

ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pd–Ag/СИБУНИТ: ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ НАНЕСЕНИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА

© 2023 г. Д. В. Юрпалова^{1,*}, Т. Н. Афонасенко¹, М. В. Тренихин¹, Н. Н. Леонтьева¹,
А. Б. Арбузов¹, В. Л. Темерев¹, Д. А. Шляпин¹

¹ Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, 644040 Россия

*E-mail: omsk-glyzdova@mail.ru

Поступила в редакцию 28 декабря 2022 г.

После доработки 12 мая 2023 г.

Принята к печати 15 сентября 2023 г.

Изучено взаимодействие между палладием и серебром в биметаллических Pd–Ag-катализаторах, нанесенных на мезопористый углеродный материал сибунит, в зависимости от последовательности нанесения предшественников металлов. Методами РФА и ПЭМ показано, что пропитка носителя водным раствором, содержащим нитратные соли обоих металлов, с последующей обработкой водородом при 500°C приводит к формированию однородных по размеру частиц Pd_{0.6}Ag_{0.4} ($d_{\text{ср}} = 5.6$ нм), которые проявляют высокую селективность (79%) в реакции гидрирования ацетилена в этилен. Катализаторы, приготовленные путем последовательной пропитки носителя растворами нитратов палладия и серебра с промежуточным прокаливанием в H₂, менее селективны (68–73%) вследствие образования частиц разнородных по составу и размерам (от ~4 до 60 нм). На основании данных ИК-спектроскопии предполагается, что данный эффект связан с удалением О-содержащих функциональных групп с поверхности углеродного материала в ходе восстановительной обработки нанесенного предшественника. О-группы выступают центрами закрепления предшественников активного компонента и снижают способность сибунита восстанавливать металлы из растворов их солей, поэтому последовательное нанесение соли второго металла приводит к его неравномерному распределению по поверхности и образованию более крупных частиц.

Ключевые слова: биметаллические катализаторы, Pd–Ag, углеродный носитель сибунит, селективное гидрирование ацетилена

DOI: 10.31857/S0028242123040123, **EDN:** OQDXIX

Серебро – один из наиболее эффективных модификаторов палладия [1]. Биметаллические Pd–Ag-катализаторы широко применяются в значимых для промышленности газофазных процессах гидрирования следов ацетилена в этилене, получаемом пиролизом нефтяного сырья [2–6]. Также появляется все больше работ по использованию Pd–Ag-нанесенных систем для прямого получения этилена из ацетилена путем его селективного гидрирования [7–9]. Активным компонентом Pd–Ag-катализаторов выступают биметаллические

частицы, которые могут иметь различный состав и структуру. Благодаря способности палладия и серебра образовывать систему с непрерывной взаимной растворимостью компонентов состав наносплавов варьируется в широких пределах [10].

При этом возможно формирование структур типа «ядро–оболочка» за счет поверхностной сегрегации одного из компонентов [11–13].

«Сплавление» сопровождается изменением электронных свойств металлов. Известно, что 4d-орбитали металлического палладия содержат

вакансии (концентрация электронных дырок на $4d$ -оболочке составляет 0.36 на атом) из-за перемещения электронов с $4d$ на свободный $5s$ -подуровень [10]. Наличие вакансий способствует хемосорбции неопределенных соединений, выступающих в роли доноров электронов, что приводит к снижению селективности за счет образования этана и олигомеров [14]. Большинство исследователей придерживаются мнения, что серебро компенсирует избыточный положительный заряд, возникающий на атомах палладия [10, 15]. Прочность адсорбции этилена на поверхности модифицированного палладия снижается [16, 17], в связи с чем этилен легко десорбируется и не вовлекается в дальнейшие превращения. Введение второго металла также позволяет управлять степенью изолированности атомов палладия на поверхности активных частиц и формировать центры специфической конфигурации (геометрический эффект), для которых затрудняется адсорбция целевого продукта [15, 18].

Природа носителя также оказывает влияние на состояние активного компонента Pd–Ag-катализаторов и, следовательно, на их активность и селективность. Важно выбрать носитель с оптимальными текстурными характеристиками, а также кислотно-основными свойствами, т.к. эти параметры будут влиять на распределение частиц по поверхности, вероятность контакта двух металлов, дисперсность и электронное состояние палладия [19, 20].

Традиционным носителем Pd–Ag-катализаторов, применяемым в промышленности, является оксид алюминия; вместе с тем, он имеет ряд недостатков [2, 21]. В процессе использования катализатора и его регенерации возможно изменение фазового состава алюмооксидного носителя (приводящее к снижению доступности активного компонента) с формированием сильных Льюисовских кислотных центров, которые активируют побочные процессы олигомеризации, способствуя дезактивации. Перспективной альтернативой оксидным материалам могут выступать углеродные носители [19, 22]. Benavidez A.D. и соавторы [19] показали, что палладий, нанесенный на технический углерод, проявляет значительно более высокую селективность в реакции гидрирования ацетилена в этилен по сравнению с образцами, нанесенными на Al_2O_3 и MgO , за счет модификации электронных свойств

металла. Pd–Ag-образцы на углеродных материалах также были успешно применены рядом исследовательских коллективов [22, 23]; вместе с тем, изучению систем Pd–Ag/C посвящено ограниченное число публикаций.

В данной работе в качестве носителя Pd–Ag-катализаторов был выбран пористый углеродный материал сибунит, характеризующийся мезопористой структурой, высокой термической стабильностью, механической прочностью, химической чистотой и развитой удельной поверхностью [24]. Исследование посвящено изучению взаимодействия между палладием и серебром в Pd–Ag/сибунит-катализаторах в зависимости от последовательности нанесения предшественников металлов, а также установлению взаимосвязей между особенностями состава и структуры активного компонента образцов и их свойствами в процессе гидрирования ацетилена в этилен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носителем катализаторов был выбран мезопористый углеродный материал сибунит – композит на основе глобулярного и пиролитического углерода [24, 25] с удельной поверхностью $336 \text{ м}^2/\text{г}$ (опытное производство ЦНХТ ИК СО РАН, г. Омск, Россия).

Предварительная обработка носителя включала стадии отмывки дистиллированной водой, измельчения, фракционирования (с получением частиц размером $0.07\text{--}0.09 \text{ мм}$), окислительной обработки 5%-ным раствором азотной кислоты (с целью формирования на поверхности углеродного носителя кислородсодержащих функциональных групп) [26] и сушки при 120°C (2 ч).

