

УДК 544.478.02, 544.478.1

Статья посвящается юбилею члена-корреспондента РАН Альберта Львовича Липидуса

“ОДНОАТОМНЫЙ” $\text{Pd}_1\text{Ag}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА С “КОРОЧКОВЫМ” РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА

© 2023 г. И. С. Машковский^{1,*}, Д. П. Мельников^{1,2}, П. В. Марков¹, Г. Н. Баева¹, Н. С. Смирнова¹, Г. О. Брагина¹, А. Ю. Стахеев^{1,**}

Поступило 26.06.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г.

Принято к публикации 25.08.2023 г.

В работе получен “одноатомный сплавной” $\text{Pd}_1\text{Ag}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор селективного гидрирования примесей ацетилена в этилене с “корочковым” распределением активной фазы по гранулам катализатора. Формирование “корочковой” структуры подтверждено методом электронно-зондового микроанализа. Установлено, что металлы преимущественно локализованы на глубине 130–160 мкм от поверхности гранул. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено формирование твердого раствора замещения PdAg с переносом электронной плотности от Ag к Pd . Формирование “одноатомных” палладиевых центров подтверждено методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO . В реакции селективного гидрирования ацетилена “одноатомный сплавной” катализатор $\text{Pd}_1\text{Ag}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ показал высокую селективность, которая радикально превышает селективность монометаллического палладиевого катализатора.

Ключевые слова: селективное гидрирование, ацетилен, “корочковые” катализаторы, палладий, серебро, биметаллические катализаторы, сплавные катализаторы, “одноатомные сплавные” катализаторы

DOI: 10.31857/S2686953523600356, EDN: JMZVQZ

ВВЕДЕНИЕ

Этилен является важнейшим мономером в нефтехимическом синтезе, который используется для получения целого ряда крупнотоннажных продуктов: полиэтилена, поливинилхлорида, ацетальдегида, окиси этилена, этилового спирта и др. [1–4]. Основной способ его получения — пиролиз нефтяного сырья (этана, прямогонного бензина, сжиженных углеводородных газов и т.д.) [5–7]. В данном процессе наряду с олефинами об-

разуются также небольшие количества (до 2%) ацетиленовых углеводородов, которые оказывают необратимое дезактивирующее действие на катализаторы полимеризации [8, 9]. В этой связи ключевым этапом при подготовке этилена для полимеризации является его очистка от ацетилена. В промышленности для этих целей используют крупнотоннажный процесс селективного каталитического гидрирования, который позволяет уменьшить концентрацию остаточного ацетилена до нескольких м. д. [10–12]. Основными требованиями, предъявляемыми к катализаторам селективного гидрирования ацетилена, являются высокая селективность в образовании этилена, а также достаточно высокая активность [10, 13].

В качестве катализаторов селективного гидрирования в промышленности наиболее часто используются нанесенные биметаллические композиции на основе Pd и второго металла M , который может быть каталитически неактивным, но при этом оказывать влияние как на геометрию активных центров Pd , так и на их электронное состояние. В сравнении с монометаллическими

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина”, 119991 Москва, Россия

*E-mail: im@ioc.ac.ru

**E-mail: st@ioc.ac.ru

аналогами, биметаллические PdM-композиции демонстрируют более высокую селективность, а также обладают большей устойчивостью к дезактивации. Среди эффективных биметаллических катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых соединений можно упомянуть PdAu [14–16], PdCu [17–20] и PdZn [21–25]. Эффективными также являются катализаторы на основе PdAg [26–33]. Несмотря на большое количество проведенных исследований, механизм увеличения селективности в PdAg-системах до сих пор остается дискуссионным. Установлено, что серебро подавляет образование Pd-гидридов [34] и приводит к геометрическому или электронному модифицированию Pd-центров катализатора [30, 35–39]. Более того, добавление серебра приводит к подавлению образования тяжелых побочных продуктов – так называемого “зеленого масла”, – которые определяют межрегенерационный пробег катализатора в промышленных условиях [37, 40, 41].

В последние несколько лет весьма перспективным направлением разработки новых типов биметаллических PdM-катализаторов является методология “одноатомных сплавных” катализаторов (в зарубежной литературе *single-atom alloy catalysts*) [42–44], активными центрами которых являются единичные Pd₁-атомы, которые изолированы друг от друга атомами второго металла. Высокая селективность в образовании олефинов, которую обеспечивают “одноатомные сплавные” катализаторы, обусловлена как однородностью активных центров и идентичностью их адсорбционно-каталитических характеристик, так и отсутствием мультиатомных поверхностных центров Pd_n ($n \geq 2$). При этом протекание реакции на Pd₁-центрах радикально увеличивает селективность гидрирования, облегчая десорбцию этилена и предотвращая тем самым его нецелевое гидрирование до этана. Ранее в работах [30, 31, 45, 46] сообщалось о биметаллических “одноатомных сплавных” PdAg-катализаторах гидрирования ацетиленовых углеводородов, отличающихся весьма высокой селективностью по целевому олефину даже при высоких конверсиях исходного субстрата. Сравнительный анализ литературных данных показывает, что применение одноатомных сплавных PdAg-катализаторов позволяет увеличить селективность гидрирования до 92–95%, тогда как на традиционных биметаллических катализаторах она не превышает 85% [31].

Из литературы также известно, что для таких быстропотекающих процессов, как гидрирование алкинов и алкадиенов, рационально использование “корочковых” катализаторов [27, 37, 41, 47, 48]. Подобная структура обеспечивает стабильную работу катализатора в кинетической области, что критически важно, поскольку диффу-

зионное торможение отрицательно сказывается на селективности по целевым продуктам, способным к дальнейшим превращениям. Например, установлено, что при газофазном гидрировании алкадиенов высокую селективность по олефинам можно достичь только при значениях модуля Тиле $\phi \leq \sqrt{2}$ (при этом сам модуль Тиле пропорционален толщине “корочки” активного металла [49]). Толщина активного слоя таких катализаторов составляет около 50–350 мкм, а весовое содержание палладия варьируется от 0.05 до 0.5 мас. % [37, 41]. В селективном гидрировании ацетилена “корочковые” катализаторы позволяют достичь высокой селективности по этилену и снизить расход благородных металлов.

