорбированного водорода. Для измерений использовалось излучение $^{20}\text{Ne}^+$ с энергией 5 кэВ ($2.8 \cdot 10^{13}$ ион/см²).

Изображения HAADF-STEM получены с использованием микроскопа JEM-2200FS с широкоугловым детектором темного поля в просвечивающем растровом режиме при ускоряющем напряжении 200 кВ. Диаметр СВ слишком велик для анализа, поэтому для исследований СВ-катализаторы диспергировались. Тонкие фрагменты (осколки) катализатора наносились из суспензии в этаноле на перфорированные углеродные подложки, закрепленные на стандартных медных сетках.

Каталитические испытания

Тестирование катализаторов проводилось в проточной установке при давлении 20 атм. Образец массой 2.5 г плотно загружался в металлический трубчатый реактор с внутренним диаметром 14 мм в виде спирального картриджа (длина 28 мм). С этой целью стальную сетку и СВ-катализатор скручивали таким образом, чтобы катализатор располагался на внешней стороне картриджа. Исходная реакционная смесь (0.49 % C_2H_2 + 59.4 % C_2H_4 + 0.74 % H_2 и Ar (баланс)) подавалась со скоростью 15 л/ч, или 3500 ч⁻¹; скорость контролировалась регуляторами расхода газов (Bronkhorst). Давление в реакторе поддерживали с помощью регулятора обратного давления GO серии ВРЗ. Испытания проводили в диапазоне температур от комнатной до 373 К с шагом в 20 К. Кроме того, на катализаторе 3Pd/СВ проводились изотермические эксперименты при 330 К; изменение конверсии достигалось за счет изменения GHSV в диапазоне от 1570 до 9000 ч⁻¹. Для достижения степени конверсии более 99 % температура повышалась до 350 К. Анализ углеводородов проводился на хроматографе Shimadzu GC-17F, снабженном капиллярной колонкой (30 м × 0.32 мм) с фазой SiO_2 3 мкм; пороговая чувствительность по C_2H_2 составляла 3 см³/м³. Концентрация H_2 определялась с помощью детектора по теплопроводности с использованием колонки (1 м × 4 мм), заполненной порошком CaA фракции размером 0.18–0.28 мм.

Конверсия ацетилена X и селективность по этилену S рассчитывались следующим образом:

ТАБЛИЦА 1

Результаты каталитических испытаний стекловолоконистых катализаторов (состав исходной реакционной смеси, об. %: 0.53 C_2H_2 + 59.0 C_2H_4 + 0.78 H_2 + Ar (баланс), давление 20 атм, GHSV = 3500 ч⁻¹)

Образцы	Содержание Pd, мас. %	Температура испытания, °С	Степень конверсии C_2H_2 , %	Селективность, %			$\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$
				C_2H_4	C_2H_6	C_4H_x	
1Pd/СВ	0.01	330	41.5	70.8	16.4	12.8	1.9
		350	81.9	66.1	21.3	12.6	2.9
2Pd/СВ	0.02	330	66.8	67.2	19.5	13.3	2.1
		350	92.0	55.9	33.4	10.7	2.3
3Pd/СВ	0.02	330	80.2	70.7	16.6	12.7	2.9
		350	98.5	57.6	32.2	10.2	3.0

$$X = \left(1 - \frac{C_{C_2H_2}}{C_{C_2H_2}^0} \right) \cdot 100 \%$$

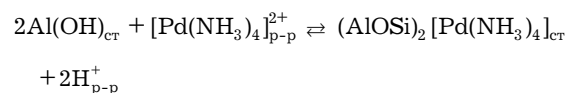
$$S = \frac{C_{C_2H_2}^0 - C_{C_2H_2}}{(C_{C_2H_2}^0 - C_{C_2H_2}) + (C_{C_2H_6}^0 - C_{C_2H_6}) + 2C_{C_4}} \cdot 100 \%$$