Pd–Ag/сибунит-катализаторы и образец сравнения Pd/сибунит синтезировали методом пропитки по влажностности, используя водные растворы нитратных солей палладия (получен из $PdCl_2$, ч.д.а., «Красцветмет», Россия) и серебра (ч.д.а., «Красцветмет») с последующими стадиями сушки при 120°C (2 ч) и восстановления в H_2 при 500°C (3 ч). При приготовлении катализатора Pd–Ag/сибунит пропиточный раствор содержал соли обоих металлов $Pd(NO_3)_2$ и $AgNO_3$. Образцы Ag/Pd/сибунит и Pd/Ag/сибунит получали в два этапа: сначала наносили раствор первого предшественника ($Pd(NO_3)_2$

или AgNO_3), сушили и подвергали обработке в H_2 при 500°C (3 ч), затем проводили нанесение раствора второго предшественника с последующими стадиями сушки и термообработки в тех же условиях. Готовые образцы содержали по 0.5 мас. % Pd и Ag.

Для исследования образцов с помощью *рентгенофазового анализа* методом многократной пропитки была приготовлена серия модельных образцов, содержащих по 7 мас. % Pd и Ag, т.к. чувствительности метода недостаточно для анализа катализаторов с меньшим содержанием металлов. Анализ проводили на дифрактометре D8 Advance Bruker, используя монохроматизированное CuK_α -излучение, в следующем режиме: шаг сканирования – 0.020° , время накопления – 2 с/точка, напряжение – 40 кВ, ток накала – 40 мА. Область сканирования 20° – 90° 2θ . Расшифровку полученных дифрактограмм осуществляли с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD, PDF-2 (2006 г).

Исследование катализаторов *методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)* проводили с помощью микроскопа JEM 2100 «JEOL» с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм с целью изучения морфологии катализаторов, а также проверки соответствия данных о фазовом составе модельных катализаторов и образцов, содержащих по 0.5 мас. % палладия и серебра. Образцы Pd–Ag/сибунит, Pd/Ag/сибунит и Ag/Pd/сибунит измельчали в агатовой ступке в течение 30 с. Порошки диспергировали в этиловом спирте при помощи ультразвукового прибора УЗДН-2Т и полученную суспензию наносили на никелевые сетки. Химический состав образцов определяли, используя рентгеновский энергодисперсионный спектрометр INCA-250 «Oxford Instruments» с полупроводниковым Si(Li)-детектором; разрешение по энергии – 130 эВ.

Для исследования функционального состава поверхности углеродного носителя и катализаторов применяли метод *ИК-спектроскопии*. Образец измельчали в агатовой ступке и напыляли на пластинку BaF_2 в виде тонкого однородного слоя в стеклянном цилиндре высотой 25 см методом седиментации мелких частиц. ИК-спектры регистрировали на спектрометре IRPrestige-21 фирмы «Shimadzu» в диапазоне 900 – 2000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} и числом накопления спектров 50.

Каталитические испытания в процессе гидрирования ацетилена в этилен проводили в проточном режиме при атмосферном давлении в интервале от 25 до 95°C , с шагом 10°C . Навеску катализатора 0.0100 г смешивали с инертным разбавителем (SiO_2) до получения слоя 1 см^3 . Перед экспериментом реактор продували азотом и затем подавали газовую смесь, содержащую 4 об. % C_2H_2 в водороде, со скоростью 100 мл/мин . Почасовая объемная скорость подачи газообразных реагентов (GHSV) во всех экспериментах составляла $600\,000\text{ мл/(г}\cdot\text{ч)}$.

Анализировали продукты реакции методом газовой хроматографии на приборе «Хромос ГХ-1000», снабженном капиллярной колонкой ($25\text{ м} \times 0.32\text{ мм}$; $T = 60^\circ\text{C}$, неподвижная фаза – SiO_2 , газ-носитель – N_2) и пламенно-ионизационным детектором. Методом внутренней нормализации рассчитывали степень превращения ацетилена (X , %) и селективность образования этилена ($S_{\text{C}_2\text{H}_4}$, %) и этана ($S_{\text{C}_2\text{H}_6}$, %) [27]:

$$X = \frac{[\text{ирс } N_{\text{C}_2\text{H}_2} - \text{спр } N_{\text{C}_2\text{H}_2}]}{\text{ирс } N_{\text{C}_2\text{H}_2}} \times 100,$$

$$S_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{N_{\text{C}_2\text{H}_4}}{N_{\text{C}_2\text{H}_4} + N_{\text{C}_2\text{H}_6} + N_{\text{C}_4+}} \times 100,$$

$$S_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{N_{\text{C}_2\text{H}_6}}{N_{\text{C}_2\text{H}_4} + N_{\text{C}_2\text{H}_6} + N_{\text{C}_4+}} \times 100,$$

где N – содержание (мол. %) соответствующих соединений (см. подстрочные индексы); $\text{ирс } N_{\text{C}_2\text{H}_2}$ и $\text{спр } N_{\text{C}_2\text{H}_2}$ – содержание ацетилена в (мол. %) в исходной реакционной смеси и в смеси продуктов реакции.

Селективность по олигомерам (S_{C_4+} , %) рассчитывали по следующей формуле:

$$S_{\text{C}_4+} = 100 - S_{\text{C}_2\text{H}_4} - S_{\text{C}_2\text{H}_6}.$$

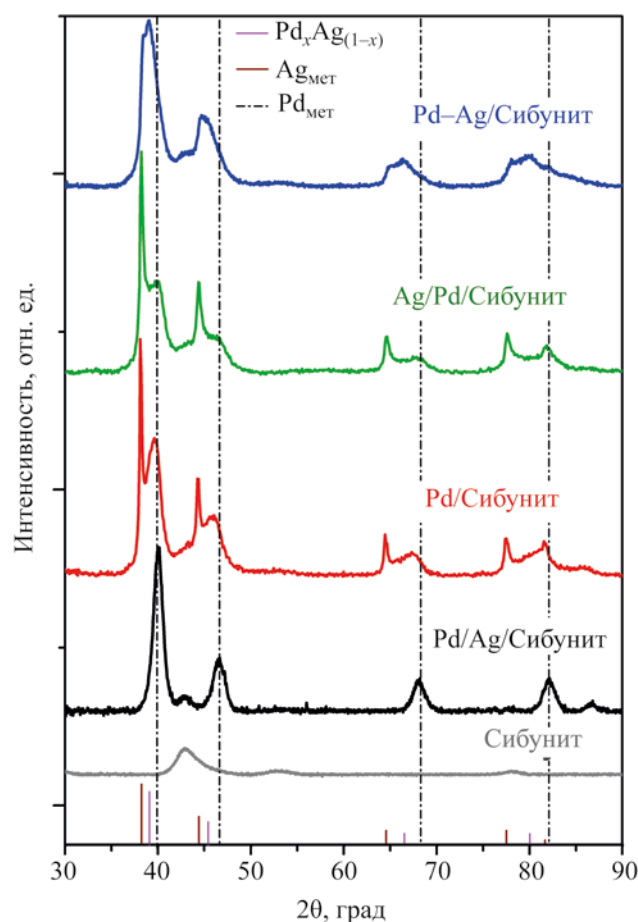
Также рассчитывали выход этилена ($Y_{\text{C}_2\text{H}_4}$, %), под которым понимали долю ацетилена, превращенного в этилен. Расчет вели по формуле:

