

УДК 544.452:544.47:535-34:54.057

Исследование алюмопалладиевых катализаторов селективного гидрирования ацетилена в этилен, приготовленных методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза

О. О. МИРОНЕНКО¹, Н. Б. ШИТОВА¹, Н. С. СМИРНОВА¹, Д. И. КОЧУБЕЙ², Л. С. КИБИС², Р. В. ГУЛЯЕВ², А. И. БОРОНИН², П. Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ¹

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

E-mail: olesyashsh@rambler.ru

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

Аннотация

Проведено исследование нанесенных алюмопалладиевых катализаторов, полученных методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ), для реакции селективного жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен в присутствии CO. Согласно результатам каталитических испытаний, в случае проведения реакции при 60 °С ПСТ-катализаторы уступают по своим характеристикам образцу, приготовленному традиционным способом. При температуре 90 °С катализатор, приготовленный методом ПСТ при использовании в качестве топливной добавки лимонной кислоты, по своим каталитическим свойствам близок к образцу, приготовленному традиционным методом. Согласно результатам EXAFS и РФЭС, в исходных ПСТ-катализаторах палладий находится в окисленной и восстановленной формах, соотношение которых зависит от природы и содержания топливной добавки. Установлено, что оксид палладия в ПСТ-катализаторах быстро восстанавливается в реакционных условиях до Pd-нульвалентного, на что указывают результаты исследования ПСТ-катализаторов до и после реакции методом EXAFS.

Ключевые слова: поверхностный самораспространяющийся термосинтез, жидкофазное гидрирование ацетилена, EXAFS, РФЭС, Pd/Al₂O₃

ВВЕДЕНИЕ

Реакция жидкофазного гидрирования ацетилена до этилена играет ключевую роль в цепочке превращений процесса GTL (gas to liquid, “газ в жидкость”): окислительный пиролиз метана > ацетилен > этилен (важнейшее сырье нефтехимической промышленности) > олигомеры (моторное топливо). Эта технология в демонстрационном масштабе реализована фирмой Synfuels International, Inc. (GTL-технологии) [1, 2]. В реакции селективного гидрирования ацетилена наиболее активны палладиевые катализаторы, нанесенные на различные носители [2–8], при этом для повышения селективности процесса по ацетилену вводят газофазный модификатор CO [6].

Активность и селективность катализаторов в значительной степени определяются свойствами нанесенного металла, а именно степенью окисления и дисперсностью, которые зависят от способа получения катализаторов. Традиционный метод получения нанесенных палладиевых катализаторов заключается в пропитке различных носителей раствором предшественника активного компонента, сушке, прокаливании и восстановлении. При длительном прокаливании и восстановлении при повышенных температурах образующиеся частицы металлического палладия частично спекаются, что может привести к снижению селективности по этилену, которая, согласно литературным данным, зависит от дисперсности [6]. Кроме того, данный способ

получения катализаторов достаточно трудоемкий и энергозатратный. Современные катализаторы селективного гидрирования должны удовлетворять определенному комплексу требований, один из которых – простота получения и низкая себестоимость катализатора [8].

В последнее время для получения катализаторов широко применяются методы горения, среди которых необходимо отметить следующие: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), синтез горением растворенных предшественников (ГРП) и различные модификации ГРП – самораспространяющееся золь-гель горение (СЗГГ), горение пропитанного носителя (ГПН) и горение нанесенных активных пропитанных слоев (ГАПС) [9].

На данный момент в литературе имеется несколько работ, посвященных приготовлению палладиевых катализаторов гидрирования методом термосинтеза – горения в пламени [10].

Развиваемый нами метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ) [9] заключается в самораспространяющемся по слою гранул, блоку или стеклоткани беспламенном горении предшественников активного компонента (самых или с топливными добавками), нанесенных на поверхность носителя. В результате за короткое время (минуты) можно приготовить образец с дисперсными и дефектными активными компонентами на поверхности, при этом температуру синтеза можно варьировать в диапазоне 300–1000 °С.

Таким образом, ПСТ позволяет осуществлять быстрый синтез металлоксидных и металлических катализаторов на носителях разной природы, варьируя в широких пределах состав катализаторов и параметры синтеза для получения требуемых физико-химических и каталитических свойств. При этом относительная экологическая безвредность, низкие энергетические затраты и технологичность процесса определяют перспективность данного метода.

Цель данной работы – сравнительное исследование нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ палладиевых катализаторов селективного жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен в присутствии СО, приготовленных как традиционным методом (пропитка, сушка, восстано-

вление), так и методом ПСТ. В последнем случае исследовали влияние топливных добавок (глюкозы и лимонной кислоты) на процесс ПСТ и на структуру и каталитические свойства получаемых катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Образцы $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приготовлены методом ПСТ. Для сравнения такой же по брутто-составу катализатор синтезирован традиционным методом (пропитка, сушка, восстановление в токе водорода при 200 °С в течение 3 ч).

В качестве носителя выбран $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, представляющий собой сферические гранулы размером около 2 мм (“Рязанский НПК”, Рязань) с $S_{\text{БЭТ}} = 196 \text{ м}^2/\text{г}$, которые предварительно прокаливали при 580 °С в течение 6 ч.

При синтезе катализаторов использовали $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ как предшественник активного компонента, а также лимонную кислоту (ЛК) и глюкозу (ГЛ) в качестве топливных добавок (ТД).

Приготовлена серия образцов, содержание палладия в которых составляло 0.4 мас. % в расчете на металл.

Нанесение палладия на поверхность оксида алюминия проводили методом пропитки по влагоемкости раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ заданной концентрации, который содержал определенное количество ТД. Высушенный на воздухе при 120 °С в течение 2 ч образец с нанесенными нитратом палладия и ТД помещали в реактор ПСТ [9]. Через реактор в течение 30 мин пропускали нагретый до 80 °С воздух (расход воздуха 4.3 л/мин). После установления в реакторе требуемой температуры термостатирования (80 °С) подавали напряжение на нихромовую спираль в нижней части слоя гранул для инициирования экзотермической самораспространяющейся по образцу реакции беспламенного твердофазного горения. Время инициирования составляло около 30 с при температуре спирали около 750 °С. Температуру в слое (во фронте) определяли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Расход воздуха при синтезе был равным 1.0 л/мин. После прохождения фронта беспламенного горения подача воздуха прекращалась.

