

УДК 544.478.1

Размерный эффект в реакции гидрирования этилена на катализаторах палладия, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Е. Ю. Калишин, В. В. Ордынский, И. Б. Бычко,
З. В. Кайданович, А. И. Трипольский, П. Е. Стрижак

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: kalishyn.yevhen@gmail.com

Методом пропитки носителя коллоидным раствором получены катализаторы с нанесенными на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наночастицами палладия контролируемого размера. Установлено, что при увеличении размера наночастиц палладия в диапазоне 4—6 нм скорость гидрирования этилена увеличивается. Эффективная энергия активации реакции не зависит от размера наночастиц Pd, поэтому обнаруженный наноразмерный эффект может быть обусловлен изменением соотношения площадей кристаллографических граней палладия на поверхности катализатора.

Ключевые слова: наночастицы палладия, размерный эффект, гидрирование этилена.

Изменение каталитической активности и селективности при переходе от макроскопических объектов к наночастицам размером меньше 10 нм обусловлено изменением ряда физико-химических свойств и структурных характеристик катализаторов, в частности энергии электронных переходов, температуры плавления, магнитных свойств, соотношения различных граней [1—3]. Активность палладийсодержащих катализаторов в большинстве случаев возрастает с уменьшением размера наночастиц Pd [4, 5]. Оптимальный размер наночастиц палладия в катализаторах процессов гидрирования находится в диапазоне 2—10 нм [6].

Промышленные катализаторы, как правило, готовятся методом пропитки, следовательно размер частиц палладия зависит от количества нанесенного палладия, структуры поверхности носителя, способа восстановления и термообработки катализатора. Поэтому свойства катализаторов, полученных методом пропитки, могут отличаться вследствие изменения как одного, так и нескольких из указанных параметров [7].

Реакции гидрирования, катализаторами которых являются палладийсодержащие материалы, могут быть как структурно-чувствительными, так и структурно-нечувствительными [6]. В ряде работ реакции гидрирования алкенов рассматриваются как структурно-нечувствительные [8]. Тем не менее в литературе нет единого мнения о влиянии дисперсности металлов, в частности палладия, на кинетику гидрирования алкенов. Так, показано, что скорость гидри-

рования бутена на катализаторах Pd/Al₂O₃ зависит от размера наночастиц палладия таким образом, что увеличение размера наночастиц приводит к уменьшению числа оборотов [9]. Также установлено, что уменьшение размера наночастиц Pt приводит к увеличению их активности в гидрировании этилена [10].

Следует отметить, что большинство исследований структурной чувствительности реакций гидрирования на палладийсодержащих катализаторах проведены на полидисперсных частицах, характеризующихся широким распределением частиц палладия по размерам [11]. Вероятно, этим можно объяснить противоречивые результаты исследований влияния дисперсности на скорость реакций гидрирования.

Целью настоящей работы является определение влияния размера наночастиц палладия, нанесенного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, на скорость гидрирования этилена. Каталитическая активность наночастиц палладия в настоящей работе характеризовалась скоростью гидрирования этилена, отнесенной к площади поверхности Pd.

Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели получена серия катализаторов с наночастицами палладия контролируемого размера, активность которых была исследована в реакции гидрирования этилена.

Катализаторы Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получали методом пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором, содержащим наночастицы

палладия заданного размера. Синтез коллоидных растворов наночастиц палладия проводили согласно методикам жидкофазного синтеза, предложенным в работах [12, 13]. Навески поливинилпирролидона («Sigma Aldrich», 99,95 %, $M_w = 58000$) и гидроксида натрия («Альфарус», 98 %) растворяли в этиленгликоле («Миранда-С», «ч.») при постоянном интенсивном перемешивании и нагревании с обратным холодильником. Полученную реакцию смесь нагревали до 120 °С и медленно по каплям добавляли водный раствор PdCl_2 («Sigma Aldrich», 99 %). Полученный раствор выдерживали при температуре 120 °С в течение 60 мин и охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся коллоид, содержащий стабилизированные поливинилпирролидоном наночастицы палладия, осаждали ацетоном («х. ч.») при перемешивании с последующим редиспергированием выпавшего осадка в этиловом спирте.

С целью получения наночастиц палладия различного размера варьировали количество 1 %-ного раствора хлорида палладия, который добавляли в реакцию смесь из расчета конечной концентрации палладия 5,9—26,8 ммоль/л.

Нанесение наночастиц палладия из коллоидного раствора на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляли следующим образом. Носитель предварительно измельчали, отбирали фракцию 0,25—0,5 мм, прокаливали при 550 °С в муфельной печи. Охлажденный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ смешивали с соответствующим количеством коллоида Pd для получения 1 % $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и упаривали при 75 °С с периодическим перемешиванием. Полученную массу высушивали при 120 °С в течение 4 ч.