Таблица 1. Результаты РФА модельных образцов – 7% Pd/сibunит и 7% Pd-7% Ag/сibunит

Образец	Фаза	Кристаллическая решетка	Параметры решетки, Å		ОКР, нм
			экспериментальные	расчетные по базе данных	
Pd/сibunит	Pd	ГЦК	$a = 3.886 \pm 0.002$	$a = 3.8902^*$	6.6
Pd-Ag/сibunит	$\text{Pd}_{0.60}\text{Ag}_{0.40}$	ГЦК	$a = 3.959 \pm 0.001$	–	4.7
	Ag		$a = 4.050 \pm 0.001$	$a = 4.0855^{**}$	11.3
Ag/Pd/сibunит	$\text{Pd}_{0.61}\text{Ag}_{0.39}$	ГЦК	$a = 3.956 \pm 0.001$	–	4.2
	Ag		$a = 4.085 \pm 0.001$	$a = 4.0855^{**}$	36.0
Pd/Ag/сibunит	$\text{Pd}_{0.66}\text{Ag}_{0.34}$	ГЦК	$a = 3.942 \pm 0.001$	–	3.4
	Ag		$a = 4.076 \pm 0.001$	$a = 4.0855^{**}$	23.7

* [PDF № 00-046-1043]; ** [PDF № 01-089-3722].

$$Y_{\text{C}_2\text{H}_4} = X \frac{S_{\text{C}_2\text{H}_4}}{100}.$$

**Рис. 1.** Дифрактограммы модельных катализаторов – 7% Pd/сibunит и 7% Pd-7% Ag/сibunит.

В качестве меры активности катализаторов (A , мл(C_2H_2)/г $\text{Pd} \times \text{с}$) принимали количество ацетилена, превращенного в секунду, отнесенное к массе палладия в катализаторе:

$$A = \frac{v \cdot X}{m_{\text{Pd}}} \times 100,$$

где v – объемная скорость подачи ацетилена, мл/мин, m_{Pd} – масса палладия в катализаторе, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование модельных образцов методом РФА

На рис. 1 показаны дифрактограммы носителя, а также Pd- и Pd-Ag-катализаторов, полученных при варьировании последовательности нанесения предшественников. В случае модельного образца Pd-Ag/сibunит, приготовленного из раствора, содержащего одновременно нитраты палладия и серебра, идентифицированы две фазы – металлическое серебро и биметаллическое соединение $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$ (табл. 1). Вторая фаза представляет собой твердый раствор замещения на основе гранецентрированной кубической решетки (ГЦК).

Дифрактограммы катализаторов Ag/Pd/сibunит и Pd/Ag/сibunит, полученных путем последовательного нанесения предшественников металлов, существенно отличаются от дифрактограммы Pd-Ag/сibunит-катализатора, приготовленного пу-

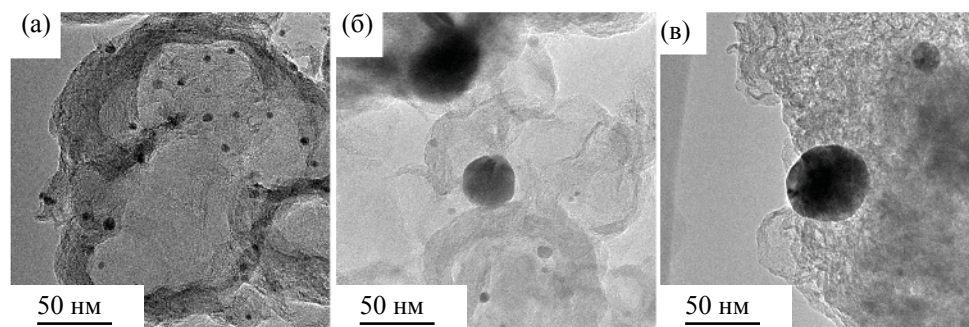


Рис. 2. Микрофотографии катализаторов 0.5% Pd–0.5% Ag/сibunит, приготовленных при варьировании последовательности нанесения предшественников палладия и серебра: а) Pd–Ag/сibunит, б) Ag/Pd/сibunит, в) Pd/Ag/сibunит.

тем пропитки носителя раствором, содержащим соли обоих металлов. Общая особенность дифракционных картин этих двух образцов состоит в присутствии интенсивных узких рефлексов при $2\theta \sim 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ, 77^\circ, 82^\circ$, которые относятся к граням (111), (200), (220), (311) и (222) ГЦК металлического серебра (рис. 1) [28]. Большие размеры области когерентного рассеяния (ОКР) фазы Ag (~ 24 – 36 нм) указывают на то, что серебро присутствует в виде грубодисперсных частиц (табл. 1). Также рентгенограммы катализаторов Ag/Pd/сibunит и Pd/Ag/сibunит содержат менее интенсивные рефлексы, расположенные правее сигналов серебра, связанные с формированием биметаллических частиц $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$.

Исследование катализаторов методом ПЭМ

Как было показано нами ранее [8, 29] и как видно из рис. 2а, катализатор Pd–Ag/сibunит характеризуется наличием дисперсных однородных по размерам частиц со средним диаметром 5.6 нм, преимущественно, представляющих собой фазу $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$ ($d = 0.228$ нм [30]). бразец содержит также некоторое количество индивидуальных частиц палладия ($d = 0.225$ нм (ICSD № 41517)) и серебра ($d = 0.236$ нм (ICSD № 52257)).

Вместе с тем, данные спектроскопии рентгеновского поглощения EXAFS, позволяющего исследовать локальную структуру материала на атомном уровне, свидетельствуют о том, что палладий в катализаторе преимущественно находится в окружении серебра и лишь незначительное количество металлов существует в виде индивидуальных ча-

стиц [8, 29]. В случае двух других катализаторов Ag/Pd/сibunит и Pd/Ag/сibunит, размеры формирующихся частиц варьируются в широких пределах. Наряду с частицами порядка 4–5 нм также выделяются крупные агломераты диаметром до 50–60 нм (рис. 2б и 2в).