Учитывая эффективность использования в селективном гидрировании алкиновых соединений как “одноатомных” катализаторов, так и катализаторов с “корочковым” распределением активного компонента, актуальной задачей является объединение этих эффективных в настоящий момент методологий с целью получения биметаллического “одноатомного сплавного” катализатора с “корочковым” распределением активного компонента. В настоящий момент информация о возможности получения подобной “комбинированной” каталитической системы в литературе отсутствует. В данной работе мы предприняли попытку получить такой PdAg/Al₂O₃-катализатор методом пропитки. Структуру катализатора изучали методами электронно-зондового микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК-спектроскопии адсорбированного СО и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Свойства катализатора были исследованы в реакции селективного гидрирования примеси ацетилена (1%) в этилене.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов. Для получения катализаторов в данной работе использован носитель сферической формы марки γ -Al₂O₃ (ИК-02-200, $S_{\text{БЭТ}} = 150 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, диаметр гранул 2–3 мм). Перед нанесением активного компонента носитель был предварительно прокален при 550°C в течение 3 ч. Палладий наносили методом пропитки по влаге емкости из раствора PdCl₂ в соляной кислоте с последующей сушкой, прокаливанием и восстановлением. Для получения биметаллического PdAg/Al₂O₃-катализатора предварительно восстановленный Pd/Al₂O₃ пропитывали по влаге емкости раствором AgNO₃ в количестве, необходимом для получения мольного соотношения Pd : Ag = 1 : 6. Пропитанный катализатор сушили и прокаливали. Детальная методика синтеза катализатора находится на стадии патентования, поэтому в данной работе не приводится. Согласно данным

оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой содержание металлов в катализаторах составило: для $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — 0.04 ± 0.003 мас. % Pd, для $\text{PdAg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — 0.04 ± 0.003 мас. % Pd и 0.24 ± 0.014 мас. % Ag, что соответствует мольному соотношению $\text{Pd} : \text{Ag} = 1 : 6$. В тексте работы катализаторы обозначены как **Pd** ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) и **Pd₁Ag₆** ($\text{PdAg}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Методы характеристики катализаторов

Электронно-зондовый микроанализ. Оценку распределения Pd и Ag по сечению гранулы катализатора проводили с помощью электронного микроанализатора Jeol JXA-iSP100, оснащенного волнодисперсионными детекторами. Исследования выполняли при ускоряющем напряжении 25 кВ. На образцы предварительно наносили углеродное покрытие для обеспечения их проводимости. Измерения производились точечно (диаметр зонда 10 мкм) по всему поперечному сечению гранулы с постоянным шагом между измерениями 20 мкм.

ПЭМ. Микрофотографии ПЭМ были получены на электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Снятую скальпелем со сферических гранул катализатора “корочку” с повышенным содержанием активного компонента измельчали в ступке и суспендировали в этаноле в ультразвуковой ванне. Каплю суспензии наносили на формваровые сетки (Ted Pella) и высушивали в вакууме. Межплоскостные расстояния в металлических кристаллах рассчитывали по микрофотографиям ПЭМ на основании картин двухмерного преобразования Фурье, применяя программу ImageJ.

ИК-спектроскопия адсорбированного CO (DRIFT-CO). Съемку инфракрасных спектров диффузного отражения адсорбированного CO проводили на ИК-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия), снабженном приставкой диффузного отражения для проведения измерений *in situ* Harrick Diffuse Reflectance Kit (Harrick Scientific Products, Inc., Великобритания) и МСТ-детектором. Катализаторы для анализа использовали в виде гранул. Необходимое количество катализатора помещали в ячейку с окнами из CaF_2 и восстанавливали в токе смеси 5% H_2/Ar при 550°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до 150°C. При температуре ниже 150°C охлаждение продолжали в потоке Ar для предотвращения образования гидроксида Pd. Регистрацию фонового спектра проводили в токе Ar. Съемку спектров адсорбированного CO (разрешение 4 см^{-1} , 250 сканов) осуществляли в токе смеси 0.5% CO/N_2 (30 мл мин^{-1}) при 50°C в течение 10 мин.

РФЭС. Исследование катализаторов методом РФЭС проводили на спектрометре PREVAC,

оснащенном анализатором высокого разрешения EA15. Для анализа использовали гранулированный, а не измельченный в порошок катализатор. Для возбуждения спектров применяли характеристическое монохроматическое рентгеновское излучение AlK_α ($h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$) и MgK_α ($h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$). Базовое давление в камере анализатора составило 5×10^{-9} Па. Энергетическая шкала спектрометра предварительно откалибрована по положению фотоэлектронных линий остовных уровней золота ($\text{Au}4f_{7/2} - 84.0 \text{ эВ}$), серебра ($\text{Ag}3d_{5/2} - 368.3 \text{ эВ}$) и меди ($\text{Cu}2p_{3/2} - 932.7 \text{ эВ}$). Для определения химического (зарядового) состояния элементов на поверхности образцов были измерены спектры регионов $\text{C}1s$, $\text{Pd}3d$, $\text{Ag}3d$, $\text{O}1s$. Спектры получали в режиме постоянной энергии пропускания 200 эВ с шагом 0.5 эВ для обзорных спектров и с шагом 0.0367 эВ для спектров пиков отдельных элементов. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали, используя линии $\text{Al}2p$ ($E_{\text{св}} = 74.5 \text{ эВ}$) и $\text{C}1s$ ($E_{\text{св}} = 284.5 \text{ эВ}$) в качестве внутреннего стандарта. Относительное содержание элементов на поверхности катализаторов и соотношение атомных концентраций определяли по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности.

