

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИИ ИЗ АЦЕТИЛЕНА (ОБЗОР)

© 2022 г. С. П. Беденко<sup>1,\*</sup>, К. И. Дементьев<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: [bedenko@ips.ac.ru](mailto:bedenko@ips.ac.ru)

Поступила в редакцию 10 июня 2022 г.

После доработки 14 июля 2022 г.

Принята в печать 16 августа 2022 г.

В настоящем обзоре проведен анализ современной литературы, посвященной способам получения различных ценных химических продуктов из ацетилен. Рассмотрены основные реакции ацетилен с получением крупнотоннажных, малотоннажных и специальных химических продуктов. Выделены основные подходы к дизайну катализаторов, сформулированы приоритетные направления развития химии ацетилен.

**Ключевые слова:** ацетилен, нефтехимия, водородная энергетика, мономеры

**DOI:** 10.31857/S0028242122060016, **EDN:** NOUKEA

Важнейшей составляющей углерод-нейтральной экономики является использование водорода в качестве энергоносителя. Прогнозируется, что общемировой спрос на водород вырастет с 112 млн т в 2020 г. до 200 млн т к 2030 г. в основном за счет расширения его энергетического применения [1]. Хотя в долгосрочной перспективе наиболее предпочтительным методом производства водорода станет электролиз воды, в кратко- и среднесрочной перспективе неизбежно использование ископаемого сырья, и прежде всего, природного газа.

Пиролиз метана (каталитический, плазмохимический и т.д.) является наиболее привлекательным методом получения водорода из природного газа, т.к. получаемый водород имеет наименьший углеродный след по сравнению с вариантами процесса риформинга. Основное препятствие к промышленной реализации пиролиза – необходимость утилизации образующегося углерода; существующие рынки сажи и технического углерода не способны поглотить весь объем пиролитического углерода.

Решением проблемы сажи может стать использование процессов пиролиза с получением нефтехимических продуктов вместо сажи, прежде все-

го, ацетилен. Плазмохимический пиролиз такого рода широко изучался в 1960–1980-х гг.; в промышленности функционировали установки производительностью до 300 тыс. т/год [2]. Ацетилен при этом может служить базовой молекулой для синтеза целого спектра химических продуктов, во многом заменяя этилен, также производимый из ископаемого сырья и имеющий существенно больший углеродный след.

Повышенный интерес к ацетилену с момента открытия в середине 19 в. и до настоящего времени обусловлен его доступностью и высокой реакционной способностью. Как известно, ацетилен является простейшим представителем соединений класса алкинов, для которых наиболее характерны реакции сочетания и присоединения [3–6]: ацетилен способен отдавать один или оба протона с образованием соответствующих карбанионов, вступать в реакцию Дильса–Альдера в качестве диенофила, присоединять по кратной связи одну или две молекулы, образовывать димеры, олигомеры и полимеры, а также вступать в реакцию циклотримеризации. Благодаря богатству своих химических свойств, ацетилен был основным сырьем нефтехимии.

**Таблица 1.** Объем производства основных продуктов нефтехимии, которые могут быть получены в результате химических превращений ацетилена

Продукт	Объем производства, млн т /год	Год	Источник
Этилен	191.5	2019	[10]
Бензол	56.6	2020	[11]
Винилхлорид	49.0	2018	[12]
Уксусная кислота	18.0	2018	[13]
Бутадиен-1,3	16.0	2018	[14]
Акриловая кислота	7.3	2020	[15]
Акрилонитрил	6.1	2020	[16]
Винилацетат	5.5	2019	[17]
Изопрен	1.8	2020	[18]
Бутандиол-1,4	1.6	2010	[19]
Ацетальдегид	1.2	2020	[20]
Хлоропрен	0.5	2017	[21]

мической промышленности с начала и до середины 20 в., а затем уступил эту роль легким олефинам [7, 8]. В данной работе обобщены достижения в области процессов получения продуктов нефтехимии из ацетилена за последние 20 лет.

### КРУПНОТОННАЖНЫЕ ПРОДУКТЫ

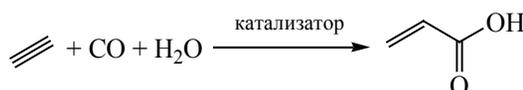
Ацетилен долгое время был сырьевой базы для нефтехимических производств, однако с развитием процессов нефтепереработки и нефтехимии несколько потерял свое значение. В табл. 1 показаны объемы производства основных продуктов нефтехимии, которые могут быть получены в результате химических превращений ацетилена. Производство акрилонитрила, акриловой кислоты, ацетальдегида, бензола, винилацетата и винилхлорида может быть организовано непосредственно из ацетилена, в то время как бутадиен-1,3, бутандиол-1,4, изопрен, уксусная кислота и хлоропрен получают в результате многостадийных превращений ацетилена. В настоящее время ацетилен используется в качестве сырья только для производства ацетальдегида [8, 9].

### Акриловая кислота и ее эфиры

Акриловая кислота и ее производные находят свое применение в качестве мономеров для получения полиакрилатов, апертур, связующих и диспергаторов в составе водорастворимых полимеров

эластомеров. Полимеры на основе эфиров акриловой кислоты используют при производстве волокон, красок, лаков, покрытий, клеев [22, 23].

Реакция получения акриловой кислоты из ацетилена открыта немецким химиком W.J. Reppe в 1939 г.:



В оригинальном методе автора реакция протекала при атмосферном давлении и температуре 40°C с Ni(CO)<sub>4</sub> и спиртом в присутствии HCl. В результате образовывались эфиры акриловой кислоты, хлорид никеля и водород. Высокая токсичность и высокая коррозионная активность тетракарбонила никеля ограничила промышленное применение процесса в исходном виде. В модернизированном методе, предложенном компанией BASF, процесс проводили при давлении 14.0 МПа и температуре 200°C, а в качестве катализатора использовали бромиды никеля и меди(II). Модернизированная технология не позволила избежать проблем, связанных с тетракарбонилем никеля, поскольку его образование происходило в ходе реакции. Также активность катализатора в ходе реакции снижается за счет образования отложений кокса и металлической фазы в реакционной массе.

Таблица 2. Катализаторы процесса гидрокарбоксилирования ацетилена

Катализатор	Промоторы и лиганды	T, °C	P, МПа	Среда	Время реакции, мин	Выход, %	Селективность, %	Источник
NiBr <sub>2</sub>	CuBr <sub>2</sub>	250	8.0	ТГФ–H <sub>2</sub> O	30 <sup>a</sup>	86.8	80.0	[24]
Ni(OAc) <sub>2</sub>	CuBr <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> /MeSO <sub>3</sub> H	200	6.0	ТГФ–H <sub>2</sub> O	60	90.0	81.0	[25]
Ni(OAc) <sub>2</sub>	10-Гидрокси-7,8-бензохинолин	210	5.0	ТГФ–MeOH	30	87.5	79.9 (метилакрилат)	[26]
Ni(OAc) <sub>2</sub>	8-Гидроксихинолин	200	8.0	ТГФ–H <sub>2</sub> O	30	64.5	64.8	[27]
Ni-FAU	CuBr <sub>2</sub>	235	3.6	Ацетон–H <sub>2</sub> O	40	~80	65.0	[28]
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuBr <sub>2</sub>	235	4.0	Ацетон–H <sub>2</sub> O	15	84.6	72.1	[29]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiO	CuBr <sub>2</sub>	235	4.0	Ацетон–H <sub>2</sub> O	15	87.2	74.3	[30]
Ni–MCM-41	CuBr <sub>2</sub>	235	4.0	Ацетон–H <sub>2</sub> O	120	~57	55.8	[31]
NiO/AlOOH	CuBr <sub>2</sub>	250	4.5	Ацетон–H <sub>2</sub> O	30	81.0	65.5	[32]
NiO/SiO <sub>2</sub>	CuBr <sub>2</sub>	220	3.0	Ацетон–H <sub>2</sub> O	240	49.0	48.0	[33]
NiO–VT	CuBr <sub>2</sub>	235	3.0	ТГФ–H <sub>2</sub> O	60	89.5	83.1	[34]
MW–NiO–VT	CuBr <sub>2</sub>	235	3.0	ТГФ–H <sub>2</sub> O	60	~100	86.3	[35]
Pd(OAc) <sub>2</sub>	2PyPPh <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	50	1.0	Ацетон–H <sub>2</sub> O	60	85.0	84.4	[36]
Pd(OAc) <sub>2</sub>	2PyPPh <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H/ПТСК	50	1.0	Ацетон–MeOH	60	99.5	99.2 (метилакрилат)	[37]
Pd(OAc) <sub>2</sub> /POL–2V–P <sub>3</sub> N	ПТСК	50	4.8	Ацетон–MeOH	60	~80	~80 (метилакрилат)	[38]
Cu–FAU	NiBr <sub>2</sub>	235	4.0	Ацетон–H <sub>2</sub> O	нет данных	92.5	81.4	[39]

Таким образом, основное направление модернизации технологии получения акриловой кислоты путем гидрокарбоксилирования ацетилена – разработка новых катализаторов. В табл. 2 приведены наиболее перспективные варианты каталитических систем для Реппе реакции, описанные в литературе. Наибольшей активностью обладают катализаторы на основе никеля и палладия.

Авторы [24], изучившие процесс в присутствии NiBr<sub>2</sub>–CuBr<sub>2</sub> в автоклавном и трубчатом реакторе в среде тетрагидрофурана (ТГФ), установили, что снижение количества углеродных отложений можно добиться за счет уменьшения концентрации CuBr<sub>2</sub> в реакционной системы до 0.1 мас. %. В работе были оптимизировали реакционные условия: высокий выход акриловой кислоты (80%) при низком выходе побочных продуктов (ацетальдегид, 6 мас. %) сохраняется на протяжении 120 ч при тем-

пературе реакции 240–250°C, давлении 8.0 МПа, времени пребывания ацетилена 0.5 ч, соотношении CO/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 1.3 и концентрациях NiBr<sub>2</sub> и CuBr<sub>2</sub>, равных 0.1 и 0.05 мас. %.