Заметим, что образцы, приготовленные методом ПСТ, далее не подвергались дополнительной обработке в токе водорода.

Каталитические испытания

Каталитические испытания приготовленных образцов в реакции селективного жидкофазного гидрирования ацетилена до этилена в присутствии СО, улучшающего селективность процесса по этилену [2], проводили во встряхиваемом, безградиентном, проточном, термостатированном реакторе в следующих условиях: $P = 1$ атм, объем газовой смеси $V_{r/c} = 100$ мл/мин, частота качаний “утки” 6 с^{-1} ; масса катализатора 0.30 г. Образцы предварительно измельчали до фракции <0.2 мм. В качестве растворителя использовали N-метилпирролидон. Состав реакционной газовой смеси был следующим, об. %: C_2H_2 4, H_2 90, СО 2, Не 4 (баланс) [2]. В один из отсеков реактора помещали навеску образца, в другой – 10 мл растворителя, после чего реактор соединяли с системой подачи газов. Далее при нагревании реактора (с использованием водяного ультратермостата марки MLW U4 (Германия)) начинали подавать H_2 с расходом около 60 мл/мин. По достижении в реакторе заданной температуры (90°C) подавали реакционную смесь и включали перемешивание. Катализатор активировали, пропуская реакционную смесь при 90°C в течение 30 мин. Каталитические характеристики определяли при температурах 60 и 90°C . Общая продолжительность эксперимента составляла 220 мин. Образец отфильтровывали от растворителя и помещали в герметичный полиэтиленовый пакет.

Состав исходной реакционной смеси и смеси продуктов реакции определяли с помощью хроматографа “Хромос ГХ-1000”, снабженного капиллярной колонкой ($25 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм}$, НФ – SiO_2 , рабочая температура 60°C) и пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот. Периодичность отбора пробы составляла 35 мин.

За время эксперимента получали пять хроматограмм для исходной реакционной смеси и смеси после реакции. Аналогично работе [2], по площадям соответствующих пиков рассчитывали степень превращения ацетилена (X , %)

и селективность (S , %) по этилену и этану. Селективности по этану при проведении реакции в присутствии СО были близки к нулю, поэтому селективность по олигомерам (C_4) определяли как разность: $100\% - S$ по этилену. Кроме того, получали динамику этих величин от времени испытания катализатора. Для сравнительной оценки исследуемых характеристик различных образцов использовали их значения в области стационарной активности катализаторов.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

С целью выяснения электронного состояния активного компонента (палладия) синтезированные исходные образцы исследовали с помощью РФЭС.

Регистрацию спектров производили с помощью РФЭС-спектрометра KRATOS ES 300 фирмы Kratos Analytical (Великобритания). Съемку спектров осуществляли в режиме работы рентгеновской трубки $12 \text{ кВ} \times 10 \text{ мА}$. В качестве первичного излучения использовалась K_α -линия магния с энергией фотонов 1253.6 эВ . Подготовленный (растертый) образец закрепляли на держателе с помощью углеродного скотча. Сняты обзорные спектры образцов в диапазоне энергий связи $0\text{--}1100 \text{ эВ}$ с шагом по энергии 1 эВ , при постоянной энергии пропускания анализатора $HV = 50 \text{ эВ}$. Уровень вакуума во время проведения анализа составлял $1 \cdot 10^{-8}$ торр.

Обработку спектров производили с использованием специального программного обеспечения XPSCalc и Easy Plot4. Разложение линий узких спектральных районов элементов на индивидуальные компоненты проводили после вычитания фона по методу Ширли, с соблюдением минимальной полной ширины пиков на их полувысоте не менее 1.6 эВ .

EXAFS-спектроскопия

EXAFS-спектры К-краев поглощения Pd для исследуемых катализаторов получали на станции EXAFS-спектроскопии Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск). Спектры получены с использо-

ванием синхротронного излучения при энергии электронов в накопителе ВЭПП-3, равной 2 ГэВ, и силе тока 70 мА с использованием разрезного кристалла Si (111) в качестве монохроматора в режимах “на пропускание” и “по флуоресценции” с шагом в 2.5 эВ. Полученные спектры обработаны с использованием программы Viper по стандартной методике [11, 1]. Для получения квантово-химических данных, необходимых для расчета структурных параметров, использована программа FEFF-7 [12]. Данные о структуре соединений заимствованы из базы данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [13]. Для определения поправок при расчете координационных чисел дополнительно снят эталонный спектр К-края поглощения Pd палладиевой фольги. Относительная погрешность определения расстояний составляла 0.5 %, координационных чисел – 10 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы и содержания топливной добавки на параметры ПСТ катализаторов Pd/ γ -Al₂O₃

При приготовлении катализаторов методом ПСТ, как и другими методами горения, необходимо использовать ТД в случае, когда предшественниками активного компонента служат вещества, превращение которых в активные фазы требует затрат тепла. Характеристики горения тесно связаны с природой ТД.

При выборе ТД необходимо ориентироваться на ее энтальпию сгорания при стандартных условиях и реакционную способность, обеспечивающую возникновение и поддержание ста-

бильного фронта беспламенного твердофазного горения при ПСТ и полное разложение предшественника активного компонента.

Как упоминалось выше, в качестве ТД нами выбраны лимонная кислота (ЛК) и глюкоза (ГЛ).

Помимо природы предшественников (палладия и ТД) и их соотношения, а также скорости потока термостатирующего газа, содержащего окислитель (кислород), важным условием ПСТ, как и в других вариантах метода горения, является температура термостатирования образца. В наших экспериментах она составляла 80 °С.

Определено оптимальное соотношение ТД и нитрата палладия, которое обеспечивает стабильный фронт ПСТ и полное разложение нитрата палладия (табл. 1).

Динамика фронта горения при ПСТ катализаторов состава 0.4 % Pd/ γ -Al₂O₃ в присутствии ЛК приведена на рис. 1.