Газофазное гидрирование ацетилена. Стандартные каталитические тесты проводили на установке проточного типа при соотношении $\text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_2 = 5$. Реакцию проводили при атмосферном давлении, поэтому вместо стального был использован кварцевый реактор (внутренний диаметр 5.5 мм). Это позволило избежать возможного влияния на протекание реакции материалов стенок реактора (например, таких компонентов стали как Ni и Fe), обладающих активностью при проведении реакции гидрирования. Катализатор загружали в реактор в гранулированном виде. Состав модельной газовой смеси: 1.0 об. % C_2H_2 , 93.7 об. % C_2H_4 , 5.3 об. % H_2 (суммарный поток составил 100 мл мин^{-1}). Температуру повышали ступенчато в интервале 30–110°C, контроль нагрева осуществляли при помощи хромель-алюмелевой термопары, помещенной в слой катализатора. После загрузки в реактор катализаторы восстанавливали в токе смеси 5% H_2/Ar (АО “МГПЗ”, Россия) при 550°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры в токе N_2 (чистота 5.0, АО “МГПЗ”, Россия).

Продукты реакции анализировали на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО “НПФ “Метакром””, Россия), снабженном капиллярной колонкой CP7518 ($\text{CP-Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, 50 м $\times$ 0.53 мм, 10 мкм) и пламенно-ионизационным детектором.

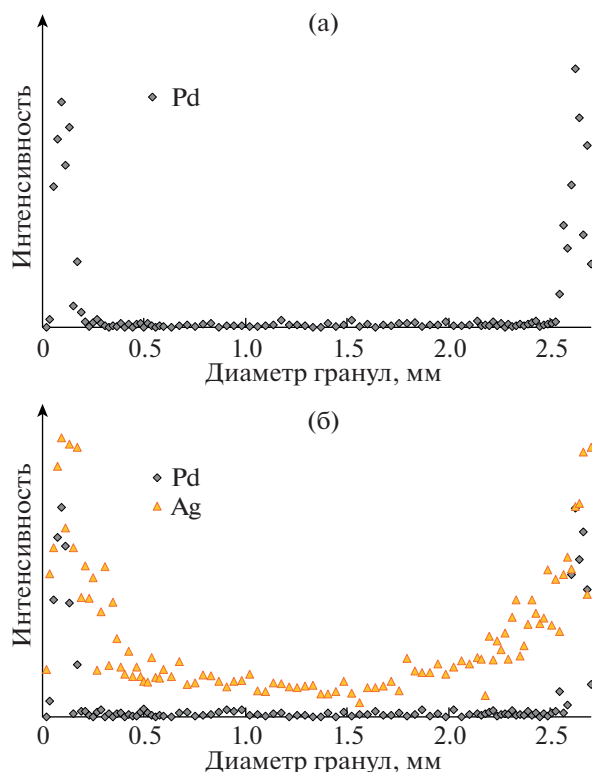


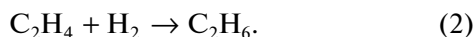
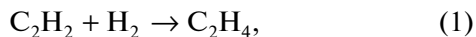
Рис. 1. Профиль распределения Pd и Ag по диаметру гранул “корочковых” Pd- (а) и Pd₁Ag₆- (б) катализаторов.

Конверсию ацетилена рассчитывали как отношение изменения количества ацетилена на выходе из реактора к количеству ацетилена на входе в реактор по площадям соответствующих хроматографических пиков по формуле:

$$X_{C_2H_2} = (C_2H_{2вх} - C_2H_{2вых}) / C_2H_{2вх},$$

где $C_2H_{2вх}$ и $C_2H_{2вых}$ — площади пиков ацетилена на входе в реактор и на выходе из него соответственно.

Хорошо известно, что селективное гидрирование ацетилена в избытке этилена сопровождается протеканием двух основных реакций: гидрирование ацетилена в этилен (1) и гидрирование этилена в этан (2):



Реакция (2) является побочной, поскольку приводит к нецелевому расходу H_2 и существенному снижению селективности в образовании этилена. Исходя из этого, величину селективности оценивали по формуле [50]:

$$S_{C_2H_4} = \Delta C_2H_2 / (\Delta C_2H_2 + \Delta C_2H_6) \times 100\%,$$

где ΔC_2H_2 — количество прореагировавшего ацетилена, а ΔC_2H_6 — количество образовавшегося этана.

Поскольку образование продуктов олигомеризации не превышало 4%, их количество при расчете не учитывалось.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение Pd и Ag по грануле катализатора и формирование “корочки” были исследованы методом электронно-зондового микроанализа. На рис. 1а, б представлены результаты микроанализа срезов гранул монометаллического Pd- и Pd₁Ag₆-катализаторов.

Палладий сконцентрирован практически исключительно в периферийном слое гранул на глубине 130–155 мкм, при этом в центре гранул Pd практически отсутствует. Локализация Ag носит менее выраженный характер несмотря на повышенную концентрацию в периферийном слое. Серебро также детектируется и по всему сечению гранулы.

Структуру синтезированных катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 2). Микрофотографии получены с образцов “корочек”, предварительно снятых с помощью скальпеля с внешней поверхности сферических гранул катализаторов. Металлические наночастицы имеют округлую форму, средний размер составляет ~11 нм для Pd и ~8 нм для Pd₁Ag₆.

На рис. 2а представлен типичный снимок металлической частицы Pd-катализатора. Наблюдаемое на выделенной области межплоскостное расстояние 2.25 Å соответствует набору плоскостей (111) кубической гранцентрированной решетки палладия. Для биметаллических наночастиц катализатора Pd₁Ag₆ (рис. 2б) величина межплоскостного расстояния d (111) составляет 2.34 Å и занимает промежуточное положение между 2.25 Å (Pd⁰) и 2.36 Å (Ag⁰), свидетельствуя об образовании твердого раствора замещения PdAg. Расчет по правилу Вегарда указывает на формирование биметаллического Pd–Ag-сплава со средним соотношением металлов Pd : Ag = 1 : 4.