В работе [25] реакцию Реппе исследовали в автоклавном реакторе в системе Ni(OAc)<sub>2</sub>/CuBr<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>/MeSO<sub>3</sub>H/H<sub>2</sub>O/ТГФ. Авторы установили, что Ni(OAc)<sub>2</sub> является довольно эффективным катализатором для процесса в присутствии PPh<sub>3</sub>, причем селективность зависит от концентрации лиганда в системе. Максимальная избирательность наблюдается при мольном соотношении PPh<sub>3</sub>/Ni<sup>2+</sup>, равном 2. Бромид меди отвечает в реакционной системе за растворимость CO: в отсутствие CuBr<sub>2</sub> угарный газ практически не растворяется в смеси H<sub>2</sub>O–ТГФ, в то же время большие концентрации меди(II) приводят к образованию кокса за счет полимеризации ацетилена и продуктов реакции. Оптимальные

мольные соотношения  $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  находятся в диапазоне 0.4–0.6. В качестве кислотного промотора авторы предложили  $\text{MeSO}_3\text{H}$ , поскольку он обеспечивал максимальную конверсию и селективность среди других изученных кислот. Таким образом, при оптимальных условиях реакции (при  $200^\circ\text{C}$ , 1 ч, давлении 6.0 МПа, мольных соотношениях  $\text{PPh}_3/\text{Ni} = 2$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+} = 0.45$  и  $\text{MeSO}_3\text{H}/\text{Ni}^{2+} = 2$ ) выход акриловой кислоты составляет 81% при конверсии ацетилена 90%. Авторы подчеркивают, что в ходе реакции не образуется коксовых отложений, что, однако, ставят под сомнение авторы работы [24].

Высокой активностью и избирательностью обладают никелевые комплексы с азот- и кислородсодержащими бидентантными лигандами [26, 27]. В присутствии таких металлокомплексных катализаторов процесс можно вести без солей  $\text{Cu}^{2+}$ , также не использовать в реакционной системе кислотный промотор. В патенте [26] предложен метод синтеза метилакрилата из ацетилена, СО и метанола в присутствии координационных соединений никеля с бидентантными лигандами (производными 8-гидроксихинолина, пиридин-2-карбоновой и пиррол-2-карбоновой кислот) при  $210\text{--}220^\circ\text{C}$  и давлении 5.0 МПа. Наибольший выход метилакрилата (79.9 мас. %) был получен в присутствии комплексов никеля с 10-гидрокси-7,8-бензохинолином в среде ТГФ. В работе [27] была изучена активность комплексов с хинолиновыми лигандами с различными заместителями в 8-положении (гидрокси-, нитро-, амино-) и 2,4-дигидроксихинолина, а также активность соединений, имеющих в качестве лиганда производные кислородсодержащие производные пиридина. Авторы установили, что при температуре  $200^\circ\text{C}$  и давлении 8.0 МПа наибольшей активностью и избирательностью обладает 8-гидроксихинолин (конверсия 70.1%, селективность 92.4%). Замещение ОН-группы в 8 положении на амино- или нитрогруппы, а также перемещение гидроксигруппы из 8 положения приводит к почти полному падению активности и селективности катализатора. Комплексы с кислородсодержащими производными пиридина (особенно пиколиновая кислота и пиридин-2-илметанол) также обладают высокими активностью (63.9 и 57.0% соответственно) и селективностью (81.2 и 72.6% соответственно), однако значения этих показателей ниже, чем при катализе 8-гидроксихинолиновым комплексом.

По мнению авторов, высокая активность указанных соединений связана с высокой стабильностью связей Ni–O и Ni–N в составе комплекса. На рис. 1 показан предложенный механизм реакции:

Отдельным направлением является разработка гетерогенных никелевых катализаторов. Весьма перспективным катализатором Реппе реакции является Ni-замещенный цеолит FAU [28]: так выход акриловой кислоты составляет приблизительно 65% при  $235^\circ\text{C}$  и давлении 3.6 МПа в среде ацетона и  $\text{CuBr}_2$  в качестве промотора. Высокой каталитической активностью и селективностью по акриловой кислоте обладает  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{CuBr}_2$  в качестве промотора [29]: выход целевого продукта в условиях, аналогичных [28], составлял 72.1%. При этом авторы отмечают высокую стабильность катализатора в ходе реакции и возможность его многократного применения без какой-либо регенерации. Роль промотора  $\text{CuBr}_2$  заключается в координации ацетилена за счет образования как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связи металл–углерод, после чего активированная молекула ацетилена координируется на активном никелевом центре. Использование  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  в качестве катализатора позволяет увеличить выход по реакции до 74.3% [30].

В работе [31] изучали активность Ni–MFI, Ni–MCM-41 и Ni–IMF в реакции гидроксикарбонилирования по Реппе. Катализатор Ni–MCM-1 показал наибольшую активность среди данных систем (выход 55.8%), при удельной активности  $70.6 \text{ г}_{\text{ак}}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ , а Ni–IMF характеризовался наибольшей удельной активностью на количество активного компонента ( $5108 \text{ г}_{\text{ак}}/\text{г}_{\text{Ni}} \cdot \text{ч}$ ). К недостаткам катализаторов можно отнести сравнительно невысокую стабильность к дезактивации коксом.

Авторами [32] в качестве катализатора предложен «гетерогенно–гомогенный»  $\text{NiO}/\text{AlOOH}$ , позволяющий получать акриловую кислоту с выходом около 65%: авторы установили, что в ходе реакции частицы NiO подвергаются личингу и действуют в растворе как гомогенный катализатор. При этом, степень уноса частиц NiO можно контролировать за счет атмосферы: так в условиях, аналогичных работам [28–31] степень уноса составляет 15.3%, а в среде инертного газа ( $\text{N}_2$ ) – всего 0.5%; кроме того, авторы отмечают возможность осаждения частиц активного компонента обратно, если после реакционного цикла направить в реак-

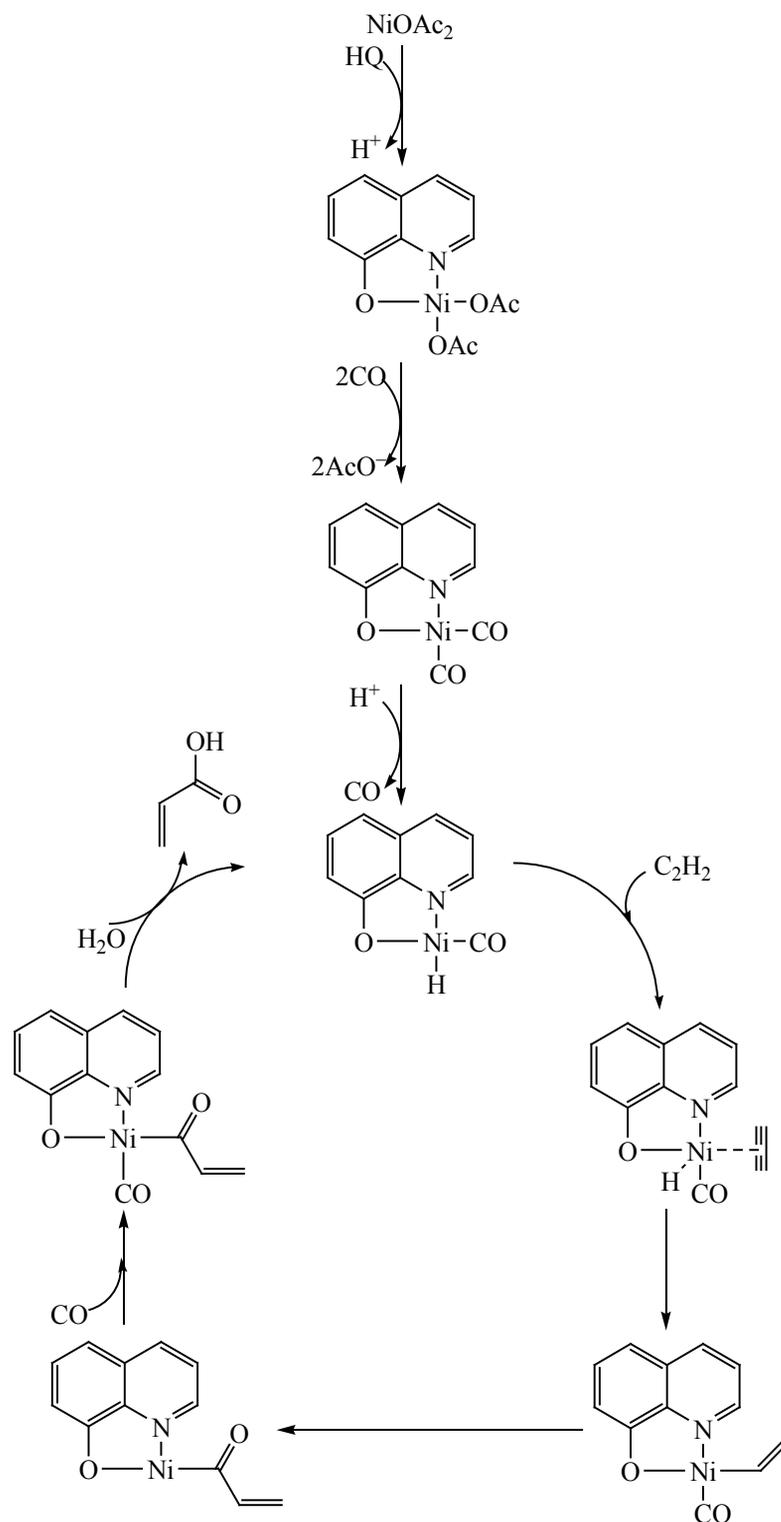


Рис. 1. Механизм Реппе реакции в присутствии хелатного азот-кислородного никелевого комплекса [27].

ционный аппарат поток инертного газа. Регенерированный таким образом катализатор позволяет получать акриловую кислоту с выходом 42% после трех реакционных циклов. Такая необратимая потеря активности катализатора вместе с усложнением схемы процесса ограничивают применение NiO/AlOOH в качестве промышленного катализатора данного процесса. Применение корочкового NiO/SiO<sub>2</sub> позволяет получать акриловую кислоту с выходом 48% в той же реакционной системе, но при более низкой температуре [33].

