

УДК 544.47, 544.478, 542.8

Исследование состояния активного компонента в катализаторах Pd/Ga₂O₃ и Pd/In₂O₃ жидкофазного гидрирования ацетилен в этилен

Н. С. СМЕРНОВА¹, Д. А. ШЛЯПИН¹, О. В. ПРОТАСОВА¹, М. В. ТРЕНИХИН¹, Т. И. ГУЛЯЕВА¹, Е. Ю. ГЕРАСИМОВ², Л. С. КИБИС², Н. Б. ШИТОВА¹, Д. И. КОЧУБЕЙ², П. Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ¹

¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: everinflame@gmail.com

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Исследованы нанесенные на оксиды алюминия, галлия, индия катализаторы жидкофазного гидрирования ацетилен. Согласно результатам каталитических испытаний и физических методов, в катализаторах Pd/Ga₂O₃ и Pd/In₂O₃ наблюдается декорирование активного компонента частично восстановленным носителем. Увеличение атомной каталитической активности для образцов, нанесенных на оксиды галлия и индия, может быть связано с изменением электронной плотности активного компонента или с образованием биметаллических фаз.

Ключевые слова: жидкофазное гидрирование ацетилен, EXAFS, РФЭС, ТПВ, хемосорбция CO, Pd/Ga₂O₃, Pd/In₂O₃

ВВЕДЕНИЕ

Проблема переработки природного газа и попутных нефтяных газов в более ценные продукты имеет актуальное значение. Один из перспективных способов ее решения [1–3] – технология GTL (gas-to-liquid), предлагаемая фирмой Synfuels Int. Inc. (США) [4]. Данная технология основана на получении ацетилен окислительным пиролизом природного газа, последующем селективном гидрировании ацетилен в этилен и олигомеризации последнего с получением компонентов моторных топлив. Реакцию гидрирования ацетилен ввиду ее высокой экзотермичности предложено проводить в жидкой фазе [5]. Среди катализаторов данного процесса одним из наиболее эффективных считается нанесенный палладий, модифицированный элементами IIIA группы – индием и галлием [4–7].

Исследование интерметаллических фаз палладия и галлия показало, что, по край-

ней мере, три соединения из девяти известных для данной системы – PdGa, Pd₃Ga₇ и Pd₂Ga – могут выступать в качестве высоко-селективных катализаторов газофазного гидрирования ацетилен до этилена [8–11]. Таким образом, галлий, по-видимому, может оказывать модифицирующее действие. Известно также, что катализаторы Pd/Ga₂O₃ и Pd/In₂O₃ проявляют активность и селективны в реакциях с участием водорода (синтез метанола из CO₂ и H₂, гидрирование ацетонитрила в этиламин) [12–14], причем улучшение их каталитических свойств связывается с перераспределением электронной плотности палладия вследствие взаимодействия с носителем в восстановительной атмосфере.

Цель нашей работы – исследование взаимодействия палладия с модифицирующими оксидами Ga₂O₃ и In₂O₃ в восстановительной атмосфере. В качестве катализатора сравнения использовали известный катализатор гидрирования ацетилен Pd/Al₂O₃ [15–17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение носителей

Гранулы исходного Al_2O_3 размером 2.0–2.5 мм (квалификация “х. ч.”, $S_{\text{БЭТ}} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$) размалывали, из полученного порошка с помощью сит выделяли фракцию с размерами частиц 0.07–0.09 мм, помещали в корундовые тигли и прокаливали в муфельной печи при температуре 900 °С в течение 10 ч [18]. Коммерческие реактивы Ga_2O_3 (квалификации “ос. ч.”) и In_2O_3 (“х. ч.”) использовали без дополнительной обработки.

Приготовление образцов

Образцы, содержащие 1 мас. % Pd, нанесенного на Al_2O_3 , Ga_2O_3 и In_2O_3 , синтезировали пропиткой носителя водным раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ с упариванием раствора на водяной бане и последующей сушкой в сушильном шкафу при 120 °С в течение 2 ч. После сушки образец восстанавливали в токе водорода при температуре 200 °С в течение 3 ч. Полученные образцы испытывали в реакции жидкофазного гидрирования и исследовали физическими методами.

Каталитические испытания

Испытания образцов проводили во встряхиваемом безградиентном проточном термостатированном реакторе в следующих условиях: температура проведения реакции 40 °С, расход газовой смеси 100 мл/мин, частота качаний реактора 7–8 с⁻¹, масса навески катализатора составляла 10 мг, объем растворителя (N-метилпирролидон) – 8 мл. Состав реакционной газовой смеси, об. %: C_2H_2 4, H_2 90, He 6 (баланс). Продолжительность эксперимента составляла 220 мин.

Анализ исходной реакционной смеси и смеси продуктов реакции проводили с помощью хроматографа “Хромос ГХ-1000” с использованием капиллярной колонки (НФ – SiO_2 , рабочая температура 60 °С) и пламенно-ионизационного детектора. В качестве газа-носителя использовали азот. По площадям соответствующих пиков рассчитывали степень

превращения ацетилена (X , %) и селективность по этилену (S , %). По значениям степени превращения ацетилена рассчитывали активность W как скорость превращения ацетилена, отнесенную к 1 г катализатора. Для этих величин получали динамику от времени испытания катализатора [19]. Сравнительная оценка исследуемых характеристик различных образцов выполнена с использованием их значений в области стационарной активности катализаторов.