Формирование “корочковой” структуры синтезированных катализаторов было также подтверждено методом РФЭС. Высокоинтенсивные спектры регистрировали с внешней поверхности гранул катализатора (рис. 3). Из приведенных данных видно, что Pd- и Ag-компоненты сконцентрированы во внешнем слое. Атомные отношения Pd/Al составили 4.83×10^{-3} и 4.80×10^{-3} для образцов Pd и Pd₁Ag₆ соответственно, что более чем на порядок превышает значение для объемного состава (1.92×10^{-4}) (табл. 1). Следует отметить, что интенсивность РФЭС-спектров Pd3d,

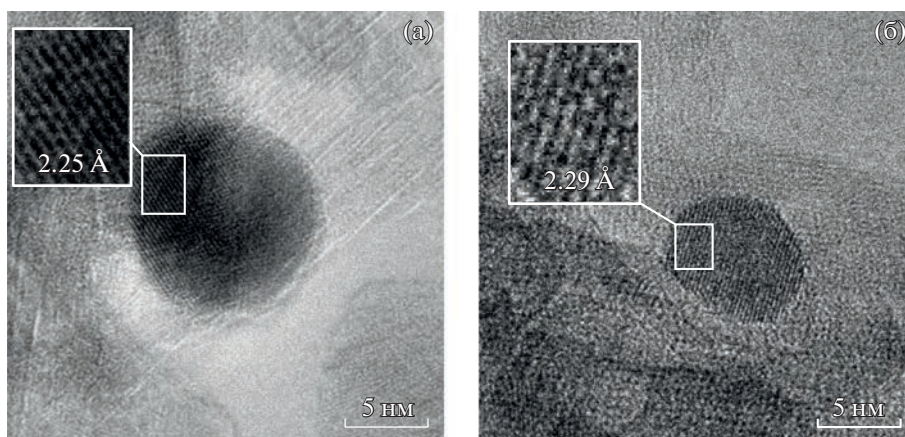


Рис. 2. Характерные ПЭМ-микрофотографии **Pd** (а) и **Pd₁Ag₆** (б) “корочковых” катализаторов.

полученных для перетертой в порошок гранулы катализатора, оказалась ниже инструментального предела обнаружения. Это наблюдение ясно указывает на то, что основная часть Pd сосредоточена в оболочке гранулы катализатора.

Данные РФЭС также подтверждают формирование PdAg-сплава. Значение энергии связи ~ 335.1 эВ в спектре $\text{Pd}3d_{5/2}$ Pd-катализатора соответствует металлическому палладию [51]. Для **Pd₁Ag₆**-катализатора значение энергии связи сдвинуто на 0.4 эВ относительно металлического палладия и составляет ~ 334.7 эВ. Такой сдвиг, согласно литературным данным [38, 51], объясняется переносом электронной плотности от Ag к Pd и свидетельствует о формировании биметаллических сплавных PdAg-частиц.

Метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО часто используется для характеристики биметаллических палладиевых катализаторов, поскольку с его помощью можно получить информацию о структуре активных центров на поверхности образца. Существует несколько различных форм адсорбции СО на палладию: линейная, когда одна молекула СО адсорбируется на единичном атоме палладия ($2100\text{--}2020\text{ см}^{-1}$), мостиковая, если СО адсорбируется на двух близлежащих атомах ($2000\text{--}1900\text{ см}^{-1}$), и трехкоординированная форма, соответствующая молекуле СО, связанной сразу с тремя атомами Pd ($1900\text{--}1800\text{ см}^{-1}$). Как правило, при адсорбции на поверхности монометаллических наночастиц преобладает мостиковая или трехкоординированная форма, что связано с более высокой теплотой адсорбции СО на таких центрах.

Согласно результатам ИК-спектроскопии, для спектров адсорбированного СО в случае обоих образцов характерно наличие двух низкоинтенсивных широких полос поглощения (п.п.) в обла-

сти $2200\text{--}2100\text{ см}^{-1}$, соответствующих п.п. газообразного СО (рис. 4).

В случае монометаллического палладиевого катализатора в ИК-спектре наблюдается интенсивная асимметричная п.п. с максимумом в области 1989 см^{-1} со слабовыраженным плечом при 1950 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям молекулы СО, координированной с двумя (мостиковая форма) или с тремя поверхностными атомами Pd (центры Pd_n , $n \geq 2$) соответственно [52–54] (рис. 4, кривая 1). Необходимо

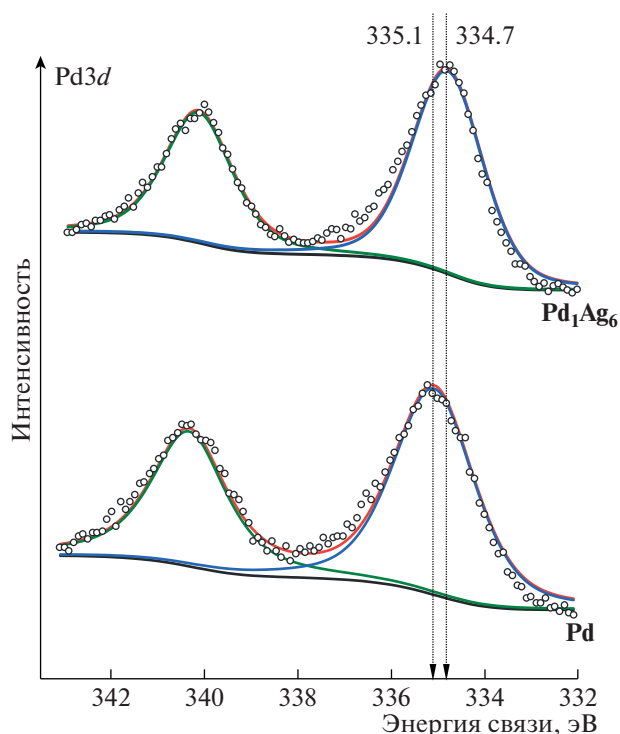


Рис. 3. $\text{Pd}3d$ РФЭС-спектры **Pd₁Ag₆** и **Pd** “корочковых” катализаторов.