Исследование наночастиц палладия проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ-125К. Образцы готовили путем нанесения капли коллоидного раствора наночастиц в этиловом спирте на медную сетку, покрытую тонкой углеродной пленкой. Для построения диаграмм распределения частиц по размерам использовали выборку из 600—800 частиц. Образцы $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ растирали в агатовой ступке до порошкообразного состояния и диспергировали в этиловом спирте, после чего аналогичным образом получали ПЭМ-изображения.

Реакцию гидрирования этилена молекулярным водородом проводили в проточном микрореакторе в дифференциальном режиме при атмосферном давлении. Экспериментальным путем получены значения размера зерен катализатора (0,25—0,5 мм), которые обеспечивали протекание процесса гидрирования этилена в кинетической области. Анализ продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом. Процесс проводили при скорости газового потока 50 мл/мин в гелии с постоянной концентрацией реагентов этилена и водорода, равной 5 и 5,5 % об.

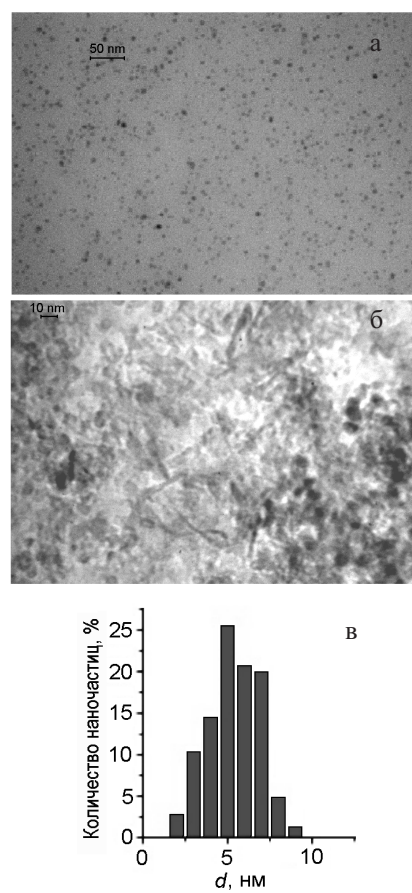


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц палладия в коллоидном растворе (а) и катализатора $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б), а также распределение наночастиц Pd по размерам в коллоидном растворе (в).

соответственно. Скорость реакции относили к поверхности палладия в образце катализатора, которая была рассчитана исходя из размеров частиц Pd, полученных из анализа ПЭМ-изображений с учетом распределения по размерам [14]. Все катализаторы испытывали в одинаковых условиях в интервале температур 30—80 °С. Перед началом реакции катализатор восстанавливали водородом при температуре 150 °С в течение 1 ч.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены типичные ПЭМ-изображения наночастиц палладия в коллоидном растворе (рис. 1, а) и в катализаторе $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1, б). Наночастицы палладия при осаждении на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ относительно равномерно распределяются по поверхности носителя и не образуют агломератов. На рис. 1, в представлено распределение наночастиц палладия по размерам, которое соответствует ПЭМ-изображению, приведенному на рис. 1, а. В образце преобладают наночастицы

Таблица 1

Средний размер (d), среднее квадратичное отклонение (σ) наночастиц палладия, синтезированных при разной концентрации PdCl_2 , и удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) нанесенных наночастиц палладия в катализаторах $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Образец	$[\text{PdCl}_2]$, ммоль/л	d , нм	σ , нм	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}_{\text{кат}}$
Pd5,9	26,8	5,9	1,5	0,71
Pd5,5	17,8	5,5	1,3	0,76
Pd5,1	10,6	5,1	1,1	0,82
Pd4,1	9,3	4,1	0,7	1,02
Pd2,8	5,9	2,8	0,5	1,49

с диаметром 4—8 нм, средний диаметр которых составляет 5,5 нм. Распределение по размерам наночастиц является гауссовым со среднее квадратичным отклонением $\sigma = 1,3$ нм.

В табл. 1 приведены значения среднего диаметра и среднее квадратичное отклонения наночастиц Pd в коллоидных растворах, а также концентрации хлорида палладия в реакционной смеси, при которых получены наночастицы соответствующего размера. В наименовании образца указывается средний размер наночастиц палладия. Наночастицы наименьшего размера (2,8 нм) образуются при концентрации PdCl_2 в реакционной смеси, равной 5,9 ммоль/л. Увеличение концентрации PdCl_2 с 5,9 до 26,8 ммоль/л позволяет получать наночастицы Pd со средним размером в диапазоне 2,8—5,9 нм. Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что значение среднее квадратичное отклонения для синтезированных наночастиц не превышает 25 % от значения среднего размера наночастиц. Таким образом, нами с применением методик [12, 13] получены наночастицы палладия контролируемого размера в диапазоне 2,5—6,0 нм ($\pm 25\%$) в коллоидном растворе.