При сопоставлении катализаторов по величине атомной каталитической активности (АКА) оперировали активностями при достижении 50 %-й степени превращения ($X = 50$ %). Активности рассчитывали по превращению водорода, исходя из допущений, что порядок реакции по C_2H_2 близок к нулевому [15], а стехиометрическое отношение в реакции ацетилена и водорода составляет 1 : 1.

Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав оксидных носителей определяли методом порошковой дифрактометрии с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker) на K_{α} -излучении меди. Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2 2006 г.

Определение удельной поверхности

Удельную поверхность исходных носителей определяли методом БЭТ по одноточечной адсорбции азота при 77 К.

Термопрограммируемое восстановление

Образцы после сушки при 120 °С предварительно прокаливали в токе воздуха (60 мл/мин) в течение 3 ч при 350 °С для получения $\text{PdO}/\text{M}_2\text{O}_3$. Термопрограммируемое восстановление (ТПВ- H_2) проводили на хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 Micromeritics с детектором по теплопроводности в смеси 10 % H_2/Ar при скорости потока 30 мл/мин. Измерительную ячейку нагревали до 500 °С, скорость нагрева составляла 10 °С /мин.

Определение дисперсности палладия по хемосорбции СО

Для определения дисперсности палладия использовали метод импульсной хемосорбции СО. Исследование проводили на анализаторе AutoChem II 2920 Micromeritics. Перед экспериментом образцы восстанавливали в токе 10 % H_2/Ar при 200 °С в течение 60 мин, продували гелием в течение 30 мин. Хемосорбцию проводили после охлаждения образца в инертном газе до комнатной температуры. Смесь 10 об. % СО–He импульсами через равные промежутки времени подавалась в поток инертного газа-носителя (гелия). Значения дисперсности и кажущегося размера частиц рассчитывали с учетом линейной хемосорбции СО на палладии (стехиометрический коэффициент СО/Pd = 1 : 1).

Просвечивающая электронная микроскопия

Электронно-микроскопическое исследование образцов проводили с использованием электронного микроскопа JEM-2100 JEOL (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.145 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 Oxford Instruments. Суспензии образцов в спирте предварительно подвергали ультразвуковому диспергированию (УЗДН-2Т) с последующим нанесением на углеродную подложку, закрепленную на медной сетке.

Калибровка линейных размеров при измерениях диаметра частиц осуществлялась по кристаллической решетке частиц золота. При этом погрешность измерения линейных размеров на электронно-микроскопических изображениях не превышала 0.02 нм.

EXAFS-спектроскопия

EXAFS-спектры К-края поглощения палладия снимали на станции EXAFS-спектроскопии Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск). Спектры были получены с использованием синхротронного излучения при энергии электронов в накопителе ВЭПП-3, равной 2 ГэВ, и силе тока в 70 мА с

использованием разрезного кристалла Si (111) в качестве монохроматора. Все спектры сняты в режиме флюоресценции с шагом в 2.5 эВ. Сигнал от образца регистрировали с помощью сцинтилляционного детектора, работающего в токовом режиме.

Полученные спектры обработаны с использованием программы Viper по стандартной методике [20]. Спектры обрабатывались как функция $k^2\chi(k)$ в интервале волновых чисел $k = 2.50\text{--}12.00 \text{ \AA}^{-1}$. Удаление фона проводилось путем экстраполяции предкраевой области поглощения в область EXAFS полиномами Викторина. Для расчета гладкой части коэффициента поглощения была использована аппроксимация на основе трех кубических сглаживающих сплайн-функций. В качестве начальной точки E_0 спектра EXAFS использовали точку перегиба на краю поглощения.

Для получения квантово-химических данных, необходимых для расчета структурных параметров, использовалась программа FEFF-7 [21]. Данные о структуре соединений взяты из базы данных ICSD [22]. Дополнительно был снят эталонный спектр К-края поглощения Pd в палладиевой фольге.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Съемка спектров проводилась на РФЭ-спектрометре KRATOS ES 300 фирмы Kratos Analytical (Великобритания) в режиме работы рентгеновской трубки 13 кВ \times 13 мА, что соответствует рассеиваемой мощности рентгеновского излучения 170 Вт. В качестве первичного излучения использовалась K_{α} -линия алюминия с энергией фотонов 1486.6 эВ [23]. Образцы после предварительного растирания в яшмовой ступке наносили на призматический держатель с помощью двухсторонней токопроводящей липкой ленты. Для определения электронного состояния Pd получены спектры основных фотоэлектронных линий палладия с шагом развертки 0.1 эВ при постоянной энергии пропускания анализатора HV = 25 эВ. В качестве стандарта калибровки для всех образцов использовалась линия углерода C1s, энергия связи которой принималась равной 284.8 эВ.

Разложение спектров на компоненты, сглаживание и нормировку проводили с помощью оригинального пакета XPSCalc, который ранее был апробирован на ряде различных систем [24–26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика носителей

Согласно данным РФА, Al_2O_3 представляет собой смесь фаз $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~22 %), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~23 %) и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~55 %). Удельная поверхность Al_2O_3 составила $100 \text{ м}^2/\text{г}$. В образце Ga_2O_3 , по данным РФА, присутствует единственная (наиболее стабильная) модификация – $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Образец оксида индия представляет собой наиболее стабильную кубическую модификацию $\text{c-In}_2\text{O}_3$. Удельные поверхности носителей, определенные по методу БЭТ, составили 14 и $5 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $\text{c-In}_2\text{O}_3$ соответственно.