В нашем случае при ПСТ окислителем служил кислород воздуха и в меньшей степени – оксиды азота, выделяющиеся при разложении нанесенного нитрата палладия. Наблюдения за изменением скорости движения фронта по слою гранул оксида алюминия с нанесенными предшественниками при варьировании расхода воздуха показали, что лимитирующей стадией процесса является подача кислорода в зону реакции.

При проведении ПСТ установлено, что при варьировании количества глюкозы в образцах с молярным отношением ГЛ/Pd < 10 процесс ПСТ не протекает либо фронт горения прерывается. В то же время отношение ГЛ/Pd не должно превышать 15, так как высокая вязкость таких растворов осложняет пропитку носителя.

ТАБЛИЦА 1

Параметры ПСТ при синтезе катализаторов 0.4 % Pd/ γ -Al₂O₃ (расход воздуха при синтезе 1.0 л/мин)

Катализаторы	Соотношение Pd/ТД	Параметры ПСТ	
		Скорость фронта, мм/мин	T _{макс} фронта, °С
0.4 % Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Pd/ЛК (1 : 30)	3.9	590
0.4 % Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Pd/ЛК (1 : 20)	5.5	540
0.4 % Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Pd/ГЛ (1 : 15)	7.6	560
0.4 % Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Pd/ГЛ (1 : 10)	8.4	460

Примечание. ТД – топливная добавка, ЛК – лимонная кислота, ГЛ – глюкоза.

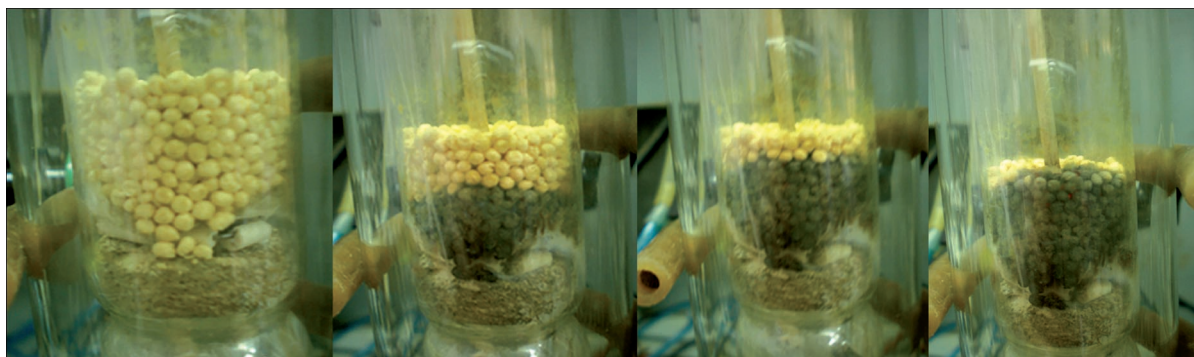


Рис. 1. Динамика распространения фронта твердофазного горения в процессе ПСТ-катализатора 0.4 % Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd/ЛК = 1 : 20). Под слоем катализатора расположена керамика с электрической спиралью для инициирования процесса.

При использовании в качестве ТД ЛК наблюдается фронт беспламенного горения при соотношении ЛК/Pd \geq 20. Однако данное отношение не должно превышать 30, поскольку высокая вязкость таких растворов также затрудняет равномерную пропитку носителя.

Из данных табл. 1 видно, что температуры, развиваемые во фронте беспламенного горения, значительны (от 460 до 590 °С). Отметим, что использование ГЛ в качестве ТД приводит к увеличению скорости прохождения фронта горения по слою образца. Энтальпия сгорания для ГЛ выше, чем для ЛК (2802.04 и 1972.30 кДж/моль соответственно [14]), поэтому соотношение ГЛ/Pd может быть меньше для прохождения ПСТ по сравнению с таковым для ЛК. Видно, что увеличение количества ТД закономерно приводит к воз-

растанию температуры фронта горения и уменьшению скорости прохождения фронта по слою образца с 8.4 до 3.9 мм/мин при высоте слоя образца 20 мм.

Согласно данным [15], при условии, что энтальпия сгорания остается постоянной, чем меньше время горения, тем выше будет температура синтеза. Это связано с тем, что за короткий промежуток времени потери тепла незначительны и основное количество теплоты сгорания расходуется на нагрев продуктов. Также на температуру горения влияет количество выделяющихся газов, поскольку они рассеивают тепло синтеза и препятствуют росту температуры. В свою очередь, количество выделяющихся газов зависит от содержания ТД.

Уменьшение скорости прохождения фронта связано с торможением диффузии кислорода из воздушного потока к фронту горения, что обусловлено увеличением содержания ТД при приготовлении катализаторов.

**Каталитические испытания
приготовленных образцов**

На рис. 2 приведены каталитические характеристики для образцов состава 0.4 % Pd/ γ -Al₂O₃ в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена до этилена при температурах процесса 60 и 90 °С.

Видно, что для катализатора 0.4 % Pd/ γ -Al₂O₃, приготовленного традиционным способом, селективность по этилену равна 28 % при степени превращения ацетилена 36 %, а это превышает характеристики, получен-

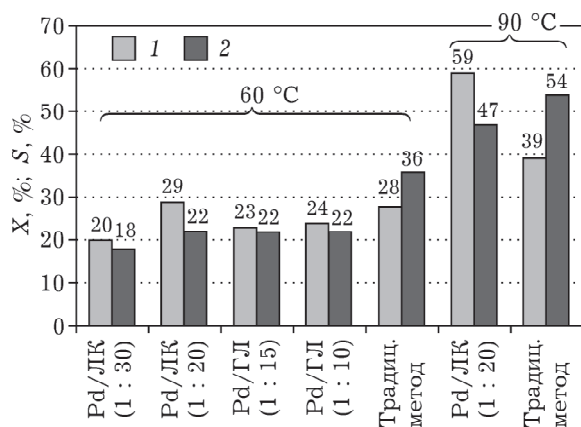


Рис. 2. Каталитические характеристики катализаторов 0.4 % Pd/ γ -Al₂O₃, приготовленных традиционным методом и методом ПСТ. 1 – селективность по этилену (S), 2 – степень превращения ацетилена (X).