В работах [34, 35] авторы предлагают в качестве катализатора реакции нано-NiO, нанесенный на вермикулит (VT), обладающий двумерной слоистой структурой. Согласно [34], применение катализатора NiO-VT позволяет увеличить выход до 83.1% при давлении 3.0 МПа и температуре 235°C. Применение двумерного носителя позволяет увеличить удельную поверхность NiO, гидроксильные группы на поверхности облегчают внедрения молекулы CO, структура катализатора затрудняет отложение кокса на поверхности. Вместе с тем, авторы отмечают, что дезактивации катализатора способствует личинг NiO. В качестве модификации системы было предложено прокаливание за счет микроволнового (MW) излучения вместо традиционного прокаливания в муфельной печи [35]. Изменение условий позволяет уменьшить время прокаливания, увеличить дисперсность NiO, а также снизить количество коксовых отложений на поверхности катализатора. Выход акриловой кислоты в присутствии MW-NiO-VT составляет 86.3%.

Альтернативу никелевым катализаторам составляют палладиевые металлокомплексные катализаторы. В работах С.-М. Tang с соавт. [36, 37] в качестве низкотемпературного катализатора гидроксикарбонилирования ацетилена предложены палладиевые комплексы с пиридин-2-ил-дифенилфосфиновыми лигандами, применение которых позволяет получить акриловую кислоту с выходом 84.4% при температуре 50°C и давлении 1.0 МПа. Для достижения высоких выходных показателей каталитическая система требует применения трифторметансульфоновой кислоты в качестве кислотного промотора и большого мольного избытка лигандов (2RuPPh<sub>2</sub>/Pd = 30). Применение катализатора в тех же реакционных условиях с *n*-толуолсульфокислотой (ПТСК) и метанолом позволяет получать

метилакрилат с количественным выходом. Авторы [38] синтезировали палладий-полимерный катализатор (Pd(OAc)<sub>2</sub>/POL-2V-P,N), активный в процессе метоксикарбонилирования ацетилена. Структура полимера содержит пиридин-2-ил-дифенилфосфиновые фрагменты, которые образуют комплексы с атомами Pd. Применение такого полимерного «лиганда» позволяет упростить процедуру рециркуляции катализатора, остающегося довольно стабильным на протяжении как минимум трех циклов. При этом реакция протекает в более жестких условиях (63°C и 4.8 МПа), а выход метилакрилата составляет от 65% до 80%.

Также в образовании акриловой кислоты по Реппе реакции могут успешно использоваться медные гетерогенные катализаторы. Применение Cu-замещенного цеолита FAU в реакции позволяет добиться выхода в 81.4% в присутствии NiBr<sub>2</sub> в качестве промотора при давлении 4.0 МПа и температуре 235°C [39]. В работе [40] авторы детально изучили возможность рециркуляции катализатора, а также оценили факторы, приводящие к дезактивации катализатора. Также в качестве медьсодержащего катализатора были предложена смесь двойных слоистых оксидов CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, применение которой в качестве катализатора позволяет получать акриловую кислоту с выходом в 70%.

К модификациям метода получения акриловой кислоты по Реппе можно отнести работы J. Ноу с соавт. [41, 42], в которых вместо CO и воды в качестве гидроксикарбонилирующего агента использовали муравьиную кислоту. В работе [41] реакцию проводили в системе Pd<sup>2+</sup>/Xantphos/As<sub>2</sub>O (или Vz<sub>2</sub>O)/толуол (или ТГФ) при давлении 1.0 МПа и температуре 80°C. Выход акриловой кислоты в данных условиях составляет приблизительно 6% при 100%-ной селективности катализатора. Использование никелевых комплексов с 1,2-бис-(*трет*-бутилметилфосфинил)бензолowymi лигандами позволяет увеличить выход по реакции до 10% [42].

Несмотря на довольно высокую активность и избирательность предложенных катализаторов, поиск более производительных и селективных катализаторов остается весьма перспективным направлением в виду высокой значимости акриловой кислоты для современной промышленности, потенциала роста производства и снижения стоимости ацетилена, а также введением углеродного

Таблица 3. Катализаторы процесса гидратации ацетилена

Катализатор	T, °C	H <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	GHSV, ч <sup>-1</sup>	Выход, %	Селективность, %	Время работы, мин	Источник
Гетерогенные катализаторы							
Cd-HEU	180	2	н/и	~20	~20	~10	[48]
Zn-MFI	260	4	90	96.0	81.6	120	[51]
Zn-Zr-MFI	260	4	90	80.0	60.0	600	[52]
Zn-Cu/MCM-41	260	4	90	98.0	78.4	600	[53]
Zn/NH <sub>2</sub> -MCM-41	260	4	90	90.0	81.0	600	[54]
Zn/PEI-MCM-41	260	4	90	88.0	74.8	840	[55]
Zn/Ti-MCM-41	240	4	90	95.0	85.5	720	[56]
P-Zn/MCM-41	240	4	90	~85	~72	720	[56]
Гомогенные катализаторы							
CuCl в присутствии меркаптосукцината, NH <sub>4</sub> Cl и H <sub>2</sub> O	80	н/д	40	<34.9	<30.6	400	[57]
CuCl-ZnCl <sub>2</sub>	80	н/д	40	<47.6	<41.8	400	[58]

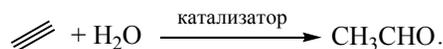
налога в странах ЕС, что неуклонно приведет к увеличению стоимости oleфинового сырья, полученного переработкой нефти.

### Ацетальдегид

Ацетальдегид на протяжении длительного времени был одним из важнейших крупнотоннажных полупродуктов органической химии, выступая в качестве сырья для производства уксусной и надуксусной кислот, уксусного ангидрида, кетена и дикетена, этилацетата, кротонового альдегида, бутанола-1, 2-этилгексанола, пентаэритрита, бута-1,3-диена, хлораля, пиридина и др. [22, 43, 44]. В настоящее время промышленная значимость ацетальдегида несколько снизилась в виду разработки альтернативных процессов получения уксусной кислоты из метанола и оксида углерода (процессы Cativa и Monsanto).

Образование ацетальдегида из ацетилена происходит в результате его гидратации в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов. Данная реакция была открыта русским химиком проф. М.Г. Кучеровым в 1881 г, который изучал химические свойства алкинов. В своей работе Кучеров использовал в качестве катализатора и реакционной среды сульфат ртути(II) и серную кислоту. Данный вариант катализатора и реакционной среды на

долгие годы стал классическим вариантом как для лабораторного синтеза, так и для промышленной реализации данного процесса [22]. В промышленности жидкофазную гидратацию ацетилена проводят при температуре около 150°C и давлении порядка 0.2–0.3 МПа. Высокая токсичность ртути, а также довольно быстрая дезактивация катализатора в ходе процесса вызвала необходимость в разработке альтернативных способов гидратации ацетилена. В промышленности получил распространения метод гидратации ацетилена в газовой фазе на гетерогенном кальций–кадмий–фосфатном катализаторе. Данный процесс ведут в проточных реакторах при температуре порядка 350°C:



В настоящий момент основное направление модернизации технологии гидратации ацетилена связано с разработкой новых экологически безопасных катализаторов. В табл. 3 приведены наиболее перспективные катализаторы процесса гидратации ацетилена. Несмотря на очевидную небезопасность ртутных катализаторов, они до сих пор являются объектом исследования [45].

В цикле работ D. Kalló и G. Onyestyák [46–50] была исследована активность различных цеолит-

ных катализаторов в газофазной гидратации ацетилена. Реакция протекает уже при комнатной температуре, однако для количественного выхода необходимы температуры 250–300 °С. Авторы установили, что Cd–HEU, Zn–HEU и Zn–MFI обладают довольно высокой активностью в целевой реакции, причем Cd–HEU наиболее перспективен. Согласно результатам исследования механизма реакции методом DRIFTS [46–48], образование ацетальдегида происходит путем взаимодействия адсорбированной воды и хемосорбированного ацетилена по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда. Ключевым интермедиатом является ацетиленидный фрагмент Cd–C≡CH. Цеолиты в протонных, натриевых, кальциевых, кобальтовых и лантановых формах не обладают каталитической активностью в реакции, поскольку в ходе процесса либо вовсе не происходит хемосорбции ацетилена, как в случае протонных форм, либо же адсорбция ацетилена приводит к образованию  $\mu$ -комплекса на поверхности цеолитов с щелочными или щелочно-земельными компенсирующими катионами, вместо образования ацетиленида кадмия. Среди изученных авторами образцов наибольшей активностью отличался Cd–HEU, однако применение такого катализатора вряд ли можно считать безопасным с точки зрения экологии, поскольку соединения кадмия ядовиты для человека и могут накапливаться в организме. По этой причине в качестве катализаторов процесса гидратации ацетилена стали рассматривать системы на основе цинка и меди.

Авторы работы [51] попытались увеличить стабильность и активность Zn–MFI модификацией носителя за счет предварительной его и обработки тетрабутоксидом циркония. Конверсия ацетилена в присутствии Zn–Zr–MFI через 2 ч реакции составляет 96% при селективности 85%; при этом снижение активности и избирательности наблюдается спустя 10 ч реакции. В тех же условиях Zn–MFI без модификации характеризуется меньшей активностью (порядка 80%) и селективностью (около 75%), при этом быстрая дезактивация наблюдается уже после 3 ч реакции.

В работе [52] была изученная активность биметаллических Zn–Cu/MCM-41 катализаторов с различным содержанием меди. Авторы установили, что цинк–медные катализаторы обладают высокой активностью (конверсия ацетилена до 98%) и се-

ллективностью (более 80%) при 260 °С. Показано, что катализатор Cu/MCM-41 не обладает высокой избирательностью по ацетальдегиду, в то время как Zn/MCM-41 высокоселективен, однако быстро дезактивируется. В биметаллических Zn–Cu/MCM-41 медь не оказывает негативного влияния на высокую избирательность цинка в данной реакции и при этом способствует увеличению стабильности контакта к дезактивации.

К значительному увеличению стабильности работы Zn/MCM-41 приводит модификация поверхности носителя аминами [53, 54]. Такая обработка приводит к снижению количества сильных кислотных центров, ответственных за дезактивацию катализатора в виду коксования, а также увеличивает стабильность частиц цинка на поверхности за счет увеличения энергии связи металл–поверхность. Амино-модифицированный Zn/NH<sub>2</sub>–MCM-41 обладает очень высокой активностью до (выше 90%) и селективностью (90–100%) в течение 10 ч реакции [53], а обработанная полиэтиленмином модификация Zn/PEI–MCM-41 позволяет поддерживать активность на уровне 88% и селективность около 85% в течение 14 ч [54].