Каталитические испытания приготовленных образцов

Катализаторы, содержащие 1 мас. % палладия на оксидах галлия, индия и алюминия, испытаны в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в идентичных условиях с целью определения их характеристик. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Видно, что селективность по этану для всех катализаторов близка к нулю. Образцы, нанесенные на оксиды алюминия и галлия, сопоставимы по каталитическим свойствам. Наибольшая степень превращения ацетилена (45 %) наблюдалась для образца, нанесенного на Al_2O_3 , а минимальная (8 %) – для об-

разца, нанесенного на In_2O_3 . Для $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ установлена максимальная для данной серии образцов селективность по этилену (56 %). Ввиду низкой степени превращения ацетилена на $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ (8 %) оценить селективность по каждому из продуктов с требуемой точностью было невозможно, поэтому навеску образца увеличили в пять раз. Согласно данным табл. 1, для $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ при $X = 30 \%$ селективность по этилену составляет 53 %.

Несмотря на существенное отличие удельных поверхностей Al_2O_3 и Ga_2O_3 (100 и $14 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно, см. табл. 1), катализаторы на данных носителях характеризуются сопоставимыми значениями степени превращения ацетилена. В ходе предварительных экспериментов было установлено отсутствие как внешне-, так и внутридиффузионных кинетических ограничений для исследованных образцов. Таким образом, близкие значения активности и селективности могут быть обусловлены перераспределением электронной плотности палладия вследствие взаимодействия с Ga_2O_3 либо наличием в образце $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ менее дисперсных, но более активных фаз. Известно, что палладий на оксиде галлия при восстановлении способен образовывать биметаллические соединения, которые, согласно литературным данным, более эффективны в реакциях гидрирования ацетилена по сравнению с нанесенным металлическим палладием [9–11, 27]. Для каталитической системы $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ также характерно образование интерметаллических соединений при восстановлении, однако данных по их каталитической активности в реакции гидрирования ацетилена до настоящего времени нет. Для проверки высказанного предположения катализаторы исследованы физическими методами.

ТАБЛИЦА 1

Удельная поверхность носителей и каталитические свойства образцов $\text{Pd}/\text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)

Образцы	Масса навески, мг	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Степень превращения ацетилена $X, \%$	Селективность $S, \%$		
				C_2H_6	C_2H_4	C_4
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	10	100	45	0	48	52
$\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3$	10	14	35	0	56	43
$\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$	10	5	8	–	–	–
$\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$	50	5	30	0	53	46

Термопрограммируемое восстановление катализаторов

Результаты исследования образцов 1 % Pd/Al₂O₃, 1 % Pd/Ga₂O₃ и 1 % Pd/In₂O₃ представлены на рис. 1.

Согласно данным [28], восстановление оксида палладия водородом до металлического палладия протекает при температурах, близких к комнатной. Острые инверсные пики, наблюдаемые для образцов Pd/Al₂O₃ и Pd/Ga₂O₃ при температурах 72 и 61 °С, относятся к десорбции адсорбированного на поверхности палладия водорода, поскольку известно, что данный процесс протекает в температурном интервале 40–100 °С [11, 28, 29]. Широкий пик с максимумом при 146 °С, наблюдаемый для Pd/Al₂O₃, предположительно соответствует восстановлению частиц оксида палладия, прочно связанных с носителем [30]. Кривая ТПВ образца Pd/Ga₂O₃ имеет небольшой по интенсивности широкий пик с максимумом при 270 °С, который может соответствовать образованию интерметаллического соединения Pd₂Ga [11, 31].

В случае катализатора Pd/In₂O₃ на кривой ТПВ-пигов, аналогичных Pd/Al₂O₃ и Pd/Ga₂O₃, не обнаружено. Поглощение водорода при температуре выше 400 °С связано с частичным восстановлением оксида индия [32]. Полученные данные могут объясняться восстановлением In₂O₃, которое сопровождается инкапсулированием палладия частично восстановленным носителем.

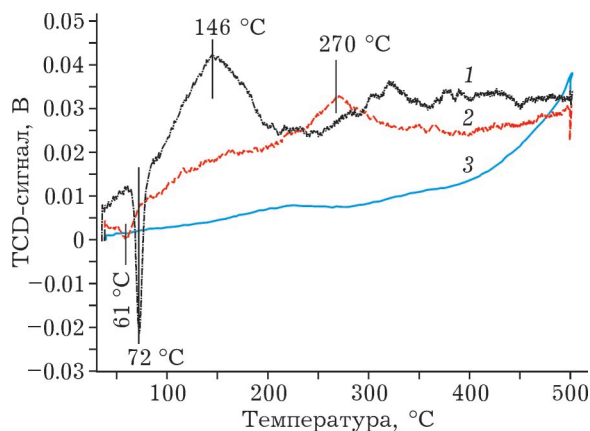


Рис. 1. Профили ТПВ-катализаторов: 1 – PdO/Al₂O₃, 2 – PdO/Ga₂O₃, 3 – PdO/In₂O₃.