Таблица 1. Атомные соотношения элементов в Pd- и Pd₁Ag₆-катализаторах согласно данным РФЭС, полученным с внешней поверхности гранулы катализатора и объемного сплава

Катализатор	Данные РФЭС			Объемный сплав		
	Ag/Pd	Pd/Al	Ag/Al	Ag/Pd	Pd/Al	Ag/Al
Pd	—	4.83×10^{-3}	—	—	1.92×10^{-4}	—
Pd₁Ag₆	5.69	4.80×10^{-3}	2.73×10^{-2}	6.01	1.92×10^{-4}	1.14×10^{-3}

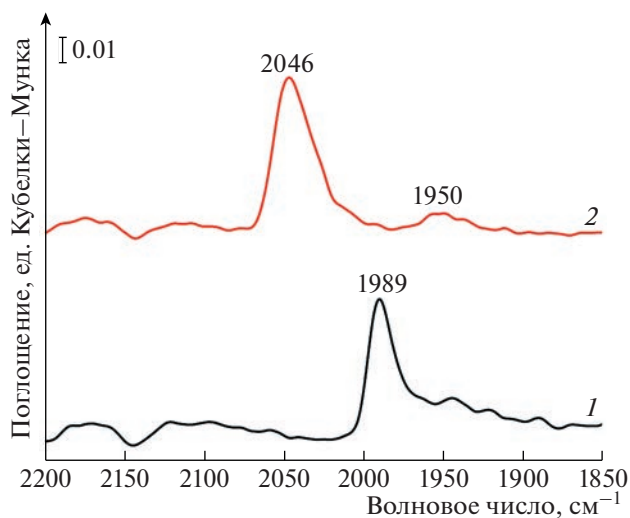
отметить, что для данного образца отсутствует сигнал в области 2090–2080 см⁻¹, характеризующий адсорбцию молекул СО на Pd в линейной форме, что может свидетельствовать об образовании хорошо окристаллизованных палладиевых частиц с преимущественным вкладом от граней Pd (111) и Pd (100) и малым количеством вершин/ребер/дефектов [53].

ИК-спектр адсорбированного СО для Pd₁Ag₆-катализатора радикально отличается от спектра Pd-образца. В нем превалирует высокоинтенсивная полоса с максимумом 2046 см⁻¹, относящаяся к молекулам СО, адсорбированным в линейной форме на поверхности катализатора. Следует отметить, что максимум п.п. линейной формы СО для Pd₁Ag₆ значительно сдвинут в сторону меньших значений волновых чисел относительно Pd, что свидетельствует о близком контакте между атомами палладия и серебра с образованием сплава [46]. Данный сдвиг, с одной стороны, объясняется уменьшением латерального взаимодействия между адсорбированными молекулами СО из-за “разбавления” палладия атомами серебра. С другой стороны, наблюдаемый эффект может быть связан с электронным взаимодействием

между атомами Pd и Ag, приводящим к увеличению электронной плотности на атоме Pd, что, в свою очередь, способствует росту электронной плотности на разрыхляющей орбитали адсорбированного СО и, как следствие, ослаблению прочности связи C=O.

О формировании структуры “одноатомных” изолированных центров Pd₁ на поверхности Pd₁Ag₆-катализатора свидетельствует крайне низкая интенсивность полос поглощения в области ниже 2000 см⁻¹, характерных для мультиточечной адсорбции молекул СО. Так, отношение интегральной интенсивности полосы поглощения при 1950 см⁻¹, характерной для мостиковой формы адсорбированного СО (I_{bridge}) к сумме интенсивностей полос поглощения мостиковой и линейной форм адсорбированного СО (I_{linear}), рассчитанное из соотношения $I_{\text{bridge}}/(I_{\text{linear}} + I_{\text{bridge}})$, составляет 0.11. С учетом того, что коэффициент экстинкции линейной формы адсорбированного СО в 20–25 раз ниже, чем коэффициент экстинкции мостиковой формы [55, 56], можно заключить, что доля мультиатомных центров Pd_n ($n \geq 2$) не превышает 0.57%.

Весьма информативным методом, позволяющим доказать формирование “одноатомной” структуры биметаллического катализатора, является EXAFS. Ранее для PdCu-катализатора были получены убедительные доказательства “одноатомности”, основанные на том, что в спектрах детектируется единственный сигнал, соответствующий координационной сфере Pd–Cu с межатомным расстоянием 2.55 Å, отличным от такового для пары Pd–Pd (2.74 Å) [30]. К сожалению, для системы Pd–Ag метод EXAFS не позволяет уверенно судить об образовании “одноатомной” Pd₁-структуры в результате замены атомов Pd на атомы Ag в ближайшей координационной сфере. Это связано с практически идентичным размером атомов и атомных весов Pd и Ag, поскольку они являются соседями по Периодической таблице и межатомное расстояние Pd–Ag очень близко к межатомному расстоянию Pd–Pd (2.82 и 2.74 Å соответственно). Проблемы, возникающие при использовании метода EXAFS для определения структуры ближайшего окружения атома Pd в “одноатомных” PdAg-катализаторах подробно рассмотрены в работе [57].

**Рис. 4.** ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного СО для Pd (1) и Pd₁Ag₆ (2) “корочковых” катализаторов.