где $C_{C_2H_2}^0$, $C_{C_2H_6}^0$, $C_{C_2H_2}$, $C_{C_2H_6}$ – концентрации ацетилена и этана на входе и выходе из реактора соответственно; C_{C_4} – суммарная концентрация C_4 -углеводородов (бутадиен, бутен-1, транс-бутен-2, цис-бутен-2 и *n*-бутан). В исходной смеси этилен находится в большом избытке, поэтому изменения его концентрации незначительны. Результаты каталитических испытаний приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и характеристики Pd/CB-катализаторов

Введение палладия в объем СВ происходит за счет ионного обмена аммиачных комплексов Pd(II) с сильными протонными центрами стекла:



Переход комплекса палладия в объем СВ посредством ионного обмена подтверждается снижением pH пропиточного раствора. Для повышения содержания палладия в стекле ионный обмен проводился в течение 12 ч при температуре 277 К. Сильными брэнстедовскими кислотными центрами в стекле являются протоны мостиковых гидроксильных групп $Al(OH)Si$, сопоставимые по силе с протонными центрами в цеолите [14, 15].

При последующем прокаливании образцов на воздухе в термопрограммированном режиме (вторая стадия синтеза) при $T = 570$ К происходит внутримолекулярное восстановление (разложение) Pd(II) аммиачных комплексов с образованием Pd⁰ и молекулярного азота. Процесс терморазложения происходит в окислительной атмосфере и сопровождается частичным окислением палладия, поэтому на заключительной стадии образец восстанавливается в водном растворе гидразина.

Состояние палладия и его локализация в СВ исследовались методом РФЭС в сочета-

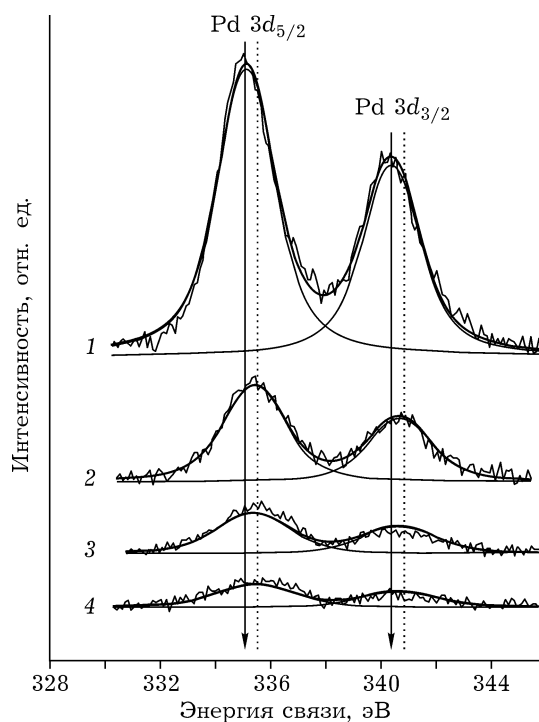


Рис. 1. Спектры Pd $3d_{5/2}$ катализатора 2Pd/CB до (1) и после (2–4) ионного травления в течение 2, 5 и 10 мин соответственно.

нии с ионным травлением. РФЭС-спектр исходной поверхности катализатора 2Pd/CB (рис. 1) представляет собой дуплет Pd $3d_{5/2}$ и Pd $3d_{3/2}$ с энергиями связи 335.1 и 340.8 эВ, что соответствует металлическому палладию [16, 17]. По мере ионного травления уменьшается интенсивность спектров Pd3d, наблюдается сдвиг линии Pd $3d_{5/2}$ в сторону больших значений $E_{св}$ (до 335.5 эВ) уже после 2 мин травления. Отметим, что атомное отношение O/Si близко к стехиометрическому составу диоксида кремния и не изменяется в ходе послойного анализа. Аналогичные результаты получены для 1Pd/CB. Хорошо известно, что величина $E_{св}$ линии Pd $3d_{5/2}$ возрастает при уменьшении размера частиц палладия, что обусловлено снижением электронной плотности на палладию [18–20]. В частности, для высокодисперсных частиц палладия размером 1 нм, нанесенных на углерод, линия Pd $3d_{5/2}$ сдвигается на 0.4–0.5 эВ в сторону больших энергий [18, 19]. Таким образом, повышение $E_{св}$ связано с образованием кластеров Pd^{δ+} в объеме СВ на глубине до 10–20 нм, в то время как на его поверхности образуются металлические частицы.