Еще одним вариантом модификации Zn/MCM-41 является предварительная обработка MCM-41 тетрабутилтитанатом: согласно результатам работы [55], добавление тетрабутилтитаната в состав MCM-41 при синтезе приводит к увеличению количества льюисовских кислотных центров на поверхности катализатора, что способствует повышению поверхностной концентрации цинка, а также предотвращает их агломерацию за счет увеличения силы связи металл–носитель. Конверсия ацетилена в присутствии Zn/Ti–MCM-41 составляет 95%, а селективность образования ацетальдегида – 90%.

Обработка Zn/MCM-41 плазмой в токе O<sub>2</sub> позволяет получить катализатор P–Zn/MCM-41, характеризующийся высокой активностью и селективностью (оба параметра около 85%) в течение 12 ч реакции, а при длительном пробеге (35 ч) потеря активности и селективности не превышает 33% [56]. По мнению авторов, обработка плазмой приводит к увеличению стабильности частиц за счет увеличения силы связи металл–носитель. Таким образом в случае катализатора Zn/MCM-41 существуют множество приемов, приводящих к

повышению активности и избирательности катализатора. Главной проблемой является агломерация частиц цинка, приводящая к снижению активности катализатора, и наличие сильных кислотных центров на поверхности носителя, активирующих реакции конденсации ацетальдегида с образованием углеродных отложений на поверхности.

К перспективным катализатором гомогенной гидратации ацетилена можно отнести комплексы Cu(I) с серосодержащими лигандами [57]: система CuCl/меркаптосукцинат/ $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$  при 75–85°C характеризуется высокой селективностью образования ацетальдегида, несколько превышающей уровень традиционного ртутного катализатора в тех же условиях, однако несколько уступает ему с точки зрения активности. В работе [58] была предпринята попытка модифицировать реакцию системы за счет добавления  $\text{ZnCl}_2$ . При добавлении  $\text{ZnCl}_2$  в количестве 1:10 мольных по отношению к CuCl наблюдается увеличение стабильности работы катализатора. Авторы установили, что добавка стабилизирует активные комплексы  $\text{Cu}^+$  за счет предотвращения восстановления  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^0$ .

Группой академика В.П. Ананикова предложен способ получения ацетальдегида из карбида кальция без использования катализатора по принципу «chemical looping» [59]: в ходе первого цикла (цикла регенерации карбида кальция) происходит образование карбида кальция из различных отходов биомассы и кальциевого остатка, затем происходит его гидратация с образованием ацетилена, необходимого для запуска второго цикла, и кальциевого остатка, который возвращается на рецикл. Второй цикл (цикл производства ацетальдегида) представляет собой последовательные реакции винилирования ацетилена в системе  $\text{KOH}:\text{KF}:\text{H}_2\text{O}:\text{изо-BuOH}$  при 150°C в автоклавном реакторе; образующийся винилизобутиловый эфир подвергается кислотному гидролизу с образованием ацетальдегида и исходного *изо*-бутанола. Данный метод позволяет получить ацетальдегид с изолированным выходом 97% на исходный карбид кальция и вполне может быть адаптирован для промышленного производства ацетальдегида как из карбида кальция, так и для производства из газообразного ацетилена (без первого цикла).

### Бензол и другие ароматические углеводороды

Бензол и его производные (толуол, ксилолы, этибензол и др.) являются чрезвычайно важными веществами для современной промышленности. Их используют для получения фенола и его производных, стирола, анилина, адипиновой кислоты, циклогексана, циклогексанона, капролактама, малеинового ангидрида, фталевой и терефталевой кислот и их ангидридов, гидрохинона, различных ПАВ, широко применяют в качестве растворителей [43, 60].

Реакция тримеризации ацетилена и его производных в присутствии углерода, открытая французским химиком М. Berthelot в середине 19 в., может быть использована для получения бензола и его производных. В 20-е гг. 20 в. академиком Н.Д. Зелинским было предложено использовать активированный уголь в качестве катализатора реакции:



Несмотря на то, что в настоящий момент бензол и другие промышленно-значимые ароматические углеводороды (Ару) получают из нефтяного и каменноугольного сырья [3]; метод тримеризации алкинов привлекает внимание ученых, поскольку данный путь позволяет получать разнообразные Ару из природного газа через ацетилен.

Значительное количество фундаментальных работ посвящено образованию Ару из ацетилена в условиях глубокого вакуума [61–66]. Несмотря на то, что данные работы направлены на изучение механизма образования Ару в межзвездных и околозвездных пространствах, они также помогают выявить перспективы использования некоторых материалов в качестве катализаторов процесса циклотримеризации ацетилена. В работах [61, 62] изучена активность единичных атомов Ag, Pd и Rh на тонких пленках MgO, полученных методом лазерной абляции. Согласно представленным данным, единичные атомы серебра абсолютно не обладают активностью в циклотримеризации ацетилена, в то время как Pd и Rh катализируют данную реакцию. Активность атомов палладия и родия зависит от адсорбционных и диффузионных явлений на

поверхности, а также температуры процесса (от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $50^{\circ}\text{C}$  для Pd и от  $80^{\circ}\text{C}$  до  $160^{\circ}\text{C}$  для Rh). Образование бензола из ацетилена происходит в присутствии частиц сплава Cu–Pd, нанесенного на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и  $\text{SiO}_2/\text{Ru}$  [63]. Циклотримеризация ацетилена с образованием полициклических АрУ протекает на ортосиликатах [64],  $\beta\text{-SiC}$  [65], пироксене и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [66].

Каталитической активностью в реакции циклотримеризации ацетилена обладают цеолиты MWW [67, 68] и LTA [69]. В работе [67] реакция была изучена в присутствии MCM-22 и MCM-36 при  $700^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении. Авторы установили, что все изученные образцы обладают активностью, которая прямо коррелирует с количеством кислотных центров; однако она снижается ниже 40% для всех образцов после 290 мин реакции. Наибольшая избирательность по фракции бензол–толуол–ксилол (БТК) наблюдается при отношении  $\text{Si}/\text{Al} = 30$ , а количество поверхностных брэнстедовских кислотных центров коррелирует с избирательностью по БТК. Избирательность по БТК в присутствии MCM-22 составляет до 50%, в присутствии MCM-36 – до 70%. Нанослой ITQ-2, полученные dealюминированием MCM-22, обладают большей активностью в конверсии ацетилена, однако в продуктах реакции преобладают алифатические  $\text{C}_3\text{--C}_8$  углеводороды, а не АрУ. Цеолит LTA может быть использован для синтеза полициклических АрУ внутри  $\alpha$ -полостей цеолита за счет последовательных превращений ацетилена по типу «корабль в бутылке». Производительность составляет 0.3 г/г<sub>цеолита</sub> при температуре  $400^{\circ}\text{C}$ . Продукты реакции извлекаются из полостей LTA путем растворения цеолита в HF/HCl с последующей экстракцией органики различными растворителями: N-метил-2-пирролидоном (NMP), толуолом, 1-хлорнафталином. Данный способ может быть использован для синтеза крупных поли-АрУ, востребованных в качестве органических светодиодов, полевых транзисторов и фотоэлектрических элементов, но вряд ли применим для промышленного синтеза моноциклических АрУ в виду невозможности повторного использования цеолита LTA после извлечения продуктов реакции.

Также АрУ могут быть получены в качестве побочного продукта при селективном гидрировании ацетилена: так в работе [70] изучена активность

катализатора гидрирования  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ , полученного обработкой нанесенного прекурсора никеля водным раствором гидразина. При ведении процесса при  $60^{\circ}\text{C}$  продуктами реакции являются пропилен, этилен и бензол (селективность около 20%). В отсутствие водорода в составе реакционной массы не происходит образования бензола, что видимо вызвано сильной адсорбцией последнего на поверхности катализатора. При более жестких условиях (температура выше  $80^{\circ}\text{C}$ ) основными продуктами реакции становились этан и углеводороды  $\text{C}_{4+}$ . По мнению авторов, удивительная избирательность данного катализатора вызвана необычным методом приготовления, поскольку при катализе системой  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ , полученной разложением ацетата никеля, не наблюдалось образования бензола в составе продуктов реакции.

Активностью в циклотримеризации функциональных производных ацетилена обладают также комплексы  $\text{Ni}^0$  [71]: так превращение 1,4-диметоксибут-2-ина в присутствии комплексов  $\text{Ni}^0$  с фосфиновыми лигандами ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\eta^2\text{-MeOCH}_2\text{C}_2\text{CH}_2\text{OMe})$  или  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  приводит к образованию 1,2,3,4,5,6-гексакис(метоксиметил)бензола с количественным выходом, а пропаргиловый спирт в присутствии  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  тетрамеризуется с образованием смеси из 65% 1,3,5,7- и 35% 1,3,6,8-гидроксиметил-1,3,5,7-циклооктатетраена. Использование фосфиновых лигандов с сильной донирующей способностью (например, трициклогексилфосфина) способствуют активации и координации алкинов на комплексах  $\text{Ni}^0$  с последующим образованием АрУ.

В работах [72, 73] изучены пути превращения алкинов в АрУ методом DFT. В ходе термической тримеризации алкинов [72] образование ароматического кольца происходит в результате последовательных стадий димеризации, с образованием циклобутадиена, и реакции Дильса–Альдера между циклобутадиеном и третьей молекулой ацетилена с образованием бензола Дьюара. Изомеризация последнего происходит через образование *транс*-бензольного интермедиата в ходе раскрытия цикла, который легко превращается в бензол в результате *цис-транс* вращения и циклизации. Согласно [73], при катализе процесса тримеризации ацетилена углеродными материалами реакция протекает по

двум маршрутам: ассоциативному и диссоциативному. В ходе обоих путей на поверхности углеродного катализатора происходит локализация молекулы ацетилен на активном центре, после чего ее атакует вторая молекула и запускается каталитический цикл, в котором образование бензола происходит за счет тримеризации адсорбированных молекул ацетилен. Процесс тримеризации доминирует над линейной олигомеризацией, поскольку является более энергетически выгодным путем взаимодействия. Образующийся бензол обладает малолабильной С–С-связью с поверхностью (т.е. является ее новой структурной единицей), а различия механизма связаны с его десорбцией: в ассоциативном варианте механизма происходит конкурентное замещение бензола новой молекулой ацетилен, что требует большей энергии, чем в диссоциативном варианте, где отщепление бензола приводит к образованию карбенового центра на поверхности, впоследствии взаимодействующим с новой молекулой ацетилен.