Для более детального анализа образцов Ag/Pd/сibunит и Pd/Ag/сibunит было проведено картирование нескольких областей. Данные элементного анализа в режиме картирования для Ag/Pd/сibunит (рис. 3а) показывают, что палладий достаточно равномерно распределяется по поверхности носителя. Серебро, напротив, преимущественно локализуется на отдельных участках, образуя скопления. Распределение палладия и серебра по поверхности образца Pd/Ag/сibunит более равномерно (рис. 3б), чем в случае Ag/Pd/сibunит.

Исследование участков, содержащих наиболее крупные частицы (рис. 4а), методом локального энергодисперсионного анализа (ЭДА) указывает на монометаллическую природу этих частиц (табл. 2). Вместе с тем, принимая во внимание наличие некоторого количества серебра, равномерно распределенного по поверхности катализатора, и данные РФА для модельных систем, можно предположить, что часть серебра вступает в контакт с палладием с формированием биметаллических частиц и/или пограничных контактов между двумя металлами.

Наиболее крупные агломераты, по данным ЭДА (рис. 4б, табл. 2), характеризуются как моно-, так и биметаллической природой. При этом, в соответствии с результатами РФА, более дисперсные

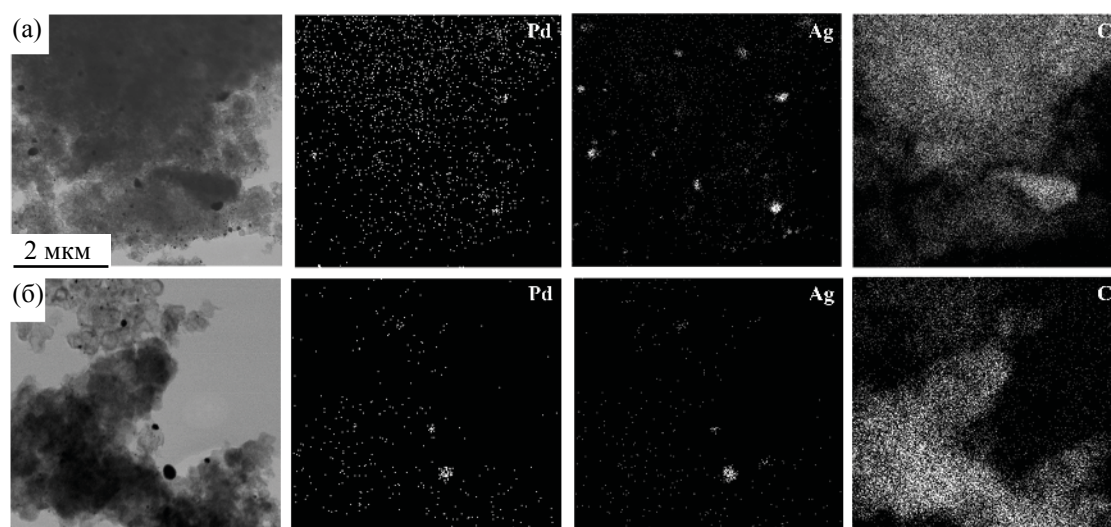


Рис. 3. Данные элементного картирования: а) Ag/Pd/сибунит, б) Pd/Ag/сибунит.

частицы также могут представлять собой как индивидуальные металлы, так и биметаллические соединения $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$.

Можно предположить, что наблюдаемая неоднородность по размерам и составу для частиц, образующихся в катализаторах, приготовленных последовательным нанесением предшественников, вызвана тем, что закрепление первого металла (Pd или Ag) на сибуните путем обработки в H_2 при 500°C сопровождается восстановлением О-содержащих функциональных групп (прежде всего, карбоксильных), находящихся на поверхности носителя. Известно, что такие группы высту-

пают центрами закрепления предшественников активного компонента и понижают восстановительную способность углеродного материала [31–33]. Нанесение предшественника второго металла на поверхность, не содержащую кислородсодержащих групп, может способствовать, как неравномерному распределению активного компонента, так и быстрому восстановлению значительной части предшественника второго металла (Pd или Ag) с формированием крупных частиц.

Согласно [31, 32] графитоподобный углерод-углеродный материал сибунит обладает электрохимическими свойствами, что обуславливает воз-

Таблица 2. Элементный состав участков (в мас. %), обозначенных на микрофотографиях катализаторов Ag/Pd/сибунит и Pd/Ag/сибунит словом «Спектр» (по рис. 4)

Спектр	C	Pd	Ag	Общее количество
Ag/Pd/Сибунит*				
Спектр 1	7.7	—	92.3	100.0
Спектр 2	18.0	—	82.0	100.0
Pd/Ag/Сибунит**				
Спектр 1	1.3	31.3	67.4	100.0
Спектр 2	4.0	56.7	39.3	100.0
Спектр 3	54.0	—	46.0	100.0
Спектр 4	9.8	55.3	34.9	100.0
Спектр 5	83.2	—	16.8	100.0
Спектр 6	88.6	11.4	—	100.0

*см. рис. 4а; ** см. рис. 4б.

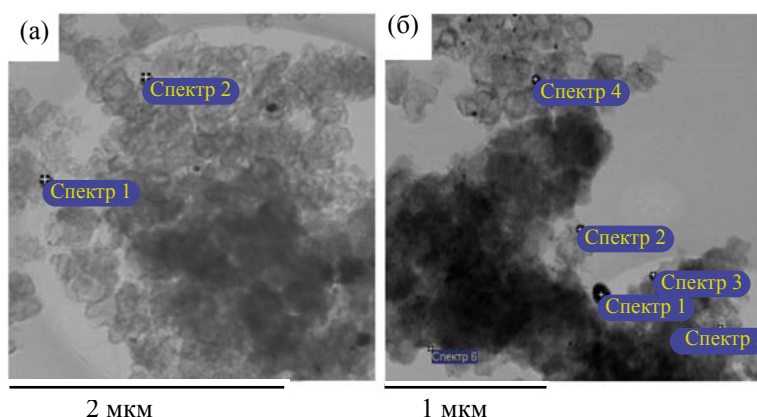


Рис. 4. Данные ПЭМ катализаторов: а) Ag/Pd/Сибунит, б) Pd/Ag/Сибунит.

возможность его окислительно-восстановительного взаимодействия с предшественниками металлов с образованием крупных металлических частиц. Полученные в данной работе данные ПЭМ и результаты элементного картирования указывают на то, что крупные частицы, формирующиеся в катализаторах Pd/Ag/сибунит и Ag/Pd/сибунит, вероятнее всего образуются по аналогичному механизму. По-видимому, быстрое восстановление предшественника второго металла ограничивает вероятность контакта двух металлов, что приводит к образованию, как твердых растворов, так и индивидуальных частиц палладия и серебра.