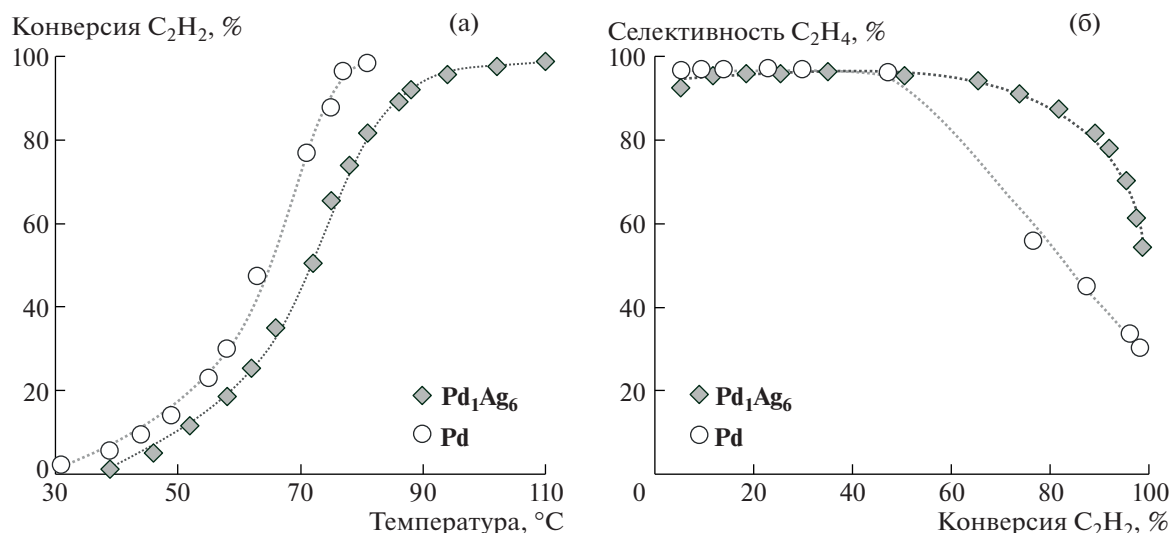


Рис. 5. Каталитические свойства синтезированных “корочковых” катализаторов Pd и Pd_1Ag_6 в реакции селективного гидрирования ацетилена: зависимость конверсии ацетилена от температуры (а) и селективности по этилену от конверсии ацетилена (б).

Таким образом, по результатам физико-химического исследования можно заключить, что синтезированные Pd - и Pd_1Ag_6 -катализаторы обладают “корочковым” распределением активного компонента, при этом образец Pd_1Ag_6 имеет “одноатомную сплавную” структуру активных центров Pd_1 , изолированных друг от друга атомами Ag .

Каталитические свойства полученных катализаторов были протестированы в реакции селективного гидрирования примеси ацетилена в этилене (рис. 5). Биметаллический Pd_1Ag_6 -катализатор несколько менее активен, чем референсный Pd -образец: при 70 $^\circ\text{C}$ конверсия ацетилена на Pd_1Ag_6 составляет 46%, что в 1.6 раза ниже, чем на монометаллическом Pd (73%) (рис. 5а). При использовании Pd_1Ag_6 -катализатора для достижения 90%-й конверсии ацетилена требуется повышение температуры реакции на 10 $^\circ\text{C}$ — с 75 до 85 $^\circ\text{C}$.

Зависимости селективности образования этилена от конверсии ацетилена на синтезированных “корочковых” катализаторах представлены на рис. 5б. Для обоих катализаторов в области конверсий ацетилена до 50% характерна высокая селективность на уровне 96%. Однако для Pd -образца последующий рост конверсии ацетилена приводит к резкому снижению селективности до 30%, что свидетельствует о вовлечении в реакцию гидрирования этилена, образующегося в ходе гидрирования ацетилена, либо изначально находящегося в газовом потоке. В случае Pd_1Ag_6 высокие (>90%) значения селективности по этилену сохраняются вплоть до достижения 80% конверсии исходного ацетилена, после чего селективность на

данном катализаторе начинает незначительно снижаться. Необходимо отметить, что результаты, полученные для образца Pd_1Ag_6 , находятся на уровне лучших промышленных катализаторов гидрирования [32, 33].

Высокую селективность Pd_1Ag_6 -катализатора можно объяснить формированием центров Pd_1 , изолированных атомами Ag , что подтверждено данными физико-химического анализа. Такая структура приводит к преимущественному снижению энергии адсорбции этилена, что облегчает его десорбцию с поверхности катализатора и предотвращает последующее нежелательное гидрирование в этан [31].

ВЫВОДЫ

В данной работе методом пропитки были синтезированы Pd - и Pd_1Ag_6 -катализаторы. Рядом физико-химических методов была установлена возможность формирования “одноатомного сплавного” Pd_1Ag_6 -катализатора селективного гидрирования ацетилена с “корочковым” распределением активного компонента. Кроме того, для PdAg -наночастиц, локализованных на поверхности гранул катализатора, было зафиксировано формирование твердого раствора замещения PdAg , в котором электронная плотность смещена от серебра к палладию. Pd_1Ag_6 -катализатор проявил чрезвычайно высокую селективность по этилену в сравнении с монометаллическим Pd -образцом сравнения, также обладающего “корочковым” распределением активного компонента.