EXAFS-спектроскопия

Согласно данным EXAFS-спектроскопии, в случае катализатора Pd/Al₂O₃ палладий находится в системе исключительно в металлическом состоянии (рис. 2). На это указывают наблюдаемые пики, соответствующие первым четырем координационным сферам ГЦК палладия (Pd–Pd 2.73, 3.84, 4.77, 5.35 Å).

В образце Pd/Ga₂O₃ основная часть палладия в катализаторе находится в металлическом состоянии (расстояние Pd–Pd равно 2.73 Å). Наличие пика, соответствующего расстоянию Pd–Ga 2.55 Å, позволяет предположить, что небольшая часть Pd образует нестехиометрический неоднородный сплав с галлием, восстановленным за счет эффекта спилловера водорода с палладия. Возможность образования сплава показана в работе [33].

Моделирование спектра для К-края поглощения палладия в катализаторе Pd/In₂O₃ показывает наличие двух расстояний Pd–Pd (2.76 и 3.88 Å), соответствующих расстояниям в металлическом палладии. Расстояние

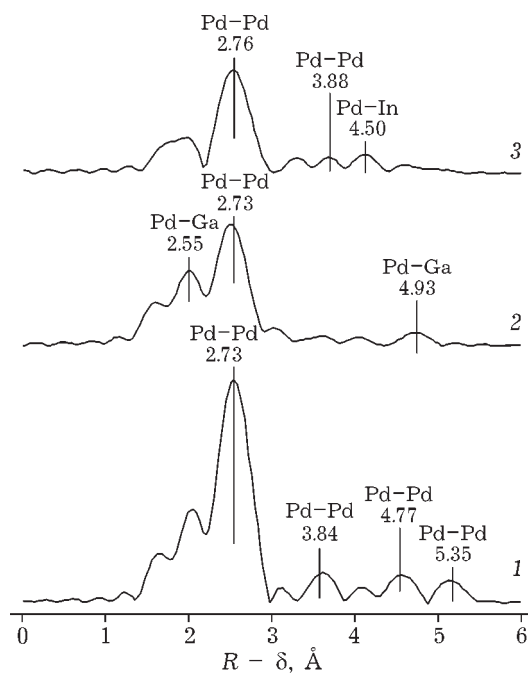


Рис. 2. Спектры EXAFS К-края поглощения Pd в образцах: 1 – 1 % Pd/Al₂O₃, 2 – 1 % Pd/Ga₂O₃, 3 – 1 % Pd/In₂O₃.

4.5 Å может быть отнесено только к расстоянию Pd–In, так как попытка моделировать данный пик расстоянием Pd–Pd приводит к отрицательным величинам координационных чисел. В данной системе, подобно ранее рассмотренной системе Pd/Ga₂O₃, также можно предположить частичное восстановление оксида индия до субоксидов или нульвалентного индия за счет спилловера водорода с частиц палладия.

Известно, что, аналогично Pd/Ga₂O₃, при восстановлении Pd/In₂O₃ происходит образование интерметаллических соединений [32], однако в данном случае достоверно зафиксировать присутствие биметаллической фазы не удалось.

Таким образом, приведенные данные EXAFS свидетельствуют в пользу того, что сопоставимые значения степени превращения ацетилена на образцах, нанесенных на оксиды галлия и алюминия, связаны с формированием в случае образца Pd/Ga₂O₃ биметаллической фазы. Расстояния в 4.93 Å для образца Pd/Ga₂O₃ и 4.50 Å для образца Pd/In₂O₃ могут указывать на декорирование частиц палладия носителями. В случае образца Pd/Ga₂O₃ снижение доступной поверхности Pd компенсируется появлением некоторого количества активных и селективных палладий-галлиевых активных центров. Низкая степень превращения ацетилена для образца Pd/In₂O₃ может объясняться блокированием частиц палладия восстановленным носителем. В случае Pd/Al₂O₃ процесса инкапсулирования при синтезе не происходит.

РФЭ-спектроскопия

С целью получения более подробной информации о состоянии активного компонента на поверхности катализатора образцы 1 % Pd/In₂O₃ и 1 % Pd/Ga₂O₃ исследованы методом РФЭ-спектроскопии.

Согласно полученным данным, палладий находится в образце Pd/Ga₂O₃ в виде металлического Pd и оксида (рис. 3, а). Интенсивный дублет с $E_{св}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 334.8$ эВ, по-видимому, относится к металлическим кластерам палладия. Значение энергии связи (334.8 эВ) несколько ниже известной величи-

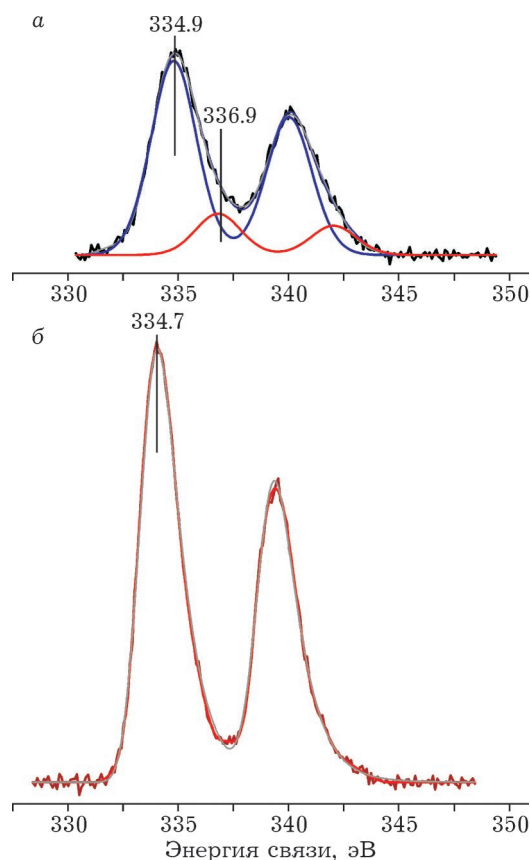


Рис. 3. Спектр Pd3d для образцов: а – 1 % Pd/Ga₂O₃, б – 1 % Pd/In₂O₃.