Изучение функционального состава поверхности носителя и катализаторов методом ИК-спектроскопии

Для подтверждения выдвинутой гипотезы о влиянии химии поверхности углеродного носителя на формирование частиц активного компонента образцов Pd–Ag/сибунит, носитель и нанесенные катализаторы Pd/сибунит и Ag/сибунит после стадии обработки в H_2 при $500^\circ C$ были исследованы методом ИК-спектроскопии.

Так, ИК-спектр (рис. 5) носителя сибунит содержит интенсивную полосу поглощения (п.п.) при $\sim 1560\text{ см}^{-1}$, отвечающую валентным колебаниям связей $C=C$ в ароматических кольцах сопряженных систем. Широкая п.п. при 1215 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $C-O$ в лактонах

и эфирах фенола. В спектральной области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ зарегистрированы п.п., относящиеся к колебаниям связей $C-O$ в фенольных и спиртовых структурах. Наряду с этими сигналами в ИК-спектре также присутствует слабая по интенсивности п.п. при $\sim 1737\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связей $C=O$ в карбоновых кислотах, кетонах и сложных эфирах, а также п.п. при $\sim 1380\text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний связей $C-O$ в карбонат-ионах.

Обработка носителя 5%-ным раствором HNO_3 сопровождается практически полным исчезновением связей $C-O$ в карбонат-ионах, но при этом значительно увеличивается интенсивность п.п. кислородсодержащих фрагментов, в частности, п.п. при 1737 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям связей $C=O$, и появляется новая слабая по интенсивности полоса при 916 см^{-1} , характерная для деформационных колебаний связей $C-OH$ в карбоновых кислотах. Благодаря появлению на поверхности носителя кислородсодержащих групп, в частности, карбоксильных, повышается сродство сибунита к сорбционному взаимодействию с предшественниками активного компонента, что способствует равномерному распределению прекурсора по всей поверхности материала [33, 34].

Нанесение нитратных солей металлов с последующим восстановлением в H_2 при $500^\circ C$ приводит к исчезновению п.п. при 916 см^{-1} и существенному уменьшению интенсивности п.п. при 1737 см^{-1} , что свидетельствует об удалении кар-

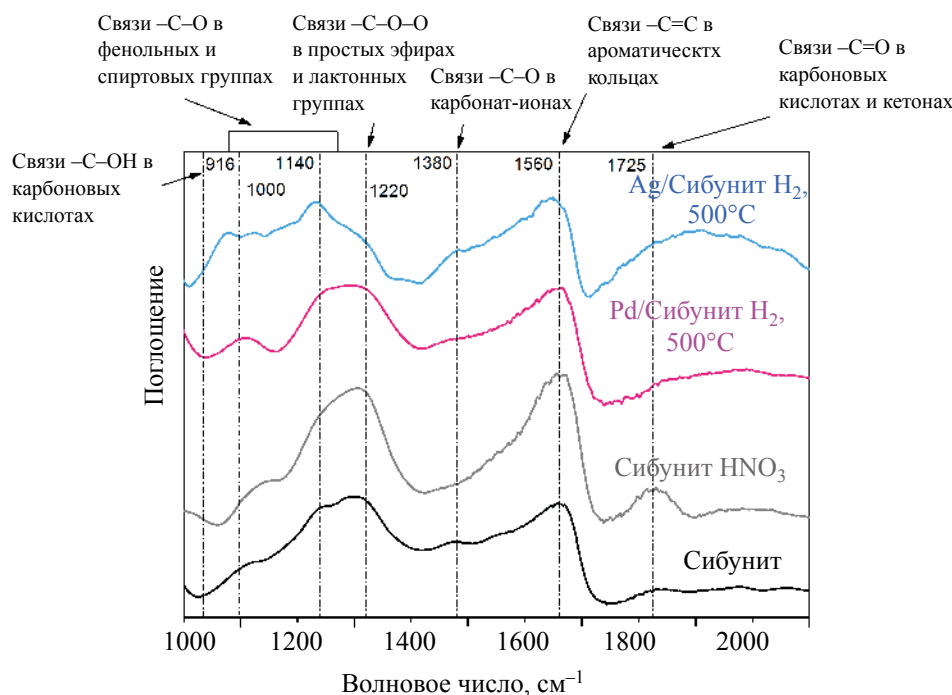


Рис. 5. ИК-спектры носителя сибунит до и после стадии обработки 5%-ным раствором HNO_3 и катализаторов Pd/сибунит и Ag/сибунит, восстановленных в H_2 при 500°C .

боксильных групп с поверхности носителя. Кроме этого, частичную деструкцию претерпевают лактонные группы. Таким образом, можно предположить, что обеднение функционального состава поверхности носителя после закрепления первого металла, способствует менее равномерному распределению предшественника второго металла и/или его частичному восстановлению на стадиях нанесения и сушки [31–33, 35].

Свойства исследуемых катализаторов в реакции гидрирования ацетилена

Результаты каталитических испытаний образцов в реакции гидрирования ацетилена приведены на рис. 6.

По изменению активности и селективности катализаторы можно расположить в следующий ряд: Pd/сибунит $\rightarrow$ Ag/Pd/сибунит $\rightarrow$ Pd/Ag/сибунит $\rightarrow$ Pd-Ag/сибунит. В такой последовательности происходит снижение конверсии ацетилена: точка на кривой превращения, соответствующая $X_{\text{C}_2\text{H}_2} = 50\%$, смещается от 30°C для Pd/сибунит до 48°C

для Pd-Ag/сибунит (рис. 6а). Активность образцов, измеренная при 35°C , последовательно уменьшается от $964 \text{ мл}(\text{C}_2\text{H}_2)/\text{г}_{\text{Pd}} \times \text{с}$ для Pd/сибунит до 805 , 473 и $315 \text{ мл}(\text{C}_2\text{H}_2)/\text{г}_{\text{Pd}} \times \text{с}$ для Ag/Pd/сибунит, Pd/Ag/сибунит и Pd-Ag/сибунит, соответственно, что, видимо, обусловлено увеличением числа менее активных биметаллических центров в исследуемых катализаторах [15, 36]. В таком же порядке закономерно увеличивается селективность по целевому продукту (рис. 6б): она составляет 63% для образца Pd/сибунит и достигает 68 , 73 и 79% (при $X_{\text{C}_2\text{H}_2} \leq 70\%$, $T = 25\text{--}40^\circ\text{C}$) при использовании образцов Ag/Pd/сибунит, Pd/Ag/сибунит и Pd-Ag/сибунит, соответственно, в первую очередь за счет сокращения количества побочного продукта этана (рис. 6в).