Образование металлических частиц обусловлено главным образом обратной диффузией катионов Pd к поверхности волокна в процессе терморазложения, поэтому скорость нагрева образца играет определяющую роль: с ее ростом доля $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -комплексов, не успевших продиффундировать к поверхности, будет уменьшаться, т. е. количество палладия, оставшегося в объеме стекла, возрастет. Действительно, в случае катализатора 3Pd/CB (скорость нагрева 50 К/мин) значение $E_{\text{св}}$, равное 335.4 эВ, наблюдалось не только в ходе, но и до ионного травления. Следовательно, в отличие от образцов, полученных медленным терморазложением, основная часть палладия в образце 3Pd/CB остается в приповерхностных слоях стекла.

Глубина выхода фотоэлектронов в РФЭС составляет несколько нанометров, поэтому для определения концентрации палладия в самом верхнем атомном слое волокна использована HS-LEIS-спектроскопия. Видно (рис. 2), что концентрация палладия в 3Pd/CB-катализаторе более чем на три порядка ниже по сравнению с палладиевой фольгой. Учитывая тот факт, что плотность атомов Pd в верхнем слое фольги равна $1.5 \cdot 10^{15}$ ат./см², из сравнения площадей пиков следует, что в верхнем слое волокна она равна $3.4 \cdot 10^{12}$ ат./см². Удельная поверхность CB составляет 0.5 м²/г, содержание палладия – 0.02 мас. %, следовательно, доля поверхностных атомов палладия не превышает 2 % от его общего содержания

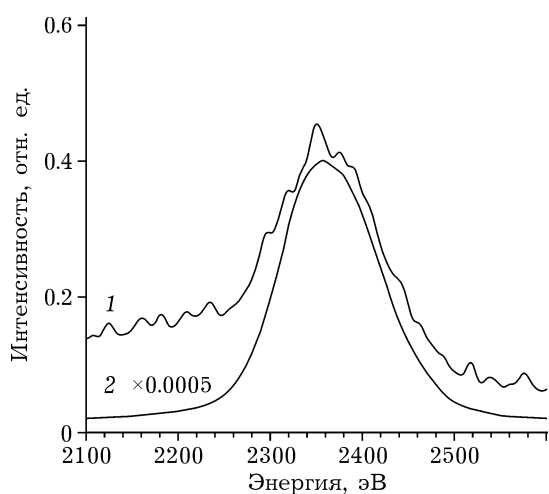


Рис. 2. LEIS-спектры (5 кэВ Ne⁺) поверхности катализатора 3Pd/CB (1) и образца сравнения, Pd-фольги (2).

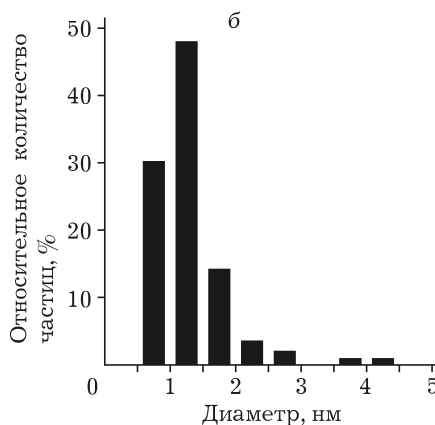
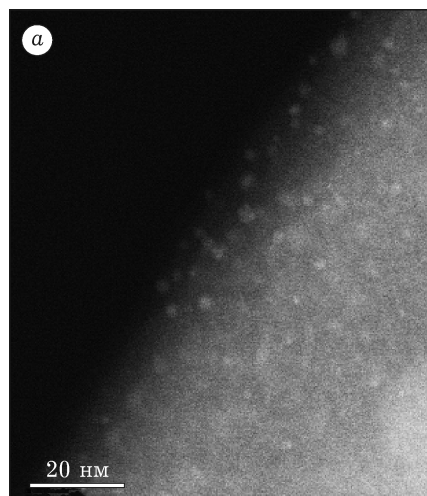