ны для Pd⁰ (~335.0–335.2 эВ) [34, 35]. Смещение в сторону меньших значений энергии связи может быть обусловлено частичным декорированием частиц палладия носителем, что приводит к появлению дополнительных эффектов подзарядки [24]. Менее интенсивный дублет характеризуется энергией связи 336.9 эВ, типичной для оксида палладия PdO [36, 37]. Не исключено также, что он может быть связан с присутствием совместной фазы палладия и галлия типа PdGa_xO_y, содержащей связи Pd–O, которая образуется по границам контактов металлических частиц палладия и оксида галлия.

На рис. 3, б приведен РФЭ-спектр палладия Pd3d для Pd/In₂O₃. Состояние палладия в образце Pd/In₂O₃ может быть описано одним дублетом с $E_{св}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 334.7$ эВ. Данная линия практически идеально описывается функцией Доньяка – Санджика [38], что

указывает на металлическую природу данного пика. Небольшое смещение в сторону меньших значений энергии связи относительно пика металлического палладия также может быть обусловлено декорированием частиц палладия оксидом индия.

Таким образом, данные РФЭС, как и данные EXAFS, подтверждают высказанное нами предположение о блокировке палладия носителем в обоих образцах.

Исследование Pd/Al₂O₃, Pd/Ga₂O₃ и Pd/In₂O₃ методом ПЭМ

На снимках, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 4, б), серые по контрасту частицы соответствуют оксиду алюминия, а более темные – нанесенным частицам палладия. Со-

гласно результатам ПЭМ, в катализаторе 1 % Pd/Al₂O₃ активный компонент присутствует как в виде одиночных частиц округлой формы, так и в виде агломератов. Средний размер частиц палладия составляет 3.4 нм. Гистограмма распределения частиц имеет два максимума, отвечающих интервалам 2–2.5 и 4–4.5 нм (см. рис. 4, а). Такое бимодальное распределение частиц палладия может быть связано либо со сложным фазовым составом носителя, либо с процессами, происходящими при нанесении активного компонента или при сушке.

Аналогично Pd/Al₂O₃, в образце 1 % Pd/Ga₂O₃ активный компонент присутствует в виде агломератов и одиночных частиц (рис. 5, б). Из-за близости параметров кристаллических решеток металлического палладия и палладий-галлиевых интерметаллидов однозначно ответить на вопрос, состоят ли частицы из

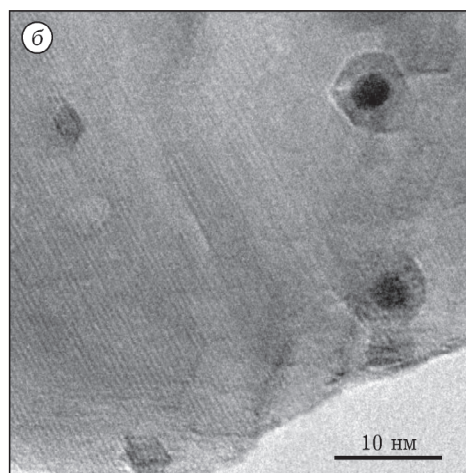
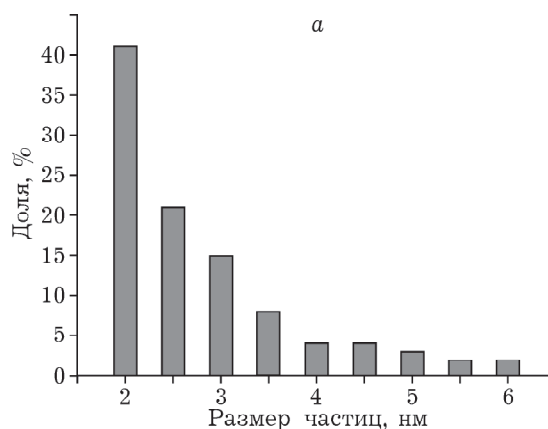
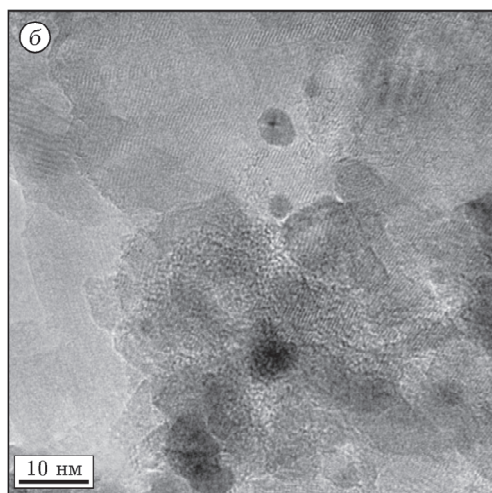
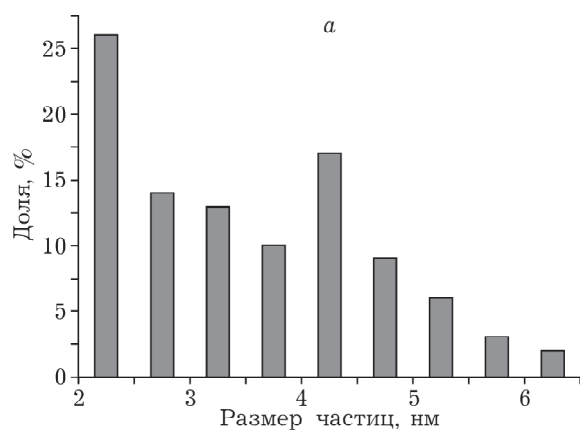