Найденные закономерности в реакции гидрирования ацетилена обусловлены различной природой частиц, формирующихся в Pd-Ag-образцах. Сходство свойств Ag/Pd/сибунит и Pd/сибунит объясняется тем, что металлы в составе Ag/Pd/сибунит преимущественно образуют отдельные металлические фазы. Лишь некоторая

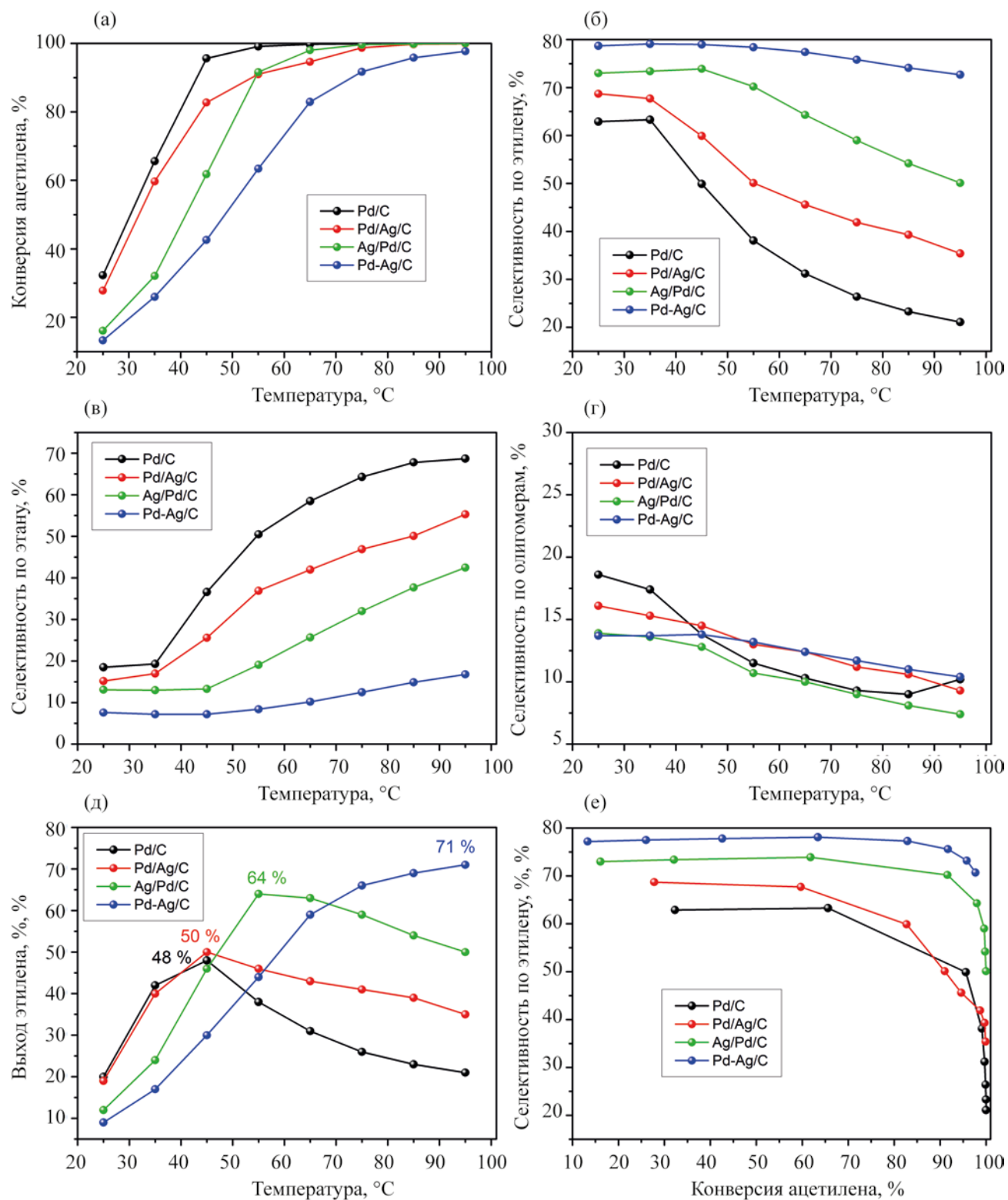


Рис. 6. Свойства катализаторов Pd- и Pd-Ag/сибунит, приготовленных при варьировании последовательности нанесения предшественников палладия и серебра на сибунит, в реакции гидрирования ацетилена ($GHSV = 600\,000$ мл/(г·ч)).

часть Pd и Ag взаимодействует между собой, обуславливая наблюдаемое снижение конверсии ацетилена при небольшом росте селективности. Наиболее вероятно, что увеличение селективности (и снижение активности) катализатора Pd/Ag/сибунит и, в особенности, Pd–Ag/сибунит связано с присутствием большего количества селективных биметаллических частиц $Pd_xAg_{(1-x)}$, которые менее прочно адсорбируют непредельные углеводороды, что обеспечивает быструю десорбцию этилена и предотвращает его полное гидрирование в этан [15, 16, 36]. Дополнительное благоприятное влияние в случае катализатора Pd–Ag/сибунит также может оказывать однородность размеров частиц.

Наибольший выход этилена на монометаллическом образце составляет 48% (рис. 6д). Применение модифицированных катализаторов позволяет повысить выход этилена до 50, 64 и 71% на образцах Ag/Pd/сибунит, Pd/Ag/сибунит и Pd–Ag/сибунит, соответственно. Стоит также отметить, что в условиях гидрирования ацетилена Pd–Ag/Сибунит образец, полученный путем совместной пропитки растворами нитратов палладия и серебра, характеризуется устойчивостью каталитических свойств (тестирование в течение 10 ч при 85°C) [37]. Высокая селективность (73%) для этого образца сохраняется даже при конверсии ацетилена равной 97%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере биметаллических Pd–Ag-катализаторов гидрирования ацетилена, нанесенных на мезопористый углеродный материал сибунит, исследован процесс формирования активного компонента в зависимости от последовательности нанесения нитратных солей палладия и серебра. Показано, что последовательное нанесение предшественников с промежуточными стадиями обработки катализатора в водород менее эффективно для получения высокоселективных биметаллических частиц $Pd_xAg_{(1-x)}$, чем использование раствора, одновременно содержащего предшественники обоих металлов. Последовательный порядок синтеза приводит к преимущественному формированию частиц разнородных по размерам и составу, так как в процессе закрепления предшественника первого металла путём восстановления в водород происходит удаление с поверхности