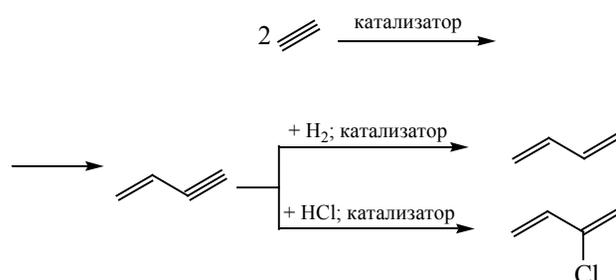
С высокой вероятностью процессы получения крупнотоннажных Ару из ацетилен в ближайшее время не найдут широкого применения в промышленности в виду невысокой стоимости промышленно значимых Ару (бензол, толуол, ксилолы) по сравнению с ацетиленом, однако метод циклотримеризации остается довольно простым и удобным методом синтеза функционализированных Ару, а также сложных полициклических Ару, востребованных в современной электронике.

### Бутадиен-1,3 и хлоропрен

Бутадиен-1,3 (бута-1,3-диен) и хлоропрен (2-хлорбута-1,3-диен) являются одними из важнейших мономеров для производства эластомеров и ранообразных полимерных материалов, среди которых различные виды синтетических каучуков, полимеры ABS и MBS и др. [21, 22, 74].

Существует несколько путей получения бута-1,3-диен из ацетилен: в качестве полупродуктов выступают винилацетилен, получаемый димеризацией ацетилен, и бутан-1,4-диол, получение которого будет рассмотрено в соответствующем разделе. Получение 2-хлорбута-1,3-диен также основано на стадии димеризации ацетилен, а методы получения данных мономеров через бут-1-ен-3-

ин (винилацетилен) различаются на второй стадии, где для получения бута-1,3-диена необходимо селективно гидрировать бут-1-ен-3-ин, а для синтеза 2-хлорбута-1,3-диена – присоединить молекулу HCl:



Традиционно процесс димеризации ацетилен происходит в присутствии CuCl или катализатора Ньюланда (CuCl/NH<sub>4</sub>Cl/H<sup>+</sup>) при 60–80°C [22]. Согласно [75], использование KCl вместо NH<sub>4</sub>Cl благоприятно сказывается как на активности, так и на избирательности катализатора; при этом конверсия ацетилен за проход составляет до 18%, а избирательность по бут-1-ен-3-ин (МВА) – приблизительно 91%, а основным сопродуктом является дивинилацетилен (ДВА). Каталитически активной частицей по мнению авторов является KCuCl<sub>2</sub>. Работы Т. Tachiyama с соавт. [76, 77] посвящены изучению механизма димеризации ацетилен в системе CuCl/KCl/H<sub>2</sub>O (рис. 2).

В ходе процесса димеризации катализатор Ньюланда довольно быстро теряет активность за счет образования нерастворимого осадка. Авторы [78] установили, что образующийся в ходе реакции осадок имеет химический состав CuCl·2C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>·1/5NH<sub>3</sub>; проведена оптимизация состава катализатора, а скорость его образования контролируется кислотностью реакционной массы: так добавка 5% HCl к реакционной массе приводит к 4-х кратному снижению скорости дезактивации катализатора (с 0.0128 до 0.0032 ч<sup>-1</sup>). Также дезактивации катализатора способствует окисление Cu<sup>+</sup> до Cu<sup>2+</sup>. В качестве перспективных ингибиторов дезактивации катализатора могут быть использованы различные органические кислоты: так использование 2,2'-азандиилдиуксусной (иминодиуксусной) кислоты или ее производной [2,2'-((2-амино-2-оксоэтил)азандиил)диуксусной кислоты] не только

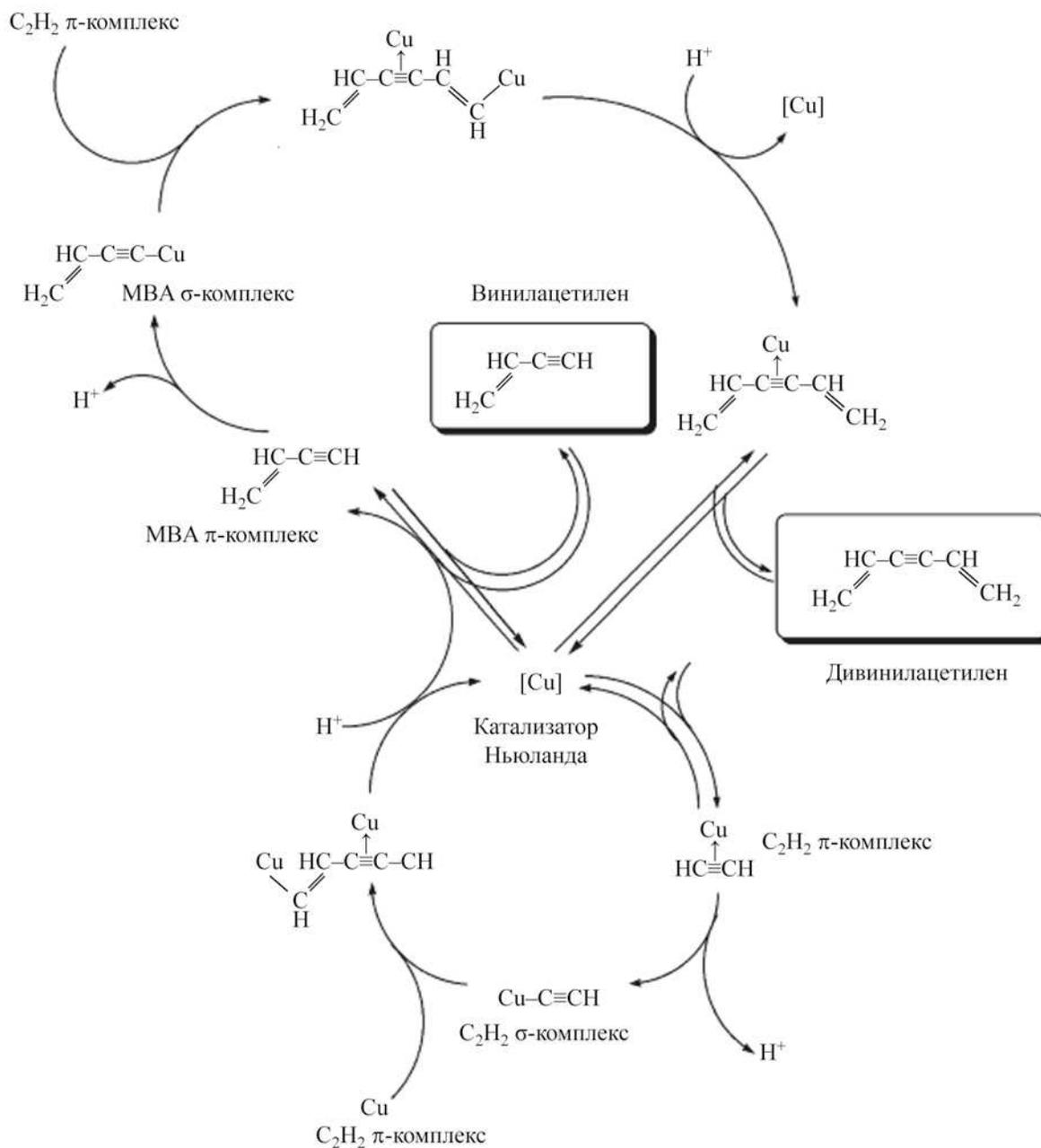


Рис. 2. Механизм реакции димеризации ацетилена в присутствии комплексов  $Cu^+$  [76, 77].

позволяет увеличить активность системы до 38% при избирательности 85%, но также предотвращает дезактивацию катализатора за счет окисления меди [79, 80]; 5%-ная добавка ризендроновой [(1-гидрокси-2-(пиридин-3-ил)этан-1,1-диил)бис-фосфористой] кислоты способствует увеличению кон-

версии ацетилена до 49.2% при селективности по МВА 80.3% [81]; использование в качестве кислотного компонента 4-гидразинилбензолсульфоновой кислоты позволяет увеличить выход винилацетилена до 43% [82]. Наличие лигандов в реакционной системе координируют и стабилизируют каталити-

**Таблица 4.** Катализаторы процесса селективного гидрирования бут-1-ен-3-ина

Катализатор	Субстрат	T, °C	H <sub>2</sub> /МВА	GHSV, ч <sup>-1</sup>	Конверсия X <sup>a</sup> , %	Выход Y <sup>a</sup> , %	Источник
Pt/Ag/Cu/Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	П	41	2.3 <sup>б</sup>	4.4 <sup>б</sup>	100	99.5	[89]
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	П	20	4	700	100	69.9	[90]
Pd-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	П	20	4	700	100	61.1	
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ч	75	1	0.42 <sup>б</sup>	91.0	30.0	[92]
CuO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ч	250	3	0.42 <sup>б</sup>	~95	~26	
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ч	35	н/д	30 <sup>г</sup>	70.0	29.9	[93]
Pd-Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ч	35	н/д	30 <sup>г</sup>	70.0	35.6	
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ч	35	н/д	24 <sup>г</sup>	70.0	~32	[94]
Pd-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ч	35	н/д	24 <sup>г</sup>	70.0	~33	
Pd-[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	Ч	60	0.91	41	~20	~16	[95]

П – примесь бут-1-ен-3-ина в бута-1,3-диене; Ч – бут-1-ен-3-ин;

<sup>a</sup> – на базис бут-1-ен-3-ина; <sup>б</sup> – WHSV, <sup>в</sup> – л/г<sub>кат</sub>·ч; <sup>г</sup> – скорость циркуляции реакционного раствора, л/ч.

чески активные центры Cu<sup>+</sup>, за счет чего предотвращается окисление активного компонента, а также образование нерастворимого осадка.

Один из путей модификации катализатора Ньюланда предполагает проведение реакции в органическом растворителе (например, диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), N-метил-2-пирролидон (N-МП), 1,4-диоксан в присутствии алкиламмонийных солей. Согласно [83], ДМФА является наиболее подходящим растворителем для проведения процесса димеризации, поскольку он обладает сильным взаимодействием с каталитически активным комплексом. Степень превращения ацетилена в присутствии системы CuCl/EtNH<sub>3</sub>Cl/ДМФА составляет 22.8% при селективности 88.3% [84]. Также авторы [83] подчеркивают, что прекурсором активного комплекса является Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. В работе [85] было установлено, что катализатор CuCl с добавкой CuCl<sub>2</sub> в присутствии EtNH<sub>3</sub>Cl в смеси растворителей ДМФА/1,4-диоксан обладает гораздо большей активностью и стабильностью, чем CuCl без добавки. Наиболее оптимальным соотношением Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> является 2:1: активность такой системы составляет 38.3% при селективности 72.7%.