Рис. 3. STEM-снимки катализатора 2Pd/CB (а) и распределение частиц по размерам (б).

в катализаторе. Таким образом, согласно данным HS-LEIS, на внешней поверхности 3Pd/CB металла практически нет и весь палладий действительно локализован в приповерхностных слоях волокна.

Для определения размера частиц палладия катализаторы исследованы методом HAADF-STEM (рис. 3). Видно, что дисперсность частиц палладия очень высокая, средний размер частиц составляет (1.3 ± 0.5) нм. К сожалению, разрешение STEM-снимков не очень высокое, поскольку с ростом энергии электронного пучка стекло нагревается, слои стекла начинают двигаться и изображение частиц Pd размывается. Тем не менее можно предположить, что реальный размер частиц Pd может быть даже меньше наблюдаемого и достигать атомных размеров.

Интересные результаты РФЭС-исследований получены для катализаторов 1Pd/CB и

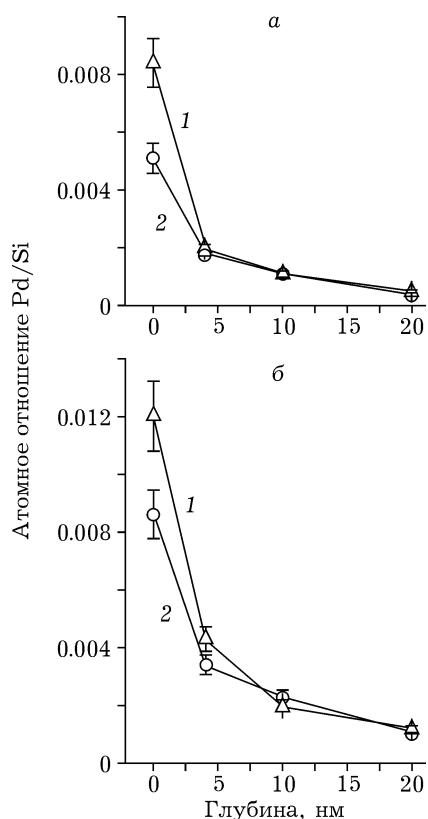


Рис. 4. Концентрационные профили Pd по глубине СВ (данные РФЭС) для образцов 1Pd/СВ (а), 2Pd/СВ (б) до (1) высокотемпературной обработки метилхлоридом и после (2).

2Pd/СВ после обработки метилхлоридом. Видно (рис. 4), что в этом случае палладий удаляется лишь с внешней поверхности волокна, в то время как его содержание в объеме остается неизменным.

Каталитические испытания

Как следует из данных рис. 5, с ростом температуры концентрации ацетилена и водорода монотонно снижаются. Соотношение H_2/C_2H_2 с увеличением степени конверсии растет, так что при полном превращении ацетилена водород еще остается в смеси. Данные по концентрации этилена ввиду его большого избытка на рис. 5 не приведены. Среди побочных продуктов преобладает этан, в то время как суммарная концентрация C_4 -продуктов приблизительно на порядок ниже. Аналогичные зависимости концентраций от времени наблюдались и для осталь-