ные для ПСТ-катализаторов. Однако увеличение температуры процесса до 90 °С приводит к заметному изменению каталитических свойств как ПСТ-катализатора, так и образца, приготовленного традиционным методом. Для ПСТ-образца с ЛК/Pd = 20 : 1 наблюдается высокая селективность по этилену при меньшей степени превращения ацетилена.

Установлено, что при использовании ГЛ в качестве ТД увеличение ее содержания не оказывает эффекта на каталитические свойства ПСТ-образцов. В то же время увеличение содержания ЛК приводит к снижению степени превращения ацетилена и селективности по этилену.

РФЭ-спектроскопия

На рис. 3 приведены спектры палладия Pd3d-уровня для образцов 0.4 % Pd/γ-Al₂O₃ с разложением спектров на компоненты.

По данным [16–24, 27, 29], палладий, нанесенный на Al₂O₃, может находиться в состояниях Pd⁰, PdO, PdO₂ и их комбинациях. Энергии связи линии Pd3d для этих соединений лежат в узких диапазонах и имеют следующие значения: E_{св} (Pd3d_{5/2}) = 335.0–335.8 эВ для Pd⁰ [16–21, 29]; в работе [21] для Pd⁰ наблюдается E_{св} (Pd3d_{5/2}) = 336.1 эВ; для PdO [16, 17, 21] E_{св} (Pd3d_{5/2}) находится в интервале 336.6–337.4 или 336.1–336.8 эВ [16, 23, 24, 27]; для PdO₂ E_{св} (Pd3d_{5/2}) = 337.4–339.3 эВ [16, 17, 24, 27].

Из данных рис. 3 следует, что состояние палладия во всех исследованных катализаторах соответствует оксиду PdO и металлическому Pd⁰. Все образцы катализаторов состава 0.4 % Pd/γ-Al₂O₃ при одинаковом содержании палладия и характеристиках носителя различаются способом приготовления. Так, первый из них (см. рис. 3, а) получен восстановлением в водороде, поэтому в приповерхностном слое образца палладий преимущественно находится в металлическом состоянии. Наличие компоненты, отвечающей окисленному палладию, может объясняться окислением поверхности металлических частиц при перемещении катализатора из реактора восстановления в прибор для снятия спектров РФЭС.

В ПСТ-образце 0.4 % Pd/γ-Al₂O₃ (Pd/ЛК = 1 : 30) палладий представлен оксидом (E_{св} = 337.1 эВ) и наночастицами металла (E_{св} = 335.5 эВ) (см. рис. 3, б). Наблюдаемый сдвиг энергии связи в мелких металлических кластерах по сравнению с массивным металлом может быть обусловлен либо эффектом релаксации дырки, образующейся в процессе фотоэмиссии (эффект конечного состояния), либо дефицитом электронной плотности в малых кластерах (эффект начального состояния) [25–30].

Доля окисленной и металлической форм палладия на поверхности катализатора практически одинаковая.

В ПСТ-образце с Pd/ЛК = 1 : 20 (см. рис. 3, в) содержание ЛК меньше, однако соотношение Pd/PdO в нем примерно то же, что и в образце 0.4 % Pd/γ-Al₂O₃ с Pd/ЛК = 1 : 30. Кроме того, компонента спектра, ответственная за металлическое состояние, незначительно сдвинута в сторону больших значений энергии связи (E_{св} = 335.4 эВ) по сравнению с данными для массивного металла (E_{св} = 335.0–335.2 эВ), что может указывать на малый размер частиц палладия.

В ПСТ-образце 0.4 % Pd/γ-Al₂O₃ с Pd/ГЛ = 1 : 15 (см. рис. 3, г) палладий находится в восстановленной и окисленной формах. Пик при 335.6 эВ формально соответствует металлическим кластерам, тогда как компонента при 337.5 эВ имеет повышенное по сравнению с оксидом палладия значение энергии связи. Однако, скорее всего, этот пик соответствует именно оксиду PdO, а положительный сдвиг можно объяснить, во-первых, погрешностью разложения спектров при недостаточной статистике (интенсивность палладиевой линии очень низкая) и, во-вторых, возможным проявлением неоднородного распределения поверхностного потенциала (дифференциальная подзарядка), которое нередко имеет место при исследовании высокодисперсных диэлектрических материалов [30]. В любом случае, в данном катализаторе палладий, по-видимому, преимущественно находится в металлическом состоянии.

Что касается ПСТ-образца 0.4 % Pd/γ-Al₂O₃ с Pd/ГЛ = 1 : 10 (см. рис. 3, д), то здесь палладий присутствует в виде металлических частиц (E_{св} = 335.3 эВ) и частиц оксида PdO (E_{св} = 337.0 эВ). Видно, что доля оксида палладия