В работах С. Li с соавт. [86–88] рассмотрены гетерогенные медные катализаторы для газофазной димеризации ацетилена. Согласно [86] активированный уголь, пропитанный катализатором Ньюланда позволяет проводить реакцию в газовой

фазе. При температуре 100°C, подаче ацетилена (GHSV) 120 ч<sup>-1</sup> активность катализатора составляет 48.3% при селективности образования винилацетилена 87.4%. Для увеличения активности катализатора авторы добавили в состав CuCl<sub>2</sub>: в результате авторы смогли увеличить конверсию ацетилена до 70% при избирательности по МВА 80.0% [87]. Наличие Cu<sup>2+</sup> в составе катализатора способствует увеличению дисперсности активного компонента на поверхности, за счет чего улучшает его стабильность. Использование активированного угля, модифицированного азотом, способствует увеличению активности и стабильности катализатора, а также снижает скорость образования кокса на поверхности [88].

Как было сказано ранее, для получения бута-1,3-диена необходимо селективно восстановить тройную связь в бут-1-ен-3-ине до двойной. В табл. 4 приведены перспективные катализаторы гидрирования бут-1-ен-3-ина. В патенте [89] предложена система Pt/Ag/Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве катализатора селективного гидрирования примесных ацетиленовых углеводородов в сыром бута-1,3-диене. Применение данного катализатора позволяет восстановить тройную связь, при этом не затрагивая двойную связь бута-1,3-диена. В работах [90, 91] изучена активность Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также в процессе селективного гидрирования примесных ацетиленовых углеводородов. Авторы установили, что Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является подходящим

катализатором для полного восстановления тройной связи в бут-1-ен-3-ине с селективным образованием бута-1,3-диена, а катализатор Pd–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет полностью очистить бута-1,3-диен от примесей бут-1-ен-3-ина и 2-метилбут-1-ен-3-ина.

Авторы [92] изучили закономерности гидрирования бут-1-ен-3-ина и 2-метилбут-1-ен-3-ина в присутствии Pd- и Cu-катализаторов с помощью эксперимента и расчетов методом DFT. Активность и селективность катализатора в основном связана с природой активного компонента, в то время как природа субстрата оказывает гораздо меньшее влияние на поведение катализатора. Высокая селективность по диеновым углеводородам наблюдается в присутствии Pd и мольном соотношении H<sub>2</sub>/алкин = 1. При этом палладий очень чувствителен к парциальному давлению водорода, а увеличение соотношения приводит к полному гидрированию связи уже при соотношении 2. При этом энергетический барьер гидрирования тройной связи в присутствии Pd значительно выше, чем энергетический барьер гидрирования диеновых углеводородов, поэтому контролировать селективность образования диенов в присутствии палладиевого катализатора крайне затруднительно. В присутствии Cu-катализаторов с реакцией гидрирования конкурируют процессы олигомеризации. Вследствие низкой активности меди, для гидрирования алкинов и предотвращения олигомеризации требуется вести процесс при более высокой температуре и в избытке водорода; при этом полного гидрирования не происходит даже при соотношении H<sub>2</sub>/алкин вплоть до 12. Селективность образования бута-1,3-диена имеет вид кривой с максимумом при соотношении 3. Распределение продуктов гидрирования в присутствии Pd, главным образом контролируется термодинамикой процесса, а в присутствии Cu – хемоселективностью катализатора. В работах P. Insom и B. Kitiyanan [93, 94] изучена активность Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, промотированного Mn, Ni, Cu и Ag. Промотирование Mn увеличивает как активность, так и селективность катализатора; Ni и Cu – увеличивают только активность, в то время как селективность по бута-1,3-диену снижается; добавки Ag существенного влияния на катализатор не оказывают.

Авторами [95] была изучена активность наночастиц металлического палладия в растворе ионной жидкости [BMIm][BF<sub>4</sub>] (1-бутил-3-метилиммида-

зол тетрафтороборат) в ходе гидрирования чистого винилацетилена. Стабилизации наночастиц катализатора способствовало окружение поверхности N-гетероциклическими карбенами ионной жидкости. В ходе реакции на поверхности катализатора образуется слой гидрофобного побочного продукта, что приводит к отделению частиц Pd от ионной жидкости и потере его активности. Для предотвращения дезактивации катализатора авторы добавили в реакционную систему *n*-гептан, в результате побочный продукт распределялся в фазу *n*-гептана, а катализатор стал более стабилен к дезактивации. При 60°C катализатор восстанавливал порядка 20% МВА при селективности образования бута-1,3-диена около 80% на протяжении минимум 24 ч.

Реакцию гидрохлорирования винилацетилена традиционно проводят в воде при катализе CuCl и температуре 40–50°C [22]. Газофазному гидрохлорированию винилацетилена посвящена работа [96], в которой реакцию изучали в ячейке ИК-спектрометра из стекла Pyrex при 80°C. В результате реакции образуются примерно эквимольные количества 2-хлорбута-1,3-диена и 4-хлорбута-1,2-диена. Попытки описать наблюдаемые закономерности реакции с помощью формальных кинетических уравнений не привели к получению точного описания, поскольку авторы отмечают влияние стенки ячейки. Применение уравнений Ленгмюра–Хиншельвуда и Ридела–Или, а также попытки модификации не позволили авторам точно описать закономерности процесса. Применяв метод DFT, авторы установили, что критическую роль в процессе играет вода, адсорбированная на поверхности стеклянной ячейки ИК-спектрометра: адсорбция и активация газофазного HCl происходит на адсорбированной воде, после чего происходит присоединение хлороводорода к винилацетилену.

### Бутандиол-1,4

Бутандиол-1,4 (бутан-1,4-диол) относится к важным и универсальным полупродуктам органического синтеза: в настоящий момент его используют в качестве сырья для получения  $\gamma$ -бутиролактона, тетрагидропирана, полиуританов, полиэфиров, полиэфирполиолов, пластификаторов и термопластов, кроме того на основе этого полупродукта может быть организовано производство бута-1,3-диена [22, 97].

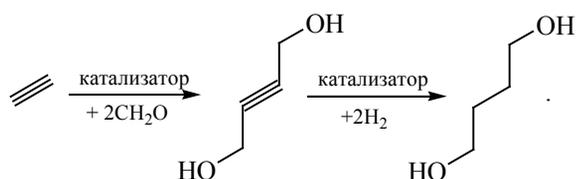
**Таблица 5.** Катализаторы этилинирования формальдегида

Катализатор	T, °C	Конверсия X <sup>a</sup> , %	Выход Y <sup>a</sup> , %	Время работы, ч	Источник
Промышленный BASF	80	7.7	5.0	5	[101]
CuO/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>б</sup>	80	11.3	7.2	5	
CuO/SiO <sub>2</sub> <sup>в</sup>	90	н/д	87.4	10	[102]
CuO/SiO <sub>2</sub> <sup>в</sup>	90	н/д	75.0	100	
CuO/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MCM-41 <sup>г</sup>	90	51.1	47.9	4	[103]
25CuO/8Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MCM-41 <sup>г</sup>	90	57.0	53.0	7	[104]
нано-CuO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -600 <sup>б</sup>	90	н/д	92.4	15	[105]
нано-CuO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -700 <sup>б</sup>	90	н/д	65.1	120	
нано-Cu <sub>2</sub> O-Cl <sup>г</sup>	90	н/д	94.0	24	[106]
нано-Cu <sub>2</sub> O-Cl <sup>г</sup>	90	н/д	86.0	240	
Промышленный Xinjiang Tianye	90	20.8	н/д	10	[107]
CuO/MgO <sup>б,д</sup>	90	95.6	н/д	10	
CuO/MgO <sup>б</sup>	90	94	94	15	[108]
CuO/MgO-SiO <sub>2</sub> <sup>в,е</sup>	100	67.2	67.2	15	[109]
Cu <sub>2</sub> O/Cu <sub>x</sub> O-Fe <sub>y</sub> O <sub>z</sub> <sup>в,г</sup>	90	59.8	59.8	н/д	[110]

<sup>a</sup> – на базис ацетилена.

Метод приготовления катализатора: <sup>б</sup> – соосаждение; <sup>в</sup> – осаждение; <sup>г</sup> – пропитка; <sup>д</sup> – гидротермальная обработка; <sup>е</sup> – золь-гель

Процесс синтеза бутан-1,4-диола из ацетилена был разработан W.J. Reppe в 30-е гг. 20 в. На первой стадии происходит конденсация ацетилена с формальдегидом в водной среде при 60–100°C и давлении 0.5 МПа:



В качестве катализатора используют CuO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или ацетиленид меди, нанесенные на силикагель. В результате образуется бут-2-ин-1,4-диол, а основным побочным продуктом реакции является пропаргиловый спирт, который либо может быть возвращен в реакционный цикл, либо реализован как товарный продукт. На второй стадии бут-2-ин-1,4-диол гидрируют в присутствии никеля Ренея, промотированного никелем и хромом, при 200–250°C и давлении 15–30 МПа. В патентах компании BASF [98–100] подробно описаны реакционная схема, условия ведения процесса, используемые катализаторы и метод выделения бутан-1,4-диола с чистотой 99.9%.

Перспективные катализаторы процесса приведены в табл. 5.