ных синтезированных образцов. Несмотря на низкое содержание палладия (0.02 мас. %), СВ-катализаторы весьма активны в реакции, так что при температурах 360–370 К достигается полная конверсия ацетилена. Поскольку палладий локализован не только в объеме волокна, но и на его внешней поверхности, оценим вклад поверхностных частиц металла в активность катализатора. Данные РФЭС показывают, что при высокотемпературной обработке метилхлоридом они удаляются, но $Pd^{\delta+}$ -кластеры при этом не затрагиваются (см. рис. 4). Однако уменьшение количества металлического палладия на поверхности СВ не влияет на каталитическую активность, а селективность катализатора даже немного возрастает (рис. 6). Следовательно, вклад металлических частиц на внешней поверхности в скорость гидрирования ацетиле-

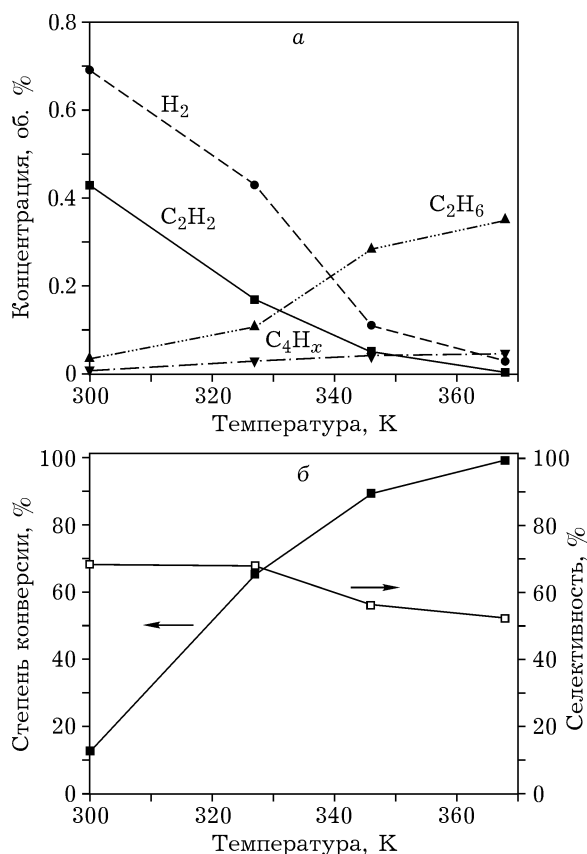


Рис. 5. Температурные зависимости концентраций углеводородов C_2 и C_4 в ходе селективного гидрирования ацетилена на катализаторе 2Pd/СВ (а) и зависимость селективности и степени конверсии от температуры (б). Исходная реакционная смесь, об. %: 0.49 C_2H_2 + 59.4 C_2H_4 + 0.76 H_2 + Ar (баланс); давление 20 атм, GHSV = 3500 $ч^{-1}$.

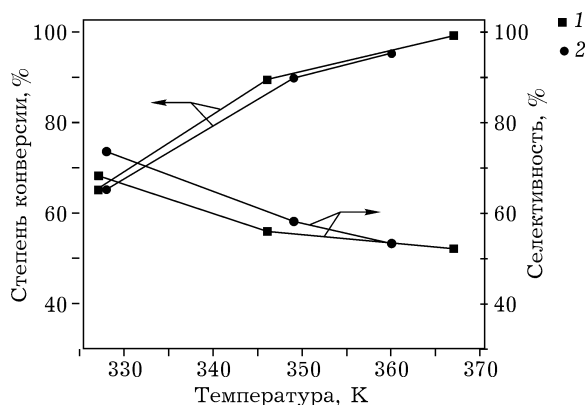


Рис. 6. Температурная зависимость степени конверсии и селективности реакции на образце 2Pd/CB до (1) и после (2) обработки метилхлоридом. Исходная реакционная смесь, об. %: 0.49 C_2H_2 + 59.4 C_2H_4 + 0.76 H_2 + Ar (баланс); давление 20 атм, GHSV = 3500 $ч^{-1}$.