На рис. 2, а приведены температурные зависимости скорости реакции гидрирования этилена на катализаторах $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с разным размером нанесенных наночастиц палладия. Скорость реакции относили к величине удельной поверхности палладия (табл. 1). Скорость реакции в исследуемом диапазоне температур закономерно увеличивается в 1,5—2 раза с ростом температуры на 50 °C в диапазоне 2—7 $\text{моль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$.

На рис. 2, б приведена зависимость скорости реакции гидрирования этилена от размера нанесенных

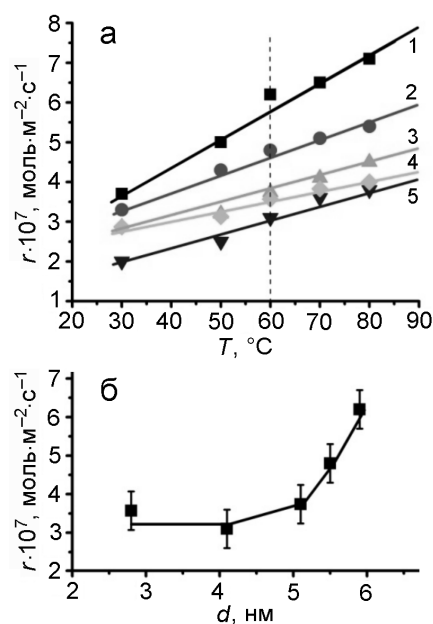


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования этилена от температуры на образцах $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с разным размером нанесенных наночастиц Pd (а: 1 — Pd5,9; 2 — Pd5,5; 3 — Pd5,1; 4 — Pd2,8; 5 — Pd4,1), а также от размера нанесенных наночастиц Pd (б) (5 % C_2H_4 ; 5,5 % H_2 в He; 60 °C).

наночастиц палладия в катализаторах $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 60 °C. Удельная каталитическая активность палладия увеличивается с ростом размера частиц и находится в диапазоне 3—6 $\text{моль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Следует отметить, что увеличение скорости реакции гидрирования этилена с увеличением размера нанесенных наночастиц Pd наблюдается во всем исследованном интервале температур.

В табл. 2 приведены значения эффективной энергии активации ($E_{\text{эф}}$) и скорости гидрирования этилена на $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Значения эффективных энергий активации практически не зависят от размера наночастиц палладия и находятся в диапазоне 9—12 кДж/моль. Следует отметить, что на основании значения энергии активации 9 кДж/моль для образца Pd2,8, меньшего по сравнению с образцами, которые содержат более крупные наночастицы, можно предположить возможность дальнейшего уменьшения значения эффективной энергии активации для образцов с наночастицами палладия менее 2,8 нм.

Ранее в работе [15] высказано предположение о зависимости активности нанесенных на оксид алюминия наночастиц палладия в реакции гидрирования этилена от их морфологии. Так, на примере систем с нанесенными методом вакуумного напыления наночастицами палладия на гладкую поверхность оксида алюминия показано, что влияние размера наночастиц палладия на их каталитическую активность обуслов-

Таблица 2

Каталитическая активность Pd/ γ -Al₂O₃ в реакции гидрирования этилена (5 % C₂H₄; 5,5 % H₂ в He; 60 °C)

Катализатор	Удельная скорость реакции, $\times 10^7$, моль/м ² ·с	$E_{\text{эф}}$, кДж/моль
Pd5,9	6,2	12
Pd5,5	4,8	12
Pd5,1	3,7	11
Pd4,1	3,1	12
Pd2,8	3,5	9

лено отличием морфологии наночастиц разного размера. Удельная каталитическая активность не зависит от размера наночастиц палладия и остается постоянной, в то время как изменение размера наночастиц палладия приводит к изменению соотношения кристаллографических граней на поверхности наночастиц. В частности, уменьшение размера наночастиц палладия приводит к увеличению удельного содержания поверхностных граней (111), которые характеризуются низкой активностью, что приводит к уменьшению активности наночастиц палладия при уменьшении их размеров. Следовательно, изменение удельной скорости гидрирования этилена при изменении размеров наночастиц палладия может быть обусловлено изменением соотношения граней (111) и (110) на поверхности катализатора.