Метод синтеза катализатора этилинирования по Реппе оказывает значительное влияние на его активность. В патенте [101] предложен метод приготовления катализатора CuO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> путем осаждения активных металлов на мелкодисперсный силикагель. В проведенных испытаниях образец характеризовался производительностью по 2-бутин-1,4-диолу в 0.82 г кг/кг<sub>кат</sub>·ч против 0.56 кг/кг<sub>кат</sub>·ч, полученных в присутствии промышленного катализатора этилинирования BASF Cu5020P. Метод получения катализатора CuO/SiO<sub>2</sub>, согласно работе [102] оказывает значительное влияние на дисперсность и размер частиц CuO на поверхности, а также на связь активный компонент–поверхность. Катализаторы, полученные обычной пропиткой, легко образуют активные медь-ацетиленидные частицы, поскольку частицы активного компонента пропиточного катализатора не связаны с поверхностью химически, однако низкая дисперсность меди приводит к меньшей производительности такого катализатора, наблюдается агрегация частиц и личинг активного компонента. Слабосвязанные с поверхностью высокодисперс-

ные частицы меди, образующиеся путем осаждения–разложения гидроксидов, обладают высокой начальной активностью, однако быстро ее теряют в ходе агломерации и вымывания меди. Стабильный и высокопроизводительный катализатор был получен из осажденных аммонийных комплексов меди: выход 2-бутин-1,4-диола в присутствии данного катализатора составляет превышает 75% в ходе пробега из 10 реакционных циклов без регенерации.

Авторы [103, 104] использовали МСМ-41 вместо аморфного  $\text{SiO}_2$  в качестве носителя, активность которого была изучена при атмосферном давлении и температуре  $90^\circ\text{C}$  и сопоставлена с нанесенным катализатором  $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  и катализатором этилинирования, используемым в китайской промышленности. Система  $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{МСМ-41}$  обладала наибольшей активностью (конверсия формальдегида 51.3% против 37.0% для промышленного и 29.0% для  $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) и селективностью по 2-бутин-1,4-диолу (93.7% против 71.0% и 70.0% для промышленного образца и  $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  соответственно). Сравнение физико-химических характеристик катализатора позволило сделать вывод о том, что использование МСМ-41 в качестве носителя позволяет увеличить дисперсность меди, тем самым позволяя увеличить активность и избирательность катализатора [103]. Оптимизация состава катализатора позволяет увеличить избирательность почти до 100% в присутствии 25% $\text{CuO}/8\%\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{МСМ-41}$ ; при этом катализатор характеризуется довольно высокой стабильностью к дезактивации [104]. По мнению авторов, наличие  $\text{Bi}$  в составе катализатора увеличивает дисперсность меди, а также облегчает образование каталитически активных ацетиленидных частиц.

В работе [105] в качестве катализатора реакции предложено использовать наноразмерный  $\text{CuO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ , полученный методом соосаждения. Авторы установили, что температура прокаливания оказывает сильное влияние на кристаллическую и фазовую структуру нанокompозита. Наибольшей активностью обладал катализатор, прокаленный при  $600^\circ\text{C}$ : полученный образец характеризовался сильным взаимодействием между  $\text{CuO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , которое позволяло сохранять высокую дисперсность активных частиц  $\text{Cu}^+$ , а также предотвращать изменения их степени окисления. Образец, прока-

ленный при  $700^\circ\text{C}$ , характеризовался высокой стабильностью к дезактивации и в ходе 8 циклов реакции по 15 часов выход бут-2-ин-1,4-диола снизился всего на 10% от первоначального. При температуре прокаливания от  $600^\circ\text{C}$  в составе катализатора образуется шпинельная фаза  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , которая способствует увеличению дисперсности  $\text{Cu}^+$  на поверхности. Авторы установили, что активность катализатора прямо пропорциональна удельной поверхности  $\text{Cu}^+$ , следовательно, именно  $\text{Cu(I)}$  является активной частицей в ходе этилинирования формальдегида. На рис. 3 показан предложенный в работе механизм реакции.

Также высокой активностью в целевой реакции характеризуется наноразмерный  $\text{Cu}_2\text{O}$ , модифицированный  $\text{Cl}^-$  [106]. Образцы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cl}$  характеризовались большей производительностью по бут-2-ин-1,4-диолу (выход 94 и 73% для  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  соответственно) и стабильностью (до 10% реакционных циклов с выходом не ниже 86% для  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cl}$  против 17% для  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) чем обычный наноразмерный  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ионы  $\text{Cl}^-$ , добавленные в реакционную массу при синтезе катализатора, внедряются в решетку наноразмерного оксида, в результате чего повышается прочность связи  $\text{Cu}-\text{O}$ . Такая модификация предотвращает окисление и восстановление частиц активного компонента, тем самым предотвращая дезактивацию медного катализатора в данном процессе.

В работе [107] изучена активность системы  $\text{CuO}/\text{MgO}$ , полученной путем соосаждения с последующей гидротермальной обработкой. Используемый метод синтеза позволил приготовить мезопористый катализатор с чрезвычайно высокой дисперсностью меди на поверхности. Активность синтезированного образца в ходе испытания через 10 ч от начала реакции составляла 95.6%, в то время как активность промышленного катализатора, используемого фирмой Xinjiang Tianye для получения 2-бутин-1,4-диола, составляла 20.8%. После 60 ч реакции активность катализатора  $\text{CuO}/\text{MgO}$  падает из-за коксования до значений около 60%, однако после регенерации возвращается на уровень в 93.7%.

Авторы [108] посвятили свою работу изучению влияния кислотных и основных свойств промотора. Подобно результатам работы [107], катализатор  $\text{CuO}/\text{MgO}$  демонстрировал высокую активность

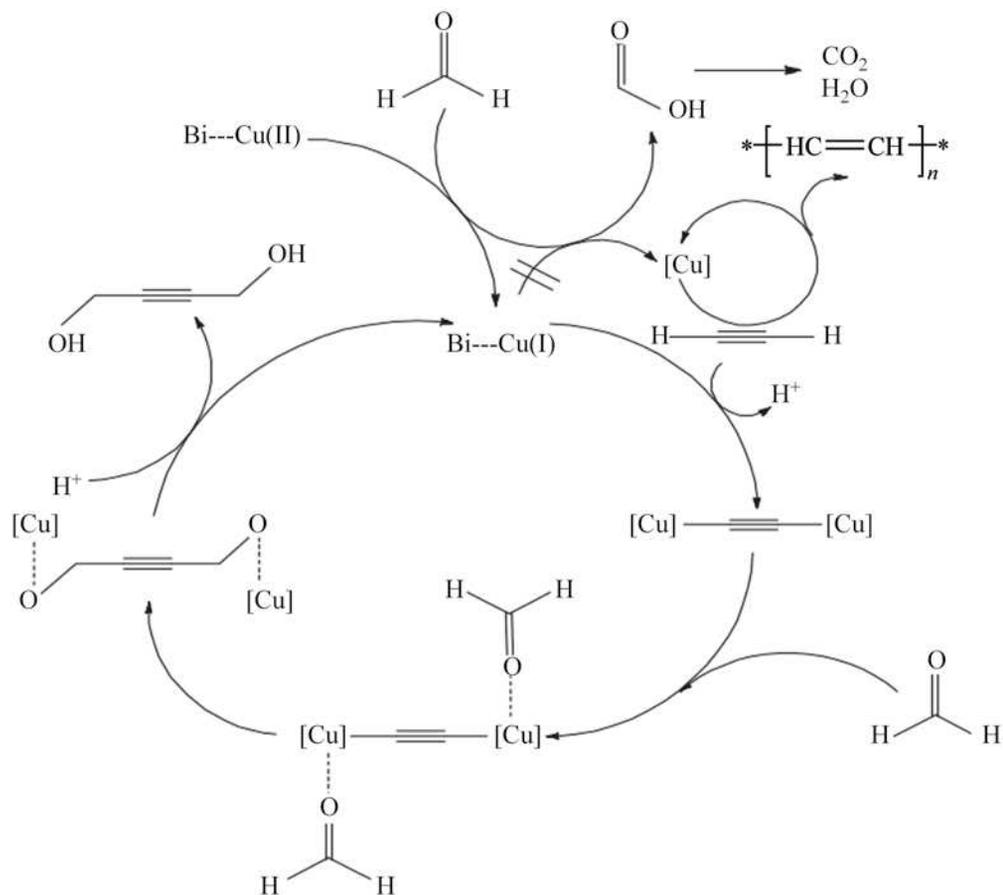


Рис. 3. Механизм реакции этилирования формальдегида по Реппе реакции в присутствии медь–висмутовых катализаторов [105].

(выход бут-2-ин-1,4-диола около 94%), превосходящую показатели CuO/SiO<sub>2</sub>, CuO и CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (90, 78 и 67% соответственно) и стабильность. Согласно результатам работы, основные центры MgO координируют активные частицы Cu<sup>+</sup>, сохраняя их высокую дисперсность, а также способствуют диссоциации молекулы ацетилена по связи C–H. В результате происходит образование сильной нуклеофильной частицы HC≡C<sup>δ-</sup>, которая может довольно легко атаковать C<sup>δ+</sup>-атом формальдегида. Использование SiO<sub>2</sub> позволяет получить высокую дисперсность частиц, что также приводит к довольно высокой активности, в то же время Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является абсолютно неподходящим промотором в виду своей высокой кислотности, которая способствует активному коксованию поверхности за счет полимеризации ацетилена.

В работе [109] была сопоставлена активность катализаторов CuO/MgO–SiO<sub>2</sub>, CuO/MgO/SiO<sub>2</sub> и

CuO/SiO<sub>2</sub>. Образцы носителя, содержащие Mg, синтезировали золь–гель методом (MgO–SiO<sub>2</sub>) и пропиткой (MgO/SiO<sub>2</sub>). В обоих случаях катализаторы, допированные MgO, превосходили систему CuO/SiO<sub>2</sub>, однако метод внедрения MgO оказывает влияние на выход целевого продукта: образец CuO/MgO–SiO<sub>2</sub> обладает большей активностью благодаря более высокой дисперсности частиц меди на поверхности, а также наличию основных центров, в то время как большая активность CuO/MgO/SiO<sub>2</sub> по сравнению с CuO/SiO<sub>2</sub> связана лишь с наличием основных центров на поверхности.

Использование оксида железа в качестве промотора позволяет получить корочковый катализатор Cu<sub>2</sub>O/Cu<sub>x</sub>O–Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub> с Cu<sub>2</sub>O в качестве внутреннего слоя [110]. При соотношении Fe/Cu = 0.8 катализатор обладает наибольшей активностью (выход 60%), благодаря высокой дисперсности частиц Cu<sub>2</sub>O на развитой поверхности Cu<sub>x</sub>O–Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub>,

кроме того наличие в его составе железа, способного менять степень окисления с  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  и обратно, позволяет поддерживать на поверхности необходимую степень окисления активных медных центров ( $Cu^+$ ).