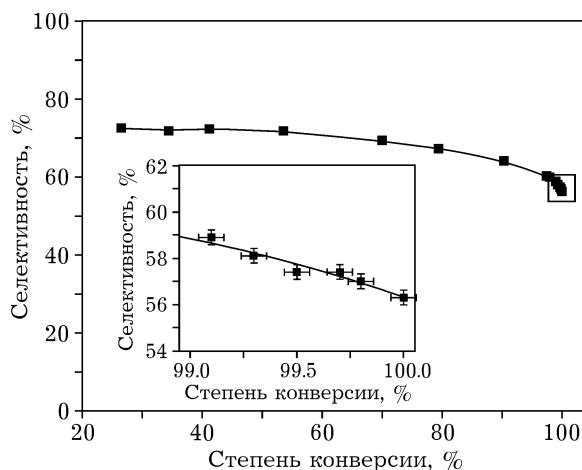


Рис. 7. Зависимость селективности реакции от степени конверсии ацетилена на катализаторе 3Pd/CB при 330 К. Исходная реакционная смесь, об. %: 0.53 C_2H_2 + 59.0 C_2H_4 + 0.78 H_2 + Ar, GHSV=1570–9000 $ч^{-1}$, давление 20 атм. На врезке: $T = 350$ К, GHSV = 2210–2840 $ч^{-1}$.

на пренебрежимо мал, и наблюдаемая активность обусловлена кластерами $Pd^{\delta+}$. Близкое электронное состояние палладия обнаружено в биметаллических Pd–Cu-катализаторах и в Pd–Ga-интерметаллидах, которые также проявили более высокую селективность в гидрировании ацетилена по сравнению с монометаллическими катализаторами [21–23].

Этот вывод подтверждают данные каталитических испытаний 3Pd/CB, в котором практически весь Pd находится в высокодисперсном состоянии в объеме СВ. Действительно, 3Pd/CB-катализатор по активности значительно превышает остальные образцы, где часть палладия находится на внешней поверхности (см. табл. 1). Важно отметить, что селективность по этилену также несколько выше. Таким образом, увеличение скорости терморазложения комплексов Pd(II) приводит к повышению активности вследствие образования большего количества Pd-кластеров.

Интересно отметить, что с ростом температуры и конверсии селективность по этилену падает слабо. Еще более пологая кривая наблюдается в изотермических условиях, когда в широком диапазоне значений степени конверсии (25–97 %) селективность снижается примерно с 70 до 60 % (рис. 7). Эта тенденция сохраняется и при степени конверсии ≥ 99 %, вплоть до полного превращения аце-

тилена (см. вставку на рис. 7). Такая картина нехарактерна для традиционных монометаллических катализаторов, где селективность реакции резко снижается, вплоть до нуля, при приближении конверсии ацетилена к 100 % [21–23]. Это связано с термодинамическими причинами, так как теплота адсорбции ацетилена на Pd намного выше по сравнению с этиленом. По этой причине при низких конверсиях селективность реакции высокая, поскольку все активные центры заняты ацетиленом, а этилен не адсорбируется и, соответственно, не гидрируется. По мере снижения концентрации ацетилена доля свободных центров палладия возрастает и становится возможным адсорбция этилена и его последующее гидрирование в этан. В результате селективность резко снижается с ростом степени конверсии ацетилена, особенно при приближении величины конверсии к 100 %.