носителя кислородсодержащих групп, которые выступают центрами закрепления прекурсоров и понижают восстановительную способность углеродного материала. Нанесение предшественника второго металла на восстановленную поверхность сопровождается формированием более крупных индивидуальных металлических частиц. В случае использования пропиточного раствора, содержащего предшественники обоих металлов, с последующей восстановительной обработкой в водород, в катализаторе преимущественно формируются однородные по размеру биметаллические частицы $Pd_{0.6}Ag_{0.4}$ ($d_{cp} = 5.6$ нм), которые позволяют получать этилен по реакции гидрирования ацетилена с высоким выходом 71 %.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» и Омского регионального центра коллективного пользования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юрпалова Дарья Владимировна, к.х.н., н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7228-2807>

Афонасенко Татьяна Николаевна, к.х.н., н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0045-5841>

Тренихин Михаил Викторович, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9962-542X>

Леонтьева Наталья Николаевна, к.х.н., зам. директора по научной работе, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5887-5860>

Арбузов Алексей Борисович, к.х.н., н.с, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1847-6544>

Темерева Виктор Леонидович, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4524-4178>

Шляпин Дмитрий Андреевич, к.х.н., вед.н.с,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6280-9292>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dehghani O., Rahimpour M.R., Shariati A.* An experimental approach on industrial Pd–Ag supported α -Al₂O₃ catalyst used in acetylene hydrogenation process: mechanism, kinetic and catalyst decay // *Processes*. 2019. V. 7. P. 136–143. <https://doi.org/10.3390/pr7030136>
2. *Zhang J., Sui Z., Zhu Y., Chen D., Zhou X., Yuan W.* Composition of the green oil in hydrogenation of acetylene over a commercial Pd–Ag/Al₂O₃ catalyst // *Chem. Eng. Technol.* 2016. V. 39. № 5. P. 865–873. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600020>
3. *Ravanchi M.T., Sahebdehfar S.* Pd–Ag/Al₂O₃ catalyst: Stages of deactivation in tail-end acetylene selective hydrogenation // *Appl. Catal. A Gen.* 2016. V. 525. P. 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.07.014>
4. *Chai S., Gao D., Xia J., Yang Y., Wang X.* Facile synthesis of palladium-silver dilute alloy catalyst for acetylene hydrogenation // *ChemCatChem*. 2023. V. 15. № 6. I. e202300217. <https://doi.org/10.1002/cctc.202300217>
5. *Ravindran K., Madhu G., Renjith V.R., Rugmini S.* Performance of the p-Al₂O₃ based Ag promoted Pd/Al₂O₃ catalyst during Acetylene hydrogenation with an ideal feed // *J. of the Indian Chem. Soc.* 2023. V. 100. № 2. I. 100884.
6. *Che C., Gou G., Wen H., Liang Y., Han W., Zhang F., Cai X.* Study on the reaction mechanism of acetylene selective hydrogenation catalysts Pd–Ag/Al₂O₃ // *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. 2021. V. 51. № 1. P. 70–77. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1762217>
7. *Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C.* Process for liquid phase hydrogenation // *Patent USA* № 8410015B2 2013.
8. *Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Khramov E.V., Leont'eva N.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V., Shlyapin D.A.* Liquid-phase acetylene hydrogenation over Ag-modified Pd/sibunit catalysts: Effect of Pd to Ag molar ratio // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 600. I. 117627. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117627>
9. *Zhu S., Hou R., Wang T.* Effects of Supports and promoter Ag- on Pd-catalysts for selective hydrogenation of acetylene // *Chinese J. of Process Engineering*. 2012. V. 12. № 3. P. 489–496.
10. *Allison E.G., Bond G.C.* The structure and catalytic properties of palladium-silver and palladium-gold alloys // *Catal. Rev.* 1972. V. 7. P. 233–289. <https://doi.org/10.1080/01614947208062259>
11. *González S., Neyman K.M., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., Illas F.* On the promoting role of Ag in selective hydrogenation reactions over Pd–Ag bimetallic catalysts: A theoretical study // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 6852–6856. <https://doi.org/10.1021/jp071584v>
12. *Стахеев А.Ю., Смирнова Н.С., Марков П.В., Баева Г.Н., Брагина Г.О., Рассолов А.В., Машковский И.С.* Адсорбционно-стимулированная сегрегация как метод направленного модифицирования поверхности биметаллического Pd–Ag-катализатора // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 5. С. 601–609. EDN: UWZKNE [*Stakheev A.Y., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Bragina G.O., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S.* Adsorption-induced segregation as a method for the target-oriented modification of the surface of a bimetallic Pd–Ag catalyst // *Kinetics and Catalysis*. 2018. V. 59. № 5. P. 610–617. <https://doi.org/10.1134/S0023158418050154>].
13. *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 Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu.* Boosting the activity of PdAg₂/Al₂O₃ supported catalysts towards the selective acetylene hydrogenation by means of CO-induced segregation: A combined NAP XPS and mass-spectrometry study // *Applied Surface Science*. 2022. V. 604. I. 154497. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2022.154497>
14. *Cao Y., Sui Z., Zhu Y., Zhou X., Chen D.* Selective hydrogenation of acetylene over Pd–In/Al₂O₃ catalyst: promotional effect of indium and composition-dependent performance // *ACS Catalysis*. 2017. V. 7. P. 7835–7846. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01745>
15. *Pei, G.X., Liu X., Wang A., Lee A.F., Isaacs M.A., Li L., Pan X., Yang X., Wang X., Tai Z., Wilson K., Zhang T.* Ag alloyed Pd single-atom catalysts for efficient selective hydrogenation of acetylene to ethylene in excess ethylene // *ACS Catalysis*. 2015. V. 5. № 6. P. 3717–3725. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00700>
16. *Mei D., Neurock M., Smith C.M.* Hydrogenation of acetylene–ethylene mixtures over Pd- and Pd–Ag alloys: first-principles-based kinetic Monte Carlo simulations // *J. Catal.* 2009. V. 268. P. 181–195. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.004>