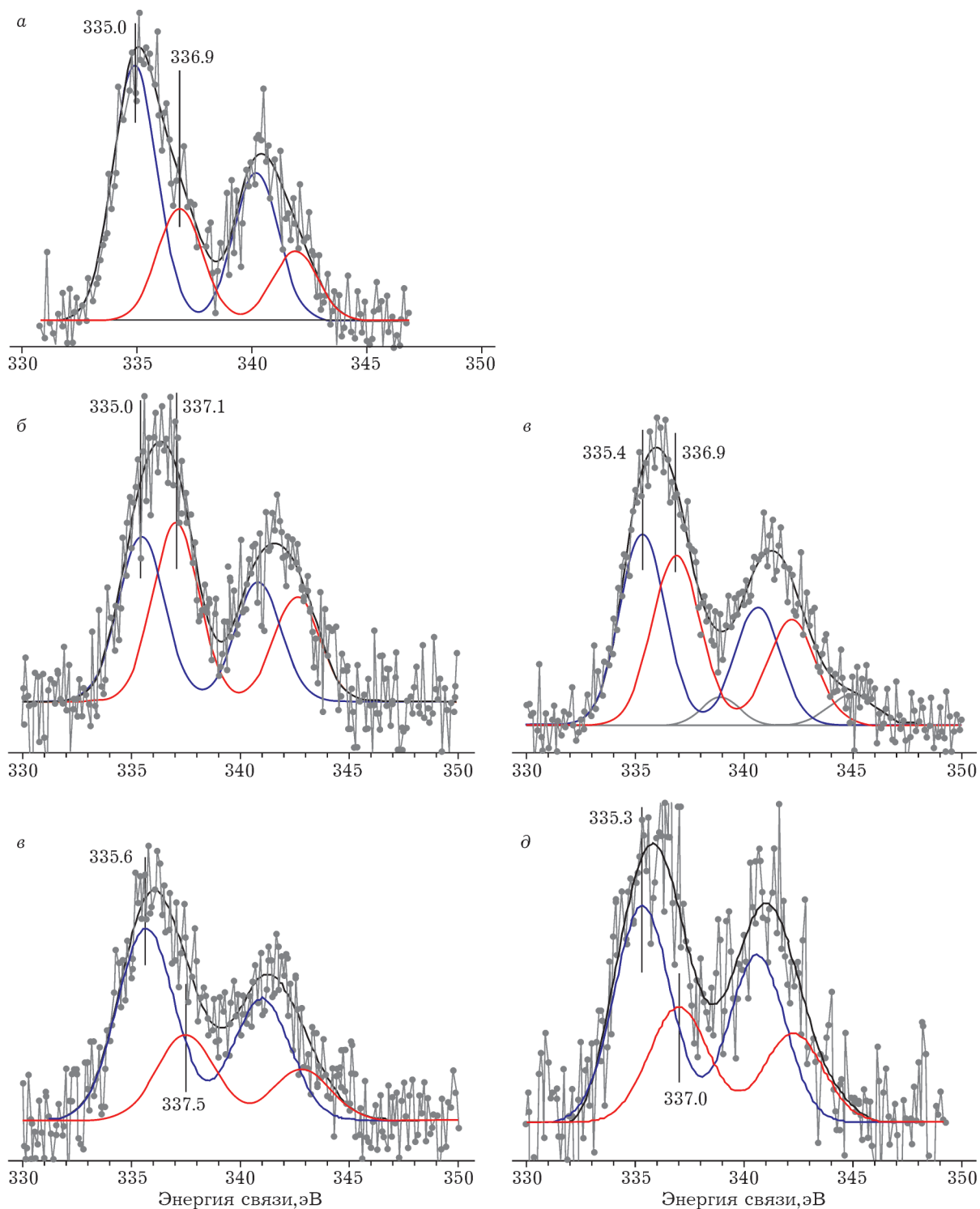


Рис. 3. Спектры Pd3d для различных катализаторов 0.4 % Pd/ γ -Al₂O₃: а – приготовленного традиционным способом; б-д – полученных методом ПСТ с соотношением Pd/ЛК = 1 : 30 (б), Pd/ЛК = 1 : 20 (в), Pd/ГЛ = 1 : 15 (г), Pd/ГЛ = 1 : 10 (д).

меньше, т. е. палладий находится преимущественно в восстановленном состоянии. Однако, учитывая соотношение сигнал/шум в спектрах для образцов с Pd/ГЛ = 1 : 15 и 1 : 10,

утверждать о малом вкладе оксидной компоненты в линию Pd3d нужно с осторожностью.

Таким образом, согласно данным РФЭС, в исходных ПСТ-образцах, полученных с ис-

пользованием ГЛ в качестве ТД, доля металлического палладия в приповерхностных слоях частиц заметно выше по сравнению с ПСТ-образцами, где в качестве ТД используется ЛК, что связано с большей восстанавливающей способностью ГЛ.

EXAFS-спектроскопия

Для получения структурной информации о состоянии палладия в катализаторах сняты EXAFS-спектры К-краев поглощения палладия для образцов 0.4 % Pd/ γ -Al₂O₃.

В ходе исследований также снят EXAFS-спектр К-края поглощения палладия и для образца, приготовленного традиционным методом. Согласно полученным данным, активный компонент присутствует в виде металла, так как наблюдается только расстояние Pd-Pd 2.75 Å, с координационным числом 3.8 и фактором Дебая – Валлера, равным $69 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$.

На рис. 4 представлены кривые радиального распределения атомов (РРА) вокруг атомов палладия для образцов 0.4 % Pd/ γ -Al₂O₃,

приготовленных методом ПСТ с использованием различных ТД (ГЛ, ЛК) и с различным соотношением Pd/ТД. Спектры К-края поглощения палладия для данных образцов сняты перед их испытанием в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена.

Видно, что в образцах до реакции активный компонент находится преимущественно в виде оксида палладия (расстояние Pd-O равно 2.01 Å, расстояния Pd-Pd – 3.04 и 3.46 Å, что соответствует структуре PdO), а небольшая часть Pd – в виде металлического палладия (расстояние Pd-Pd равно 2.75 Å, что соответствует первой координационной сфере ГЦК металлического Pd) (см. рис. 4) [13, 29]. Исходя из координационных чисел для расстояния Pd-O, полученных в результате моделирования, рассчитаны относительные количества Pd⁰ и Pd²⁺ в данных катализаторах (табл. 2).

Согласно данным EXAFS, в образцах, полученных при большем содержании ТД, доля оксидной фазы выше. Это может быть обусловлено тем, что при увеличении содержания ТД возрастает скорость окисления пал-