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц Pd по размерам (а) и данные ПЭМ (б) для образца 1 % Pd/Al₂O₃.

Рис. 5. Гистограмма распределения частиц по размерам (а) и данные ПЭМ (б) для образца 1 % Pd/Ga₂O₃.

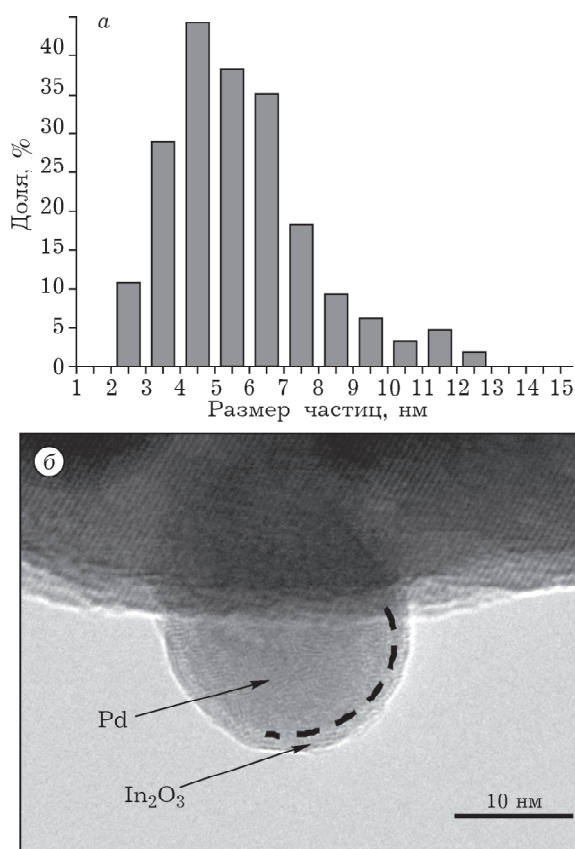


Рис. 6. Гистограмма распределения частиц по размерам (а) и данные ПЭМ (б) для образца 1 % Pd/In₂O₃.

палладия или фазы взаимодействия (сплава либо интерметаллического соединения), невозможно. Средний диаметр частиц равен 2.9 нм, при этом основная доля частиц характеризуется размером менее 2.5 нм (см. рис. 5, а). Вокруг некоторых частиц наблюдаются более темные области по сравнению с окружающим носителем (галó), что может свидетельствовать о декорировании Pd частично восстановленным оксидом галлия.

Исследование восстановленного при 200 °С образца 1 % Pd/In₂O₃ методом ПЭМ показало,

что для него характерно широкое распределение частиц по размерам от 2 до 12 нм, средний размер частиц составляет 5.7 нм (рис. 6, а). Частицы палладия окружены тонким слоем оксида индия (см. рис. 6, б). Известно, что частицы оксида индия, находящиеся рядом с палладием, способны легко отдавать или принимать кислород [39]. Таким образом, на стадии восстановления катализатора возможно декорирование частиц палладия тонким слоем In₂O₃ [39], вплоть до полного покрытия. Частицы палладия блокируются частично восстановленным носителем, чем можно объяснить относительно низкие значения степени превращения ацетилена для данного образца по сравнению с Pd/Ga₂O₃ и Pd/Al₂O₃ в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в аналогичных условиях.

Таким образом, результаты ПЭМ находятся в полном соответствии с данными EXAFS, РФЭС и каталитических испытаний: в образцах Pd/Ga₂O₃ и Pd/In₂O₃ наблюдается блокировка частиц активного компонента носителем, причем в случае палладий-индиевого образца – практически полная.

Определение дисперсности по хемосорбции СО

Результаты исследования катализаторов физическими методами указывают на наличие некоторого количества биметаллической фазы в Pd/Ga₂O₃ и различной степени блокировки активного компонента в образцах Pd/Ga₂O₃ и Pd/In₂O₃. В этой связи необходимо определить количество палладия, доступного для реакции, и атомную каталитическую активность (АКА) для всех образцов. В табл. 2 приведены данные по дисперсности и размеру частиц активного компонента, полученные методами ПЭМ и хемосорбции СО, а также расчетные значения АКА (с приведением к степени превращения ацетилена X = 50 % для всех образцов).