В патенте [111] рассмотрен способ получения простых диэфиров бутан-1,4-диола через карбоксилирования ацетилена, с последующим восстановлением бут-2-ин-1,4-диовой кислоты до бутан-1,4-диовой кислоты, ее этерификации метанолом с последующим восстановлением до бутан-1,4-диола. Катализаторами первой стадии могут служить соли  $Ag^+$  или  $Cu^+$  с использованием неорганического основания и N-МП в качестве растворителя. Реакция карбоксилирования протекает при  $70^\circ C$  и давлении 0.5 МПа в течение 14 ч; затем реактор дегазируют, в реакционную массу добавляют  $Pt/Al_2O_3$  и метанол, а затем 7.0 МПа водорода для гидрирования бут-2-ин-1,4-диовой кислоты при комнатной температуре в течение 14 ч. После реакции бутан-1,4-диовую кислоту извлекают, этерифицируют метанолом в присутствии  $CO_2$ , а затем восстанавливают в присутствии  $Ru-MACHO$  ({бис[2-(дифенилфосфино)этил]амин}карбонилхлоргидридорутений(II)) по описанной в [112] методике. Выход бутан-1,4-диола этим методом составляет 7%, что ограничивает его применение в промышленных масштабах.

На второй стадии процесса получения бутан-1,4-диола из ацетилена и формальдегида происходит восстановление бут-2-ин-1,4-диол. В зависимости от условий реакции и катализатора, продуктами могут быть как бутан-1,4-диол, так и бут-2-ен-1,4-диол (катализаторы получения бут-2-ен-1,4-диола будут рассмотрены ниже).

В работах [113, 114] изучена реакция восстановления бут-2-ин-1,4-диола в присутствии Pt- и Pd-катализаторов. Наибольшей активностью и избирательностью по бутан-1,4-диолу в периодическом реакторе обладает катализатор Pd/C, однако состав продуктов реакции, полученных с помощью палладиевые катализатором, на 20–25 мольн. % состоят из побочных кислородсодержащих соединений (преимущественно 3-гидроксипутанала, бутанала и бутан-1-ола). Использование в качестве катализатора  $Pt/CaCO_3$  позволяет полностью подавить образование нежелательных кислородсодержащих продуктов реакции; кроме того, в зависимости от условий реакции можно контролировать конечный

продукт реакции: в автоклаве в присутствии  $NH_3$  происходит частичное гидрирование до бут-2-ен-1,4-диола, в то время как в проточном реакторе происходит полное восстановление кратной связи с образованием целевого продукта (выход до 70%). Авторы предположили, что в ходе восстановления происходит образование двух промежуточных частиц на поверхности катализатора: карбенового и карбинового. В результате образования первого интермедиата происходит селективное восстановление бут-2-ин-1,4-диола до бут-2-ен-1,4-диола, в то время как полное восстановление протекает через карбиновый интермедиат.

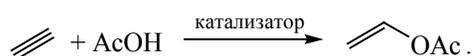
Авторы [115] исследовали активность никеля Ренея в реакции гидрирования бут-2-ин-1,4-диола в автоклавных и проточных реакторах. В ходе изучения кинетических закономерностей реакции было установлено, что реакция протекает через группы реакций: на первоначальном этапе происходит образование *цис*-бут-2-ен-1,4-диола и 4-гидроксипутанала; на втором – гидрирование *цис*-бут-2-ен-1,4-диола до бутан-1,4-диола, а также изомеризация с образованием *транс*-бут-2-ен-1,4-диола и дополнительного количества 4-гидроксипутанала; к третьей группе реакции отнесли гидрирование *транс*-бут-2-ен-1,4-диол до бутан-1,4-диола и до *n*-бутанола; а к четвертой группе реакций гидрирование 4-гидроксипутанала. Контроль избирательности реакции можно осуществлять за счет изменения температуры реакции, времени контакта, а также pH реакционной массы.

### Винилацетат

Винилацетат – один из основных промышленных мономеров; применяется для синтеза поливинилацетата и его сополимеров. Полимерные материалы, полученные на основе винилацетата, характеризуются хорошими адгезионными и связующими свойствами, светостойкостью, а также хорошими оптическими, электроизоляционными, волокнообразующими и механическими свойствами, что позволяет использовать полимеры и сополимеры винилацетата в различных областях промышленности [22, 116].

Процесс синтеза винилацетата из ацетилена был открыт F. Klatt в 1912 г. В первоначальном варианте винилацетат был получен путем ацетоксили-

рования ацетилена в присутствии солей ртути при температуре 60–100°C в жидкой фазе. Усовершенствованный метод получения винилацетата предполагает ацетоксилирование в газовой фазе в присутствии катализатора  $Zn(OAc)_2/C$  при 160–200°C. Степень превращения ацетилена за проход составляет приблизительно 12–13%, конверсия уксусной кислоты – 55%, а производительность по винилацетату 60–70 кг/м<sup>3</sup><sub>кат</sub>·ч. В настоящий момент около 30% мирового объема производства нилацетата получают путем газофазного ацетоксилирования ацетилена:



Основной недостаток промышленного катализатора – относительно невысокая стабильность, а также большое количество побочных продуктов, образующихся в ходе процесса; в связи с чем в последнее время предпринимаются попытки модифицирования катализатора. Авторы [117] для увеличения избирательности и активности цинкового катализатора модифицировали носитель надуксусной кислотой. Обработка носителя приводит к увеличению количества карбоксильных и карбонильных групп на поверхности, что приводит к увеличению стабильности и активности катализатора: конверсия ацетилена в присутствии модифицированного образца на 14.58% превосходит значения этого показателя для промышленного катализатора КО45.

F.W. Yan с соавт. [118] использовали в качестве носителя пористые углеродные сферы (PCS), полученные путем карбонизации поливинилиденхлорида. Катализатор  $Zn(OAc)_2/PCS$  характеризовался довольно высокой производительностью (до 1850 г/моль<sub>Zn</sub>·ч) при 220°C, а также высокой механической прочностью, узким распределением радиуса и высокой удельной поверхностью. В работе [119] авторы модифицировали активированный уголь с помощью цианамиды. Носитель (N-AC) готовили методом пропитки, а затем прокаливали при 500°C в атмосфере азота. После 5 ч реакции при 220°C, нагрузки по ацетилену 500 ч<sup>-1</sup> и соотношению ацетилен/уксусная кислота = 3, конверсия уксусной кислоты в присутствии образца Zn/C составляет около 20%, в то время как для модифици-

рованного образца Zn/N-AC этот показатель равен ~31%.

Для увеличения активности цинкового катализатора также можно использовать промотирующие добавки. Карбонат висмута используют в качестве добавки для промышленного катализатора ацетоксилирования [116]. Р. Не с соавт. [120, 121] предложили использовать в качестве промоторов ацетаты никеля и кобальта. Добавка 5 мол. % Ni к цинковому катализатору способствует значительному увеличению активности и стабильности катализатора [120]. В присутствии катализатора Zn-Ni/C активность сохраняется на уровне, близком к 30, в течении 120 ч реакции и составляет 85% от начальной, в то время как обычный катализатор Zn/C характеризуется в 1.5 раза меньшей активностью, а процесс дезактивации начинается после 50 ч реакции. По мнению авторов, никель способствует стабилизации дисперсии частиц  $Zn(OAc)_2$ , затрудняет образование углеродных отложений, а также модифицирует электронные свойства активных центров. Модификация электронной плотности приводит к облегчению адсорбции уксусной кислоты и затруднению адсорбции ацетилена. Для достижения схожего эффекта по активности в случае кобальта необходимо добавить больше количества промотора: так наиболее оптимальные результаты получены при 30 мол. % добавки  $Co(OAc)_2$ , однако кобальт гораздо хуже проявляет себя с точки зрения стабильности катализатора, поскольку дезактивация наблюдается уже после 80 ч реакции.

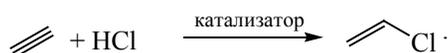
В работе L. He с соавт. [122] в качестве катализатора использовали систему  $ZnO@Zn-N-C$ , полученную из  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и хитозана. Данный катализатор характеризуется чрезвычайно высокой активностью: конверсия уксусной кислоты в его присутствии составляет 88–89% на протяжении 10 ч реакции, что превосходит все результаты, опубликованные за последнее время, однако причины такой активности и механизм реакции в присутствии  $ZnO@Zn-N-C$  не раскрыты авторами и требуют детального изучения.

### Винилхлорид

Винилхлорид – важнейший промышленный мономер, используемый для получения поливинилхлорида (ПВХ). На эти цели уходит порядка

99% винилхлорида, поэтому производство и потребление винилхлорида контролируется потребностями рынка в ПВХ. Изделия из ПВХ используются в различных областях промышленности – строительстве, электротехнике, производстве электроники, целлюлозно-бумажной продукции, эластомеров, полимерных волокон, одежды, обуви, газо- и водопроводных труб и др. [22, 123, 124].

Процесс получения винилхлорида из ацетиленов был открыт Ф. Клатте в начале 20 в. Процесс может вести в газовой или жидкой фазе, однако газофазный процесс получил большее распространение в промышленности в виду простоты технологического оформления и низких капитальных затрат. Реакцию ведут в присутствии хлорида ртути(II), нанесенного на активированный уголь в стационарном слое при 150–260°C и давлении 0.2–1.5 МПа; в этих условиях степень превращения ацетиленов составляет приблизительно 98–99% при селективности по винилхлориду 98% [22, 123]:



Повышенный интерес исследователей к процессу гидрохлорирования ацетиленов в первую очередь связан с тем, что зачастую является составной частью процессов получения винилхлорида из этиленов. Однако данный способ получения становится полностью рентабельным при условии, что стоимость ацетиленов не превышает цену на этилен более, чем на 40% [22]. По данным [125] около 70% винилхлорида производят в Китае путем гидрохлорирования ацетиленов. Основным направлением исследования процесса гидрохлорирования ацетиленов связано с модификацией катализатора  $\text{HgCl}_2/\text{C}$  с целью снижения концентрации токсичной ртути или разработкой новых каталитических систем, не содержащих ртуть в своем составе. Рассматриваемые системы приведены в табл. 6.

Первый метод модификации катализатора освещен исключительно в патентной литературе. Согласно [149], вместо традиционного катализатора  $\text{HgCl}_2/\text{C}$ , содержащего до 40 мас. %  $\text{HgCl}_2$ , можно использовать нанесенную на активированный уголь