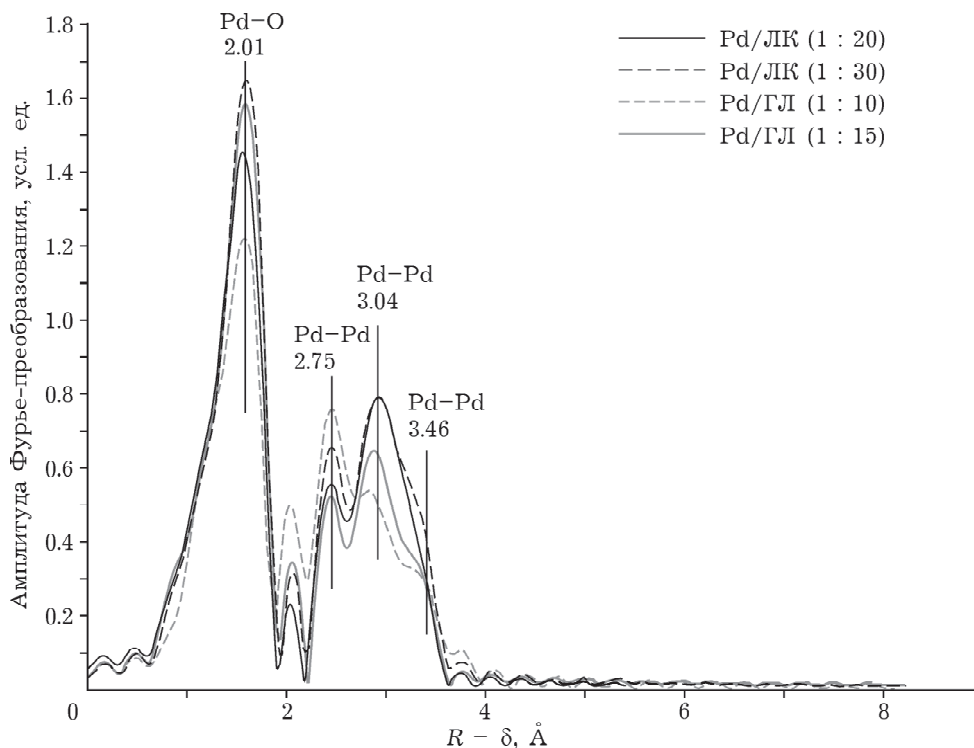


Рис. 4. Кривые РРА К-края поглощения палладия для исходных ПСТ-образцов 0.4 % Pd/Al₂O₃.

ТАБЛИЦА 2

Оценка количества Pd⁰ и Pd²⁺ на основе координационных чисел (КЧ) PdO для исходных образцов

Соотношение Pd/ТД	КЧ Pd-O	Pd ²⁺ , %	Pd ⁰ , %
Pd/ЛК (1 : 20)	2.38	60	40
Pd/ЛК (1 : 30)	2.58	65	35
Pd/ГЛ (1 : 10)	2.26	57	43
Pd/ГЛ (1 : 15)	2.67	67	33

палладия образующимися газообразными продуктами и кислородом воздуха, а также большим временем охлаждения образца до комнатной температуры. По данным РФЭС, в случае использования ГЛ в качестве ТД поверхностный слой частиц палладия более восстановлен, чем при использовании ЛК. Однако противоречия здесь нет, поскольку метод EXAFS позволяет определить состояние палладия во всем объеме частицы, а РФЭС – только в поверхностном слое. Палладий в металлическом (нульвалентном) состоянии, согласно данным моделирования, сильно разупорядочен: для образцов с использованием ТД фактор Дебая – Валлера равен $(108-189) \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$, что выше по сравнению с таковым для образца, приготовленного традиционным методом. Координационные числа по расстоянию Pd-Pd низкие и составляют 1.5–1.8.

На рис. 5 представлены EXAFS-спектры К-края поглощения палладия для исследуе-

мых образцов после их испытания в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена.

Известно, что оксид палладия восстанавливается водородом при сравнительно низких температурах, например при комнатной температуре [31, 32]. Неудивительно, что ПСТ-катализаторы, содержащие значительные количества PdO, в ходе реакции восстанавливаются реакционной смесью до металлического палладия (на кривых РРА присутствует пик ~2.78 Å, соответствующий расстоянию Pd-Pd в металле).

Предварительные эксперименты показали, что уже после активации при 90 °С в течение 30 мин палладий полностью восстанавливается. Увеличение расстояния Pd-Pd (2.78 вместо 2.75 Å в массивном металле) может быть обусловлено наличием примесей в объеме частиц палладия [33].

Для проверки предположения о внедрении примесей в активный компонент образцы после испытания в реакции гидрирования высушивали в токе гелия (60 мл/мин) при 60 °С в течение 40 ч. Далее образцы прокаливали в токе гелия (60 мл/мин) при 140 °С в течение 4 ч. Для прокаленных образцов также сняты спектры EXAFS (рис. 6).

После прокаливания в токе гелия при температуре 140 °С палладий в образце остается в металлическом состоянии, однако расстояние Pd-Pd увеличивается до 2.82 Å. Пик,

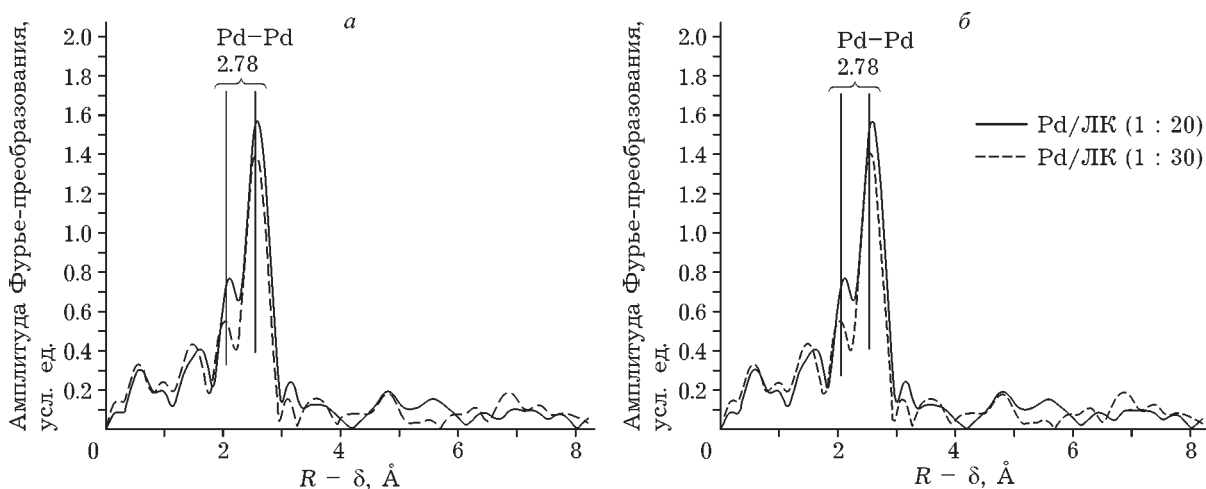


Рис. 5. Кривые РРА К-края поглощения палладия для ПСТ-образцов 0.4 % Pd/Al₂O₃, полученных с использованием лимонной кислоты (а) и глюкозы (б), после реакции.