Результаты настоящей работы указывают на возможность создания “одноатомных” “корочковых” катализаторов селективного гидрирования ацетилена. Тем не менее необходимы дальнейшие исследования по оптимизации их состава и условий приготовления для дальнейшего совершенствования параметров “активность–селективность”. В настоящий момент в нашей лаборатории ведутся работы по синтезу “корочковых” катализаторов с разным атомным соотношением Pd : Ag на том же типе носителя Al_2O_3 . Полученные данные позволяют оценить влияние концентрации Ag на формирование “одноатомной” поверхностной структуры сплавного PdAg-катализатора с “корочковым” распределением активного компонента, степень ее устойчивости и характеристики “активность–селективность” в реакции селективного гидрирования ацетилена. Результаты будут представлены в отдельной публикации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М.В. Решетину (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва) за исследование катализаторов методом ПЭМ, а также ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН” и лично к.х.н. А.А. Садовникова за исследование катализаторов методом РФЭС.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00301, <https://rscf.ru/project/23-13-00301/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao Y., Neal L., Ding D., Wu W., Baroi C., Gaffney A.M., Li F. // *ACS Catal.* 2019. V. 9. P. 8592–8621. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02922>
2. Shen F., Wang X., Huang L., Ye Z., Qian F. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 1686–1700. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05247>
3. Sundaram K.M., Shreehan M.M., Olszewski E.F. Ethylene. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. V. 9. John Wiley & Sons, 2000. P. 431. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0520082519211404.a01.pub3>
4. Zimmermann H., Walzl R. Ethylene. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. V. 13. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. P. 465. https://doi.org/10.1002/14356007.a10_045.pub3
5. Akah A., Williams J., Ghrami M. // *Catal. Surv. Asia*. 2019. V. 23. P. 265–276. <https://doi.org/10.1007/s10563-019-09280-6>
6. Gholami Z., Gholami F., Tişler Z., Tomas M., Vakili M. // *Energies*. 2021. V. 14. P. 1089. <https://doi.org/10.3390/en14041089>
7. Zakria M.H., Mohd Nawawi M.G., Abdul Rahman M.R., Saudi M.A. // *Polyolefins J.* 2021. V. 8. P. 105–113. <https://doi.org/10.22063/poj.2021.2795.1169>
8. Borodziński A., Bond G.C. // *Catal. Rev.* 2008. V. 50. P. 379–469. <https://doi.org/10.1080/01614940802142102>
9. Arnold H., Döbert F., Gaube J. Organic Reactions: Hydrogenation Reactions: Selective Hydrogenation of Hydrocarbons. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. (Eds.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. P. 3266–3284. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0166>
10. Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Пыркульников П.Г. // *Рос. хим. ж.* 2018. Т. 62. С. 89–109. <https://doi.org/10.1134/S1070363220060298>
11. McCue A.J., Anderson J.A. // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2015. V. 9. P. 142–153. <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1516-4>
12. Shittu T.D., Ayodele O.B. // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2022. V. 16. P. 1031–1059. <https://doi.org/10.1007/s11705-021-2113-3>
13. Ravanchi M.T., Sahebdehfar S., Komeili S. // *Rev. Chem. Eng.* 2018. V. 34. P. 215–237. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0036>
14. Concepción P., García S., Hernández-Garrido J.C., Calvino J.J., Corma A. // *Catal. Today*. 2016. V. 259. P. 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.022>
15. Николаев С.А., Кротова И.Н. // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. С. 442–448. <https://doi.org/10.7868/S0028242113050079>
16. Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Datye A.K., Kumar D., Goodman D.W. // *Catal. Lett.* 2003. V. 86. P. 1–8. <https://doi.org/10.1023/A:1022694505504>
17. Zhang R., Zhang J., Zhao B., He L., Wang A., Wang B. // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. P. 27936–27949. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08125>
18. McCue A.J., Shepherd A.M., Anderson J.A. // *Catal. Sci. Tech.* 2015. V. 5. P. 2880–2890. <https://doi.org/10.1039/C5CY00253B>
19. Cao X., Mirjalili A., Wheeler J., Xie W., Jang B.W.-L. // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2015. V. 9. P. 442–449. <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1547-x>
20. Friedrich M., Villaseca S.A., Szentmiklósi L., Teschner D., Armbrüster M. // *Materials*. 2013. V. 6. P. 2958–2977. <https://doi.org/10.3390/ma6072958>
21. Glyzdova D.V., Smirnova N.S., Leont'eva N.N., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Vershinin V.I., Shlyapin D.A., Tsyrl'nikov P.G. // *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. P. 140–146. <https://doi.org/10.1134/S0023158417020057>
22. Glyzdova D.V., Afonasenkov T.N., Khranov E.V., Trenikhin M.V., Prosvirin I.P., Shlyapin D.A. // *Chem-CatChem*. 2022. V. 14. e202200893. <https://doi.org/10.1002/cctc.202200893>
23. Машковский И.С., Ткаченко О.П., Баева Г.Н., Стасеев А.Ю. // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50.