Также в работе [16] на примере реакции гидрирования бутадиена показано, что удельная скорость гидрирования на разных кристаллографических гранях не зависит от размера наночастиц палладия. Следовательно, влияние размера наночастиц палладия на общую скорость гидрирования бутадиена обусловлено изменением соотношения кристаллографических граней (111) и (110) на поверхности наночастиц палладия, активность которых существенно отличается, а именно активность поверхностной грани (110) существенно выше, чем активность грани (111). Следует отметить, что такой подход основан на том, что реакция в основном протекает на поверхностных кристаллографических гранях частиц металла, при этом атомы, расположенные на ребрах и вершинах наночастицы, не рассматриваются как активные центры.

Таким образом, в настоящей работе показано, что гидрирование этилена на нанесенных на γ -Al₂O₃ наночастицах палладия является структурно-чувствительной реакцией. Установлено, что увеличение раз-

мера наночастиц палладия в диапазоне 4—6 нм в таких катализаторах приводит к увеличению скорости гидрирования этилена в их присутствии, в то время как эффективная энергия активации остается практически постоянной.

Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований Национальной академии наук Украины «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства»

Литература

1. Hansen P. L., Wagner J. B., Helveg S. et al. // Science. — 2002. — **295**. — P. 2053—2055.
2. Wu Z., Chen J., Di Q., Zhang M. // Catal. Commun. — 2012. — **18**. — P. 55—59.
3. Kim H., Lim S. C., Lee Y. H. // Phys. Lett. A. — 2011. — **375**. — P. 2661—2664.
4. Wilson O. M., Knecht M. R., Garcia-Martinez J. C., Crooks R. M. // J. Amer. Chem. Soc. — 2006. — **128**. — P. 4510—4511.
5. Trdy B., Noupa C., Leclercq C. et al. // J. Catal. — 1991. — **129**. — P. 1—11.
6. Nanotechnology in catalysis / Ed. by B. Zhou, S. Hermans, G. A. Samorjai. — London : Springer, 2004.
7. Toebe M. L., van Dillen J. A., de Jong K. P. // J. Mol. Catal. A. — 2001. — **173**. — P. 75—98.
8. Sapi A., Thompson C., Wang H. et al. // Catal. Lett. — 2014. — **144**. — P. 1151—1158.
9. Hub S., Hilaire L., Touroude R. // Appl. Catal. — 1988. — **36**. — P. 307—322.
10. Schipper O. P. H., Wachter W. A., Butt J. B. et al. // J. Catal. — 1977. — **50**. — P. 494—507.
11. Грязнов В. М., Орехова Н. В. Катализ благородными металлами. — М. : Наука, 1989.
12. Xiong Y., Chen J., Wiley B. // J. Amer. Chem. Soc. — 2005. — **127**. — P. 7332—7333.
13. Grace A. N., Pandian K. // Mater. Chem. Phys. — 2007. — **104**. — P. 191—198.
14. Li Y., Boone E., El-Sayed M. A. // Langmuir. — 2002. — **18**. — P. 4921—4925.
15. Shaikhutdinov Sh., Heemeier M., Bumer H. et al. // J. Catal. — 2001. — **200**. — P. 330—339.
16. Silvestre-Albero J., Rupprechter G., Freund H.-J. // Chem. Commun. — 2006. — **1**. — P. 80—82.

Поступила в редакцию 7 октября 2016 г.

В окончательном варианте 8 декабря 2016 г.

Розмірний ефект у реакції гідрування етилену на каталізаторах паладію, нанесених на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Є. Ю. Калишин, В. В. Ордынський, І. Б. Бычко,
З. В. Кайданович, А. І. Трипольський, П. Е. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: kalishyn.yevhen@gmail.com

Методом просочення носія колоїдним розчином одержано каталізатори з нанесеними на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наночастинками паладію контрольованого розміру. Встановлено, що при збільшенні розміру наночастинок паладію в діапазоні 4–6 нм швидкість гідрування етилену збільшується. Ефективна енергія активації реакції не залежить від розміру наночастинок Pd, тому виявлений нанорозмірний ефект може бути обумовлений зміною співвідношення площ кристалографічних граней паладію на поверхні каталізатора.

Ключові слова: наночастинки паладію, розмірний ефект, гідрування етилену.

Size Effect in Ethylene Hydrogenation over Palladium Catalysts Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ye. Yu. Kalishyn, V. V. Ordynskiy, I. B. Bychko,
Z. V. Kaidanovych, A. I. Trypolskiy, P. E. Strizhak

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. Email: kalishyn.yevhen@gmail.com

Catalysts with supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ controlled size palladium nanoparticles were obtained by colloid deposition method. It was found that increase in palladium nanoparticle size in the range of 4-6 nm leads to increase in the ethylene hydrogenation rate. The reaction effective activation energy does not depend on Pd nanoparticle size, so detected nanosize effect may be caused by changes in the area ratio of crystallographic faces of palladium on the catalyst surface.

Key words: nanoparticles of palladium, size effect, ethylene hydrogenation.