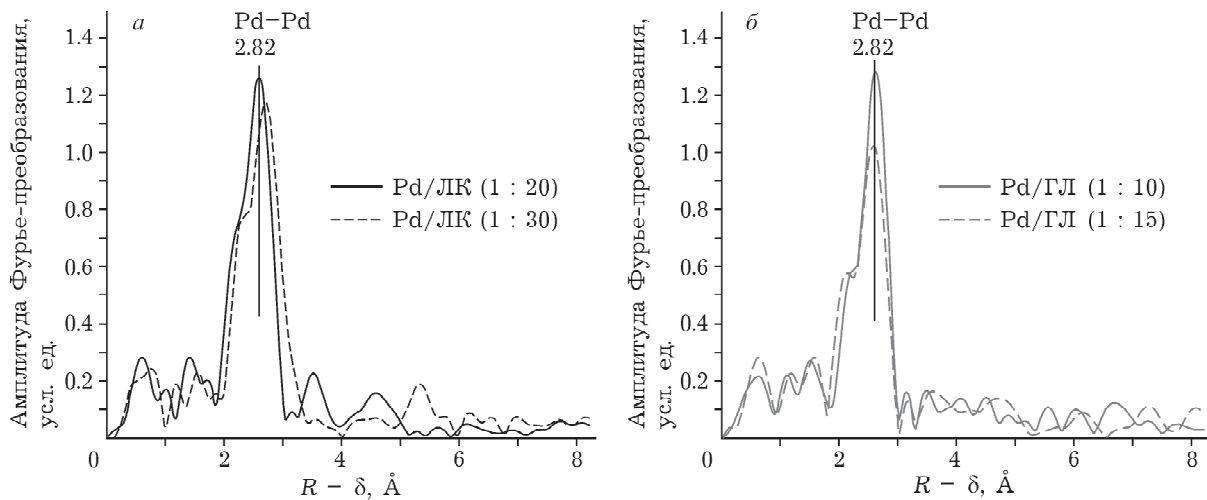


Рис. 6. Кривые ПРА К-края поглощения палладия для ПСТ-образцов 0.4 % Pd/Al₂O₃, полученных с использованием лимонной кислоты (а) и глюкозы (б) и прокаленных в токе гелия при 140 °С.

находящийся на шкале $R - \delta$ на расстоянии 1.5 Å, может соответствовать связи Pd-O либо Pd-C. Пики на расстояниях 3–5 Å (в шкале $R - \delta$) не совпадают с расстояниями координационных сфер в палладиевой фольге, по-видимому, из-за очень сильной искаженности структуры нанесенного металла.

По-видимому, для удаления примесей из частиц палладия необходимы более высокие температуры термодесорбции. С этой целью образцы после испытания в реакции гидрирования высушивали в токе гелия (60 мл/мин) при 60 °С в течение 40 ч и затем прокалива-

ли в токе гелия (60 мл/мин) при 250 °С в течение 4 ч. Для этих образцов также сняты спектры EXAFS (рис. 7).

После прокалывания в токе гелия при 250 °С палладий в образцах находится в металлическом состоянии, при этом расстояние Pd-Pd уменьшается с 2.82 до 2.73 Å, что соответствует ГЦК-решетке металлического палладия. Это может свидетельствовать о том, что примеси удаляются из объема палладиевых частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние природы топливных добавок на параметры поверхностного самораспространяющегося термосинтеза: скорость распространения фронта и его максимальную температуру. Показано, что в зависимости от условий проведения ПСТ скорость распространения фронта изменяется в диапазоне 3.9–8.4 мм/мин, а максимальные температуры находятся в интервале от 460 до 590 °С. Природа топливной добавки влияет на температуру фронта твердофазного горения и степень восстановления палладия.

Экспрессным методом ПСТ получены перспективные нанесенные алюмопалладиевые катализаторы для реакции селективного жидкофазного гидрирования ацетилена в присутствии СО. Селективность по этилену при 60 °С для ПСТ-образцов, приготовленных с использова-

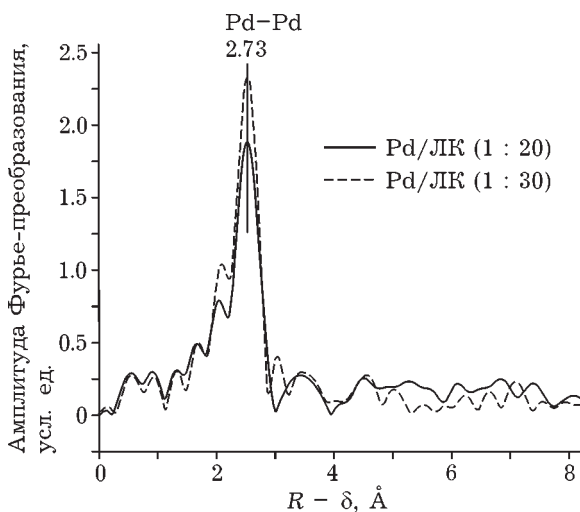


Рис. 7. Кривые ПРА К-края поглощения палладия для ПСТ-образцов 0.4 % Pd/Al₂O₃ (ПСТ), полученных с использованием лимонной кислоты и прокаленных в токе гелия при 250 °С.

нием лимонной кислоты в качестве топливной добавки, меньше по сравнению с таковой для образца с тем же содержанием катализатора, приготовленного традиционным методом. Показано, что при более высокой температуре проведения процесса (90 °С) катализатор, полученный методом ПСТ с использованием лимонной кислоты, близок по своим каталитическим характеристикам к катализатору, полученному традиционным методом.