В случае СВ-катализаторов такого снижения селективности не происходит. Это связано со способностью стекла селективно поглощать большие количества полярных (вода, аммиак) [15, 27] и легкополяризуемых молекул (ацетилен [28]) за счет их взаимодействия с гидроксильными группами стекла. Молекулы этилена и водорода не поляризуются, поэтому плохо поглощаются стеклом. Однако в отличие от этилена при поглощении водо-

рода СВ-катализатором он адсорбируется на палладии и далее быстро диссоциирует с образованием атомарного водорода, необходимого для гидрирования ацетилена. Учитывая низкие температуры, процесс абсорбции водорода и последующей диссоциации на палладии становится практически необратимым. Поскольку теплота адсорбции C_2H_4 значительно ниже по сравнению с ацетиленом, этилен практически не поглощается стеклом и не участвует в реакции даже при большом его избытке. Можно полагать, что даже при очень низкой концентрации ацетилена в газовой фазе (высокие конверсии) его концентрация в объеме стекла и на поверхности $Pd^{\delta+}$ -кластеров все еще будет высокой. Следовательно, учитывая отсутствие этилена в стекле, селективность реакции будет слабо зависеть от концентрации ацетилена в газовой фазе или его конверсии (см. рис. 7) и будет определяться лишь временем жизни образовавшегося на палладиевых центрах этилена и температурой. В идеале, если этилен успеет десорбироваться в газовую фазу раньше, чем прогидрироваться в этан, то селективность может быть близка к 100 %.

Реакция селективного гидрирования протекает в объеме СВ на глубине порядка 10 нм, поэтому целесообразно оценить вклад диффузии реагирующих молекул на наблюдаемую скорость реакции. Подробно исследована диффузия воды в силикатном стекле с использованием ИК-спектроскопии диффузного отражения. Показано [14], что коэффициент диффузии при комнатной температуре равен $2.5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$. Полагая, что коэффициенты диффузии ацетилена и воды одинаковы и принимая длину диффузионного пути l равной 10 нм, можно оценить характерное время диффузии t_D как: $l^2/D = 0.04 \text{ с}$. При комнатной температуре и низкой степени конверсии (примерно 10 %, см. рис. 5) скорость реакции можно оценить как $5 \text{ см}^3/(\Gamma_{Pd} \cdot \text{с})$. В единицах TOF (turnover frequency), т. е. скорости, отнесенной к количеству атомов палладия, она составит $2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, тогда характерное время реакции равно 50 с, что на три порядка выше характерного времени диффузии. Таким образом, каталитическая реакция протекает значительно медленнее, чем диффузия реагентов к активным центрам. Это означает,

что диффузия реагентов не лимитирует реакцию селективного гидрирования ацетилена на Pd/СВ-катализаторах и полученные кинетические зависимости обусловлены собственно каталитическими превращениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в объеме стекловолокон на глубине 10–20 нм могут быть стабилизированы высокодисперсные частицы палладия с размером примерно 1 нм, которые являются активными в селективном гидрировании ацетилена. Установлено, что с ростом скорости терморазложения комплексов Pd(II) можно значительно увеличить количество Pd-наночастиц в приповерхностных слоях СВ.

Катализаторы Pd/СВ проявили высокую селективность в широком диапазоне температур и конверсий ацетилена, в частности в области очень высоких конверсий (>99 %). Это объясняется способностью силикатных стекол абсорбировать главным образом легкополяризуемые молекулы, такие как ацетилен, но не этилен. Поэтому независимо от соотношения этилен/ацетилен в газовой фазе активные центры заняты ацетиленом даже при его экстремально низкой концентрации, а этилен в реакции не участвует. В результате Pd/СВ-катализатор показал селективность (прирост) по этилену 56 % при полной конверсии ацетилена.