- P. 798–805.
<https://doi.org/10.1134/S0023158409050206>
24. Meunier F., Maffre M., Schuurman Y., Colussi S., Trovarelli A. // *Catal. Commun.* 2018. V. 105. P. 52–55.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.11.012>
25. Mashkovsky I.S., Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Rassolov A.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. // *Mendelev Commun.* 2018. V. 28. P. 152–154.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.014>
26. Praserttham P., Ngamsom B., Bogdanchikova N., Phatanasri S., Pramothana M. // *Appl. Catal. A: General.* 2002. V. 230. P. 41–51.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00993-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00993-0)
27. Takht Ravanchi M., Sahebdehfar S., Rahimi Fard M., Moosavi H. // *Iran. J. Chem. Eng.* 2021. V. 18. P. 19–30.
<https://doi.org/10.22034/ijche.2021.269052.1382>
28. Delgado J.A., Benkirane O., de Lachaux S., Claver C., Ferré J., Curulla-Ferré D., Godard C. // *ChemNanoMat.* 2022. V. 8. e202200058.
<https://doi.org/10.1002/cnma.202200058>
29. Kley K.S., De Bellis J., Schüth F. // *Catal. Sci. Technol.* 2023. V. 13. P. 119–131.
<https://doi.org/10.1039/D2CY01424F>
30. Pei G.X., Liu X.Y., Wang A., Lee A.F., Isaacs M.A., Li L., Pan X., Yang X., Wang X., Tai Z., Wilson K., Zhang T. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 3717–3725.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00700>
31. Chai S., Gao D., Xia J., Yang Y., Wang X. // *ChemCatChem.* 2023. V. 15. e202300217.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202300217>
32. Pachulski A., Schödel R., Claus P. // *Appl. Catal. A: General.* 2012. V. 445–446. P. 107–120.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.018>
33. Gotz D., Kuhn M., Claus P. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 94. P. 594–604.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.10.005>
34. Zhang Q., Li J., Liu X., Zhu Q. // *Appl. Catal. A.* 2000. V. 197. P. 221–228.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00463-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00463-9)
35. Huang D.C., Chang K.H., Pong W.F., Tseng P.K., Hung K.J., Huang W.F. // *Catal. Lett.* 1998. V. 53. P. 155–159.
<https://doi.org/10.1023/a:1019022326090>
36. Zhang Y., Diao W., Williams C.T., Monnier J.R. // *Appl. Catal. A.* 2014. V. 469. P. 419–426.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.024>
37. Kuhn M., Lucas M., Claus P. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 6683–6691.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01682>
38. Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Khramov E.V., Leont'eva N.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V., Shlyapin D.A. // *Appl. Catal. A.* 2020. V. 600. P. 117627.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117627>
39. Lee J.H., Kim S.K., Ahn I.Y., Kim W.-J., Moon S.H. // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. P. 1251–1254.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.04.015>
40. Ahn I.Y., Lee J.H., Kim S.K., Moon S.H. // *Appl. Catal. A.* 2009. V. 360. P. 38–42.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.044>
41. Pachulski A., Schödel R., Claus P. // *Appl. Catal. A.* 2011. V. 400. P. 14–24.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.019>
42. Hannagan R.T., Giannakakis G., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C.H. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. P. 12044–12088.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00078>
43. Giannakakis G., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C.H. // *Acc. Chem. Res.* 2019. V. 52. P. 237–247.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00490>
44. Машковский И.С., Марков П.В., Рассолов А.В., Патель Е.Д., Стахеев А.Ю. // *Успехи химии.* 2023. Т. 92. № 8. RCR5087.
<https://doi.org/10.59761/RCR5087>
45. Рассолов А.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Машковский И.С., Стахеев А.Ю. // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. С. 837–847.
<https://doi.org/10.31857/S0453881120060131>
46. Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Baeva G.N., Markov P.V., Smirnova N.S., Wärnå J., Stakheev A.Yu., Murzin D.Yu. // *Mol. Catal.* 2021. V. 506. P. 111550.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111550>
47. Schimpf S., Gaube J., Claus P. Selective Hydrogenation of Multiple Unsaturated Compounds. In: *Basic Principles in Applied Catalysis*. Springer Series in Chemical Physics. Baerns M. (Ed.). V. 75. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. P. 85–123.
https://doi.org/10.1007/978-3-662-05981-4_3
48. Takht Ravanchi M., Sahebdehfar S. // *Appl. Catal. A.* 2016. V. 525. P. 197–203.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.07.014>
49. Wuchter N., Schäfer P., Schüler C., Gaube J., Miede G., Fuess H. // *Chem. Eng. Technol.* 2006. V. 29. P. 1487–1495.
<https://doi.org/10.1002/ceat.200600237>
50. Osswald J., Kovnir K., Armbrüster M., Giedigkeit R., Jentoft R.E., Wild U., Grin Yu., Schlögl R. // *J. Catal.* 2008. V. 258. P. 219–227.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.06.014>
51. Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Markov P.V., Rassolov A.V., Smirnova N.S., Baeva G.N., Rameshan C., Rameshan R., Zubavichus Ya.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 604. P. 154497.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154497>
52. Kim S.K., Kim C., Lee J.H., Kim J., Lee H., Moon S.H. // *J. Catal.* 2013. V. 306. P. 146–154.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.018>
53. Lear T., Marshall R., Lopez-Sanchez J.A., Jackson S.D., Klapotke T.M., Baumer M., Rupprechter G., Freund H.J., Lennon D. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 174706.
<https://doi.org/10.1063/1.2101487>
54. Cabilla G.C., Bonivardi A.L., Baltanás M.A. // *Catal. Lett.* 1998. V. 55. P. 147–156.
<https://doi.org/10.1023/A:1019095231484>

55. Vannice M.A., Wang S.Y. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2543–2546.
<https://doi.org/10.1021/j150617a026>
56. Рассолов А.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Смирнова Н.С., Казаков А.В., Машковский И.С., Бухтияров А.В., Зубавичус Я.В., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. С. 676–686.
<https://doi.org/10.31857/S045388112005010X>
57. Aich P., Wei H., Basan B., Kropf A.J., Schweitzer N.M., Marshall C.L., Miller J.T., Meyer R. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 18140–18148.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01357>

SINGLE-ATOM ALLOY Pd₁Ag₆/Al₂O₃ EGG-SHELL CATALYST FOR SELECTIVE ACETYLENE HYDROGENATION

I. S. Mashkovsky^{a,#}, D. P. Melnikov^{a,b}, P. V. Markov^a, G. N. Baeva^a, N. S. Smirnova^a, G. O. Bragina^a, and A. Yu. Stakheev^{a,##}

^a*Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow 119991, Russian Federation*

^b*Gubkin University, Moscow 119991, Russian Federation*

[#]*E-mail: im@ioc.ac.ru*

^{##}*E-mail: st@ioc.ac.ru*

In this work, a single-atom alloy Pd₁Ag₆/Al₂O₃ catalyst for the selective hydrogenation of acetylene was obtained with an egg-shell distribution of the active phase over the catalyst granules. The formation of an egg-shell structure was confirmed by electron probe microanalysis. It was found that metals are predominantly localized at a depth of 130–160 μm from the surface of the granules. Transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy have revealed the formation of a substitutional PdAg solid solution with electron density transfer from Ag to Pd. The formation of Pd₁ single sites was confirmed by FTIR spectroscopy of adsorbed CO. In the selective hydrogenation of acetylene the synthesized single-atom alloy Pd₁Ag₆/Al₂O₃ with egg-shell distribution showed high selectivity, which radically exceeds the selectivity of the palladium counterpart.

Keywords: selective hydrogenation, acetylene, egg-shell catalyst, Pd, Ag, bimetallic catalysts, alloy catalysts, single-atom alloy catalysts