ТАБЛИЦА 2

Размер частиц палладия и расчетные значения АКА для катализаторов Pd/M₂O₃

Образцы	W, мл C ₂ H ₂ /(мин · г _{кат})	Средний размер частиц Pd, нм		Дисперсность Pd по хемосорбции СО, %	АКА, с ⁻¹
		ПЭМ	СО		
Pd/Al ₂ O ₃	167	3.4	4.4	25	5.8
Pd/Ga ₂ O ₃	73	2.9	9.9	11	6.1
Pd/In ₂ O ₃	15	5.7	61.1	2	9.5

Значения среднего размера частиц палладия, определенного различными методами, близки только для катализатора Pd/Al₂O₃ (3.4 и 4.4 нм). Для образцов, нанесенных на оксиды галлия и индия, значения этого параметра, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии и хемосорбции СО, отличаются в 3.4 и в 10.7 раз соответственно. Такое существенное расхождение свидетельствует о сорбции на поверхности катализатора гораздо меньшего количества СО, чем ожидалось, исходя из данных по размеру частиц палладия, полученных с помощью ПЭМ. Это служит дополнительным подтверждением блокировки активного компонента носителем. Однако не исключена ситуация, когда вследствие изменения фазового состава (образование биметаллических соединений) и/или электронного состояния активного компонента на поверхности катализатора происходит изменение стехиометрического фактора сорбции СО на Pd, поскольку в образце Pd/Ga₂O₃, наряду с металлическим палладием, присутствуют небольшие количества палладий-галлиевой фазы. В частности, на частице металлического палладия молекула СО может сорбироваться как в линейной форме (СО/Pd = 1 : 1), так и в мостиковой (СО/Pd = 1 : 2). Известны и более прочные формы сорбции СО (СО/Pd = 1 : 3) [31, 40]. Для мелких (<5 нм) частиц палладия стехиометрический фактор принимают равным единице [40]. С другой стороны, в работе [31] для катализатора Pd/Ga₂O₃ показано, что молекулы СО сорбируются на активный компонент (биметаллическую фазу Pd₂Ga) также преимущественно в линейной форме (СО/Pd = 1 : 1). Таким образом, существенные расхождения значений среднего размера частиц, скорее всего, обусловлены блокированием активного компонента носителем.

Для исследуемой серии образцов на основании данных по хемосорбции СО рассчитана атомная каталитическая активность с приведением к степени превращения ацетилена X = 50 %. Значения АКА для образцов, нанесенных на Ga₂O₃ и In₂O₃ (6.1 и 9.5 с⁻¹ соответственно), оказались выше, чем для Pd/Al₂O₃ (5.8 с⁻¹). Способность Ga₂O₃ и In₂O₃ частично восстанавливаться при относительно низкой температуре (200–300 °С) обуславливает фор-

мирование биметаллических фаз и декорирование палладия. Вероятно, декорирование частиц обеспечивает увеличение площади их контакта с носителем, в результате чего электронное состояние активного компонента изменяется. Образование биметаллических фаз также благоприятствует улучшению активности и селективности катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что в процессе синтеза катализаторов Pd/Ga₂O₃ и Pd/In₂O₃ происходит фрагментарное (а в случае образца Pd/In₂O₃ практически полное) блокирование активного компонента частично восстановленным носителем. Эффект блокирования палладия определяет более низкую степень превращения ацетилена для Pd/Ga₂O₃ (X = 35 %) и Pd/In₂O₃ (X = 8 %) по сравнению с образцом Pd/Al₂O₃ (X = 45 %), испытанным в идентичных условиях. Более высокая селективность по этилену катализатора Pd/Ga₂O₃ (56 %) по сравнению с образцом на оксиде алюминия (48 %) связана с образованием совместной палладий-галлиевой фазы.

Рассчитанные значения атомной каталитической активности для Pd/Ga₂O₃ (6.1 с⁻¹) и Pd/In₂O₃ (9.5 с⁻¹) выше, чем для Pd/Al₂O₃ (5.8 с⁻¹), что свидетельствует о положительном модифицирующем влиянии оксидов галлия и индия на палладий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-90727-моб_ст) и Министерства образования и науки РФ (контракт № 14.518.11.7022).

Авторы выражают благодарность Е. А. Аношкиной за проведение каталитических испытаний, Г. Г. Савельевой за определение удельной поверхности образцов, Н. Н. Леонтьевой за определение фазового состава носителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Япаскурт Л. Л. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2006. № 1. С. 1.
- 2 Брагинский О. Б. Мировая нефтехимическая промышленность. М.: Наука, 2003. С. 556.
- 3 Книжников А. Ю., Пусенкова Н. Н. // Экология и Энергетика: международный контекст. 2009. № 1. С. 1.
- 4 US Pat. 7692051 B2, 2010.