Методами РФЭС и EXAFS определено электронное и структурное состояние нанесенного палладия. Показано, что катализаторы содержат Pd^0 и PdO в различных соотношениях, в зависимости от условий получения. Согласно результатам EXAFS и РФЭС, в исходных ПСТ-катализаторах палладий находится в окисленной и восстановленной формах, соотношение которых зависит от природы и содержания топливной добавки.

Установлено, что оксид палладия в ПСТ-катализаторах быстро восстанавливается в реакционных условиях до Pd -нульвалентного. Это подтверждено результатами исследования ПСТ-катализаторов до и после реакции методом EXAFS.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 08-03-00335 а, 12-03-90821-мол_рф_нр, 10-03-90729 – моб_ст) и Министерства образования и науки РФ (контракт № 4.518.11.7022).

Авторы выражают благодарность Е. А. Аношкиной за проведение каталитических испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Smirnova N. S., Shlyapin D. A., Mironenko O. O., Anoshkina E. A., Temerev V. L., Shitova N. B., Kochubei D. I., Tsyryul'nikov P. G. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2012. Vol. 358. P. 152.
- Шитова Н. Б., Шляпин Д. А., Афонсенко Т. Н., Кудря Е. Н., Цырульников П. Г., Лихолобов В. А. // *Кинетика и катализ.* 2011. Т. 52, № 2. С. 1.
- Темкин О. Н., Шестаков Г. К. *Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология.* М.: Химия, 1991. С. 416.
- Terachai Sirikajorn, Okorn Mekasuwandranrong, Piyasan Prasertlulam, James G. Goodwin Jr., Joongjai Panpranot. // *Catal. Lett.* 2008. Vol. 126. P. 313.
- Borodzinski A., Bond G. C. // *Catal. Rev.* 2006. Vol. 48, No. 2. P. 91.
- Borodzinski A., Bond G. C. // *Catal. Rev.* 2008. Vol. 50, No. 3. P. 379.
- Бальжинимаев Б. С., Барелко В. В. // *Кинетика и катализ.* 2002. Т. 43, № 4. С. 586.
- Николаев С. А., Занавескин Л. Н., Смирнов В. В., Аверьянов В. А., Занавескин К. Л. // *Успехи химии.* 2009. Т. 78, № 3. С. 248.
- Mironenko O. O., Shitova N. B., Kotolevich Y. S., Sharafutdinov M. R., Struikhina N. O., Smirnova N. S., Kochubei D. I., Protasova O. V., Trenikhin M. V., Stonkus O. A., Zaikovskii V. I., Goncharov V. B., Tsyryul'nikov P. G. // *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* 2012. Vol. 21, No. 2. P. 139.
- Okorn Mekasuwandumrong, Songphon Phothakwanpracha, Bunjerd Jongsomjit, Artiwan Shotipruk, Joongjai Panpranot. // *Catal. Lett.* 2010. Vol. 136. P. 164.
- Кочубей Д. И. *EXAFS-спектроскопия катализаторов.* Новосибирск: Наука, 1992. 146 С.
- Дистрибутив программы FEFF (shareware). 2004. URL: <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/welcome> (дата обращения 19.11.2012).
- Кристаллографическая база ICSD (Inorganic crystal structure database). 1998. URL: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html> (дата обращения 10.10.2012).
- Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. С. 232.
- Xiaoming Guo, Dongsen Mao, Guanzhong Lu, Song Wang, Guisheng Wu // *J. Catal.* 2010. Vol. 271, No. 2. P. 178.
- 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. P. 83.
- Ivanova A. S., Slavinskaya E. M., Gulyaev R. V., Zaikovskii V. I., Stonkus O. A., Danilova I. G., Plyasova L. M., Polukhina I. A., Boronin A. I. // *Appl. Catal. B: En.* 2010. Vol. 97. P. 57.
- Seok Ki Kim, Ji Hoon Lee, In Young Ahn, Woo-Jae Kim, Sang Heup Moon. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. Vol. 401. P. 12.
- Colussi S., Trovarelli A., Vesselli E., Baraldi A., Comelli G., Groppi G., Llorca J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. Vol. 399. P. 1.
- Jurka Batista, Albin Pintar, Djordje Mandrino, Monika Jenko, Vincent Martin // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. Vol. 206. P. 113–124.
- Noack K., Zbinden H. and Schlogl R. // *Catal. Lett.* 1990. Vol. 4, No. 2, P. 145.
- Babu N. Seshu, Lingaiah N., Sai Prasad P. S. // *Appl. Catal. B: En.* 2012. Vol. 111–112. P. 309.
- Neal L. M., Everett M. L., Hoflund G. B., Hagelin-Weaver H. E. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2011. Vol. 335. P. 210.
- Otto K., Haack L. P. and Vries J. E. de // *Appl. Catal. B: En.* 1992. Vol. 1. P. 1.
- Manson M. G. // *Phys. Rev. B.* 1983. Vol. 27, No. 2. P. 748.
- Wertheim G. K. // *Zeitschrift fur Physik D Atoms, Molecules and Clusters.* 1989. Vol. 12. P. 319.
- Gao D., Zhang C., Wang Sh., Yuan Z., Wang S. // *Catal. Commun.* 2008. Vol. 9. P. 2583.
- Simonova L. G., Barelko V. V., Toktarev A. V., Zaikovskii V. I., Bukhtiyarov V. I., Kaichev V. V. and Bal'zhinimaev B. S. // *Kinet. Catal.* 2000. Vol. 42, No. 2. P. 837.
- Nosova L. V., Stenin M. V., Nogin Yu. N. and Ryndin Yu. // *Appl. Surf. Sci.* 1992. Vol. 55. P. 43.
- Бухтияров В. И., Слинько М. Г. // *Успехи химии.* 2001. Т. 70, № 2. С. 167.
- Лидин П. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. *Химические свойства неорганических веществ.* М.: Химия, 1997. С. 480.
- Baylet A., Marecot P., Duprez D., Castellazzi P., Groppi G. and Forzatti P. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. No. 13. P. 4607.
- Volkov V. V., Tendeloo G. van, Vargaftik M. N., Stolarov I. P., Moiseev I. I. // *Mendelev Commun.* 1993. No. 5. P. 187.