Авторы благодарят В. В. Каичева, В. И. Зайковского и Н. Brongersma за РФЭС, HAADF-STEM и HS-LEIS исследования катализаторов, а также А. П. Сукнева и Е. В. Ковалева за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Derrien M. L. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1986. Vol. 27. P. 613–666.
- 2 Arnold H., Döbert F., Gaube J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol. 1. 2nd ed. // G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.). Weinheim: Wiley-VCH, 2008. P. 3271.
- 3 Bond G., Webb G., Wells P., Winterbottom J. M. // J. Catal. 1962. Vol. 1. P. 74–84.
- 4 Coq B., Figueras F. // J. Mol. Catal. A. 2001. Vol. 173. P. 117–134.
- 5 Borodzicki A., Bond G.C. // Catal. Rev. 2006. Vol. 48. P. 91–144.
- 6 Molnár B., Sárkány A., Varga M. // J. Mol. Catal. A. 2001. Vol. 173. P. 185–221.
- 7 Johnson M. M., Walker D. W., Nowack G. P. Selective Hydrogenation Catalyst: Letter US4,404,124 USA. 1983.
- 8 Corain B., Kralik M. // J. Mol. Catal. A. 2001. Vol. 173. P. 99–115.

- 9 Evangelisti C., Panziera N., D'Alessio A., Bertinetti L., Botavina M., Vitulli G. // *J. Catal.* 2010. Vol. 272. P. 246–252.
- 10 Biradar A. V., Biradar A. A., Asefa T. // *Langmuir.* 2011. Vol. 27. P. 14408–14418.
- 11 Kaur P., Hupp J. T., Nguyen S. T. // *ACS Catal.* 2011. Vol. 1. P. 819–835.
- 12 Simonova L. G., Barelko V. V., Lapina O. B., Paukshtis E. A. // *Kinet. Catal.* 2001. Vol. 42. P. 693–702.
- 13 Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F., Muilenberg G. E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* // G. E. Muilenberg (Ed). Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Corp., 1979. Vol. 188.
- 14 Glazneva T. S., Sadovskaya E. M., Suknev A. P., Goncharov V. B., Simonova L. G., Paukshtis E. A., Bal'zhinimaev B. S. // *Appl. Catal. A Gen.* 2009. Vol. 366. P. 262–268.
- 15 Glazneva T., Shmachkova V., Simonova L. G., Paukshtis E. A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2007. Vol. 92. P. 303–309.
- 16 Kim K. S., Gossmann A. F., Winograd N. // *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46. P. 197–200.
- 17 Monteiro R., Zemlyanov D., Storey J., Ribeiro F. // *J. Catal.* 2001. Vol. 201. P. 37–45.
- 18 Mason M. G. // *Phys. Rev. B.* 1983. Vol. 27. P. 748–762.
- 19 Kohiki S., Ikeda S. // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 34. P. 3786–3797.
- 20 Wertheim G. K., DiCenzo S. B., Buchanan D. N. E. // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 33. P. 5384–5390.
- 21 Kovnir K., Teschner D., Armbrüster M., Schnörch P., Hävecker M., Knop-Gericke A., Grin Y., Schlögl R. // *Bessy Highlights.* 2007. Vol. 2008. P. 22–23.
- 22 Ota A., Armbrüster M., Behrens M., Rosenthal D., Friedrich M., Kasatkin I., Girgsdies F., Zhang W., Wagner R., Schlögl R. // *J. Phys. Chem. C* 2010. Vol. 115. P. 1368–1374.
- 23 Xu C., Liu Y., Wang J., Geng H., Qiu H. // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 199. P. 124–131.
- 24 Zhang Q., Li J., Liu X., Zhu Q. // *Appl. Catal. A* 2000. Vol. 197. P. 221–228.
- 25 Feng J.-T., Ma X.-Y., Evans D.G., Li D.-Q. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50. P. 1947–1954.
- 26 Kang J., Shin E., Kim W., Park J., Moon S. // *Catal. Today.* 2000. Vol. 63. P. 183–188.
- 27 Gulyaeva Y. K., Suknev A. P., Paukshtis E. A., Bal'zhi-nimaev B. S. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2011. Vol. 357. P. 3338–3344.
- 28 Bal'zhinimaev B. S., Barelko V. V., Suknev A. P., Paukshtis E. A., Simonova L. G., Goncharov V. B., Kirillov V. L., Toktarev A. V. // *Kinet. Catal.* 2002. Vol. 43. P. 542–549.