- 5 Официальный сайт Synfuels Int. Inc. 2008. URL: <http://www.synfuels.com>. (дата обращения: 19.11.2012).
- 6 US Pat. US2007/0021638A1, 2007.
- 7 US Pat. US2011/0217781A1, 2011.
- 8 Shao L., Zhang W., Armbruster M., Teschner D., Girgsdies F., Zhang B., Timpe O., Friedich M., Su D. S., Schlogl R. // *Angew. Chem. Int. Edition*. 2011. Vol. 50, No. 43, P.10231.
- 9 Osswald J., Kovnir K., Armbruster M., Giedigkeit R., Jentoft R. E., Wild U., Grin Yu., Schlogl R. // *J. Catal.* 2008. Vol. 258, No. 1. P. 219.
- 10 Ota A., Armbruster M., Behrens M., Rosenthal D., Friedrich M., Kasatkin I., Girgsdies F., Zhang W., Wagner R., Schlogl R. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 115, No. 4. P. 1368.
- 11 Li L., Zhang B., Kunkes E., Föttinger K., Armbruster M., Su D. S., Wei W., Schlogl R., Behrens M. // *Chem. Cat. Chem.* 2012. Vol. 4, No. 11. P. 1764.
- 12 Collins S. E., Baltanás M.A., Bonivardi A. L. // *J. Catal.* 2004. Vol. 226, No. 2. P. 410.
- 13 Iwasa N., Yoshikawa M., Arai M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. Vol. 4, No. 21. P. 5414.
- 14 Iwasa N., Yamamoto O., Tamura R., Nishikubo M., Takezawa N. // *Catal. Lett.* 1999. Vol. 62, No. 2. P. 179.
- 15 Borodzicki A., Cybulski A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. Vol. 198, No. 1–2. P. 51.
- 16 Vincent M. J., Gonzalez R. D. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. Vol. 217, No. 1–2. P. 143.
- 17 Komhom, S., Praserthdam P., Mekasuwandumrong O., Panpranot J. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2008. Vol. 94, No. 2. P. 233.
- 18 Кулько Е. В., Иванова А. С., Литвак Г.С., Крюкова Г. Н., Цыбуля С. В. // *Кинетика и катализ*. 2004. Т. 45, № 5. С. 754.
- 19 Шитова Н. Б., Шляпин Д. А., Афонасенко Т. Н., Кудря Е. Н., Цырульников П. Г., Лихолобов В. А. // *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52, № 2. С. 259.
- 20 Кочубей Д. И. ЕХАФС-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: Наука, 1992. С. 145.
- 21 Дистрибутив программы FEFF (shareware). 2004. URL: <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/welcome> (дата обращения 19.11.2012).
- 22 Кристаллографическая база ICSD (Inorganic crystal structure database). 1998. URL: <http://www.fiz- karlsruhe.de/icsd.html> (дата обращения 10.10.2012).
- 23 Методы анализа поверхностей / под ред. А. Зандерны. М.: Мир, 1979. С. 582.
- 24 Slavinskaya E. M., Stonkus O. A., Gulyaev R. V., Ivanova A. S., Zaikovskii V. I., Kuznetsov P. A., Boronin A. I. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. Vol. 401, No. 1–2. P. 83.
- 25 Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R., Boronin A. I., Kibis L. S., Slavinskaya E. M., Noskov A. S., Shikina N. V., Ushakov V. A., Ischenko A. V. // *Catal. Today*. 2012. Vol. 186, No. 1. P. 42.
- 26 Kibis L. S., Stadnichenko A. I., Koscheev S. V., Zaikovskii V. I., Boronin A. I. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116, No. 36. P. 19342.
- 27 Osswald J., Giedigkeit R., Jentoft R. E., Armbruster M., Girgsdies F., Kovnir K., Ressler T., Grin Yu., Schlogl R. // *J. Catal.* 2008. Vol. 258, No. 1. P. 210.
- 28 Iwasa N., Takezawa N. // *Top. Catal.* 2003. Vol. 22, No. 3. P. 215.
- 29 Boudart M., Hwang H. S. // *J. Catal.* 1975. Vol. 39, No. 1. P. 44.
- 30 Gopinath R., Seshu B. N., Vinod K. J., Lingaiah N., Sai P. P. // *Catal. Lett.* 2008. Vol. 120, No. 3. P. 312.
- 31 Hagofer A., Föttinger K., Girgsdies F., Teschner D., Knop-Gericke A., Schlogl R., Rupprechter G. // *J. Catal.* 2012. Vol. 286. P. 13.
- 32 Neumann M., Rauchle K., Zhang A., Armbruster M., Reschetilowski W. // 15th Int. Congr. on Catalysis. Dechema, Munich, 2012.
- 33 Smirnova N. S., Shlyapin D. A., Mironenko O. O., Anoshkina E. A., Temerev V. L., Shitova N. B., Kochubey D. I., Tsyruľnikov P. G. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2012. Vol. 358. P. 152.
- 34 Brun M., Berthet A., Bertolini J. C. // *J. Electron. Spectros. Relat. Phenom.* 1999. Vol. 104, No. 1–3. P. 55.
- 35 Suhonen S., Valden M., Pessa M., Savimaki A., Harkonen M., Hietikko M., Pursiainen J., Laitinen R. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. Vol. 207, No. 1–2. P. 113.
- 36 Pillo Th., Zimmermann R., Steiner P., Hufner S. // *J. Phys. Condens. Matter*. 1997. Vol. 9, No. 19. P. 3987.
- 37 Barr T. L. // *J. Phys. Chem.* 1978. Vol. 82, No. 16. P. 1801.
- 38 Moulder J. F., Stickle W. W., Sobol P. E., Bombard K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. USA: Perkin Elmer, Eden Prairie, 1992. P. 72.
- 39 Lorenz H., Turner S., Lebedev O. I., Van Tendeloo G., Klotzer B., Rameshan C., Pfaller K., Penner S. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. Vol. 374, No. 1–2. P. 180.
- 40 Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H. P., Okhlopkova L. B., Lisitsyn A. S., Likhilobov V. A. // *Carbon*. 2000. Vol. 38, No. 8. P. 1241.