

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА В СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ АЛКИНОВ

Мухамедзянова Д.Ф., Пичугина Д.А., Николаев С.А., Кузьменко Н.Е.

Химический факультет

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

Селективное гидрирование $C\equiv C$ связи до $C=C$ в углеводороде в присутствии катализатора является одним из эффективных способов очистки этиленовой фракции от примеси ацетилена, которая быстро загрязняет катализаторы Циглера-Натта. Катализаторы на основе нанодисперсного Au эффективны в селективном гидрировании алкинов, однако полученные данные не позволяют надежно установить зависимость активности и селективности катализатора от строения активного центра. Актуальную задачу представляет применение квантово-химического моделирования для изучения механизма реакции и строения активного центра гетерогенного катализатора.

Целью настоящей работы является установление строения активного центра кластеров золота в гидрировании ацетилена до этилена, а также исследование влияние носителя MgO на структуру и электронные свойства кластеров золота. В работе были применены два подхода с использованием DFT/PBE в моделировании каталитической системы: кластерный и периодический.

В кластерном подходе показано, что водород диссоциирует на угловых атомах кластера золота с низкой энергией активации, причем заряд кластера не влияет на потенциальный барьер диссоциации H-H связи. Активными центрами селективной адсорбции ацетилена могут быть Au_3 фрагменты на поверхности кластеров золота, на которых возможно образование энергетически стабильных $\mu-Au_{12}C_2H_2$. Согласно расчету последовательное присоединение атомов водорода к ацетилену проходит с низкими энергиями активации (14 и 18 кДж/моль) по сравнению с гидрированием этилена до этана (90 и 82 кДж/моль). Реализация побочных процессов невыгодна из-за высоких потенциальных барьеров. Дефектная поверхность MgO(100) эффективно стабилизирует кластеры золота, приводя к появлению частично отрицательно заряженных атомов золота, на которых разница в энергиях адсорбции углеводородов максимальна, что повышает селективность в гидрировании ацетилена.