17. Huang W., McCormick J.R., Lobo R.F., Chen J.G. Selective hydrogenation of acetylene in the presence of ethylene on zeolite-supported bimetallic catalysts // *J. of Catalysis*. 2007. V. 246. № 1. P. 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.11.013>
18. Vignola E., Steinmann S.N., Farra A.A., Vandegehuchte B.D., Curulla D., Sautet P. Evaluating the risk of C–C bond formation during selective hydrogenation of acetylene on palladium // *ACS Catalysis*. 2018. V. 8. № 3. P. 1662–1671. <https://doi.org/10.1021/acs-catal.7b03752>
19. Benavidez A.D., Burton P.D., Nogales J.L., Jenkins A.R., Ivanov S.A., Miller J.T., Karim A.M., Datye A.K. Improved selectivity of carbon-supported palladium catalysts for the hydrogenation of acetylene in excess ethylene // *Appl. Cat. A*. 2014. V. 482. P. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.027>
20. Stakheev A.Yu., Kustov L.M. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s // *Appl. Cat. A*. 1999. V. 188. P. 3–35. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00232-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00232-X)
21. Ламберов А.А., Егорова С.Р., Ильясов И.Р., Гильманов Х.Х., Трифонов С.В., Шатилов В.М., Зиятдинов А.Ш. Изменения в процессе реакции и регенерации Pd-Ag/Al₂O₃-катализатора селективного гидрирования ацетилена // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 1. С. 143–149 [Lamberov A.A., Egorova S.R., Il'yasov I.R., Gil'manov Kh.Kh., Trifonov S.V., Shatilov V.M., Ziyatdinov A.Sh. Changes in the course of reaction and regeneration of a Pd-Ag/Al₂O₃ catalyst for the selective hydrogenation of acetylene // *Kinetics and Catalysis*. 2007. V. 48. № 1. P. 136–142. <https://doi.org/10.1134/S0023158407010181>].
22. Чесноков В.В., Чичкань А.С., Исмагилов З.Р. Свойства Pd-Ag/C-катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. № 5. С. 662–667. EDN [Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Ismagilov Z.R. Properties of Pd-Ag/C catalysts in the reaction of selective hydrogenation of acetylene // *Kinetics and Catalysis*. 2017. V. 58. № 5. P. 649–654. <https://doi.org/10.1134/S0023158417050020>].
23. Dodangeh F., Rashidi A., Aghaie H., Zare K. Synthesis of novel Ag-modified Pd-supported mesoporous carbon nitride for selective hydrogenation of acetylene with an excellence ethylene selectivity // *J. Phys. Chem. Solids*. 2021. V. 158. I. 110219. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110219>
24. Yermakov Y.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolenov V.A., Likholobov V.A., Chuvilin L.V., Bogdanov S.V. New carbon material as support for catalysts // *React. Kinet. Mech. Catal.* 1987. V. 33. № 2. P. 435–440. <https://doi.org/10.1007/BF02128102>
25. Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H.P., Okhlopova L.B., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A. Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface // *Carbon*. 2000. V. 38. № 8. P. 1241–1255. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00026-9)
26. Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренев А.В. Каталитическое дегидрирование на углероде // *Химия твердого топлива*. 2020. № 6. С. 5–14 [Knyazheva O.A., Baklanova O.N., Lavrenov A.V. Catalytic dehydrogenation on carbon // *Solid Fuel Chemistry*. 2020. V. 54. № 6. P. 345–353. <https://doi.org/10.3103/S0361521920060051>].
27. Шляпин Д.А., Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Темерев В.Л., Цырульников П.Г. Гидрирование ацетилена в этилен в обогащенной водородом газовой смеси на катализаторе Pd/сibunит // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 4. С. 479–485 [Shlyapin D.A., Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Temerev V.L., Tsyru'nikov P.G. Acetylene hydrogenation to ethylene in a hydrogen-rich gaseous mixture on a Pd/Sibunit catalyst // *Kinetics and Catalysis*. 2019. V. 60. № 4. P. 446–452. <https://doi.org/10.1134/S0023158419040165>].
28. Benipal N., Qi J., Liu Q., Li W. Carbon nanotube supported PdAg nanoparticles for electrocatalytic oxidation of glycerol in anion exchange membrane fuel cells // *Appl. Cat. B*. 2017. V. 210. P. 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.201.02.082>
29. Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Khramov E.V., Leont'eva N.N., Trenikhin M.V., Kremneva A.M., Shlyapin D.A. Effect of pretreatment with hydrogen on the structure and properties of carbon-supported Pd-Ag-nanoalloys for ethylene production by acetylene hydrogenation // *Molecular Catalysis*. 2021. V. 511. I. 111717. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111717>
30. Yin Z., Zhang Y., Chen K., Li J., Li W., Tang P., Zhao H., Zhu Q., Bao X., Ma D. Monodispersed bimetallic PdAg nanoparticles with twinned structures: Formation and enhancement for the methanol oxidation // *Scientific Reports*. 2014. V. 4. I. 4288. <https://doi.org/10.1038/srep04288>

31. *Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P., Moroz E.M., Boronin A.I., Chuvilin A.L., Likholobov V.A.* On the nature of the interaction of H_2PdCl_4 with the surface of graphite-like carbon materials // *Carbon*. 1997. V. 35. № 1. P. 73–82. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(96\)00129-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(96)00129-7)
32. *Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P., Kryukova G.N., Chuvilin A.L., Bogdanov S.V., Moroz E.M., Likholobov V.A.* Electrochemical behaviour of quasi-graphitic carbons at formation of supported noble metal catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1998. V. 118. P. 15–30. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80164-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80164-X)
33. *Serp P., Figueiredo J.L.* Carbon Materials for Catalysis. USA: John Wiley & Sons. 2009. 608 p.
34. *German D., Kolobova E., Pakrieva E., Carabineiro S.A.C., Sviridova E., Perevezentsev S., Alijani S., Villa A., Prati L., Postnikov P., Bogdanchikova N., Pestryakov A.* The effect of sibunit carbon surface modification with diazonium tosylate salts of Pd and Pd–Au catalysts on furfural hydrogenation // *Materials*. 2022. V. 15. I. 4695. <https://doi.org/10.3390/ma15134695>
35. *Rehman A., Park M., Park S.J.* Current progress on the surface chemical modification of carbonaceous materials // *Coatings*. 2019. V. 9. I. 103. <https://doi.org/10.3390/coatings9020103>
36. *He Y., Liu Y., Yang P., Du Y., Feng J., Cao X., Yang J., Li D.* Fabrication of a PdAg mesocrystal catalyst for the partial hydrogenation of acetylene // *J. Catal.* 2015. V. 330. P. 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.017>
37. *Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Talsi V.P., Shlyapin D.A.* Stability of Pd/sibunit and Pd-M/sibunit (M: Zn, Ag) catalysts for gas-phase acetylene hydrogenation // *AIP Conference Proceedings*. 2020. V. 2301. I. 030005. <https://doi.org/10.1063/5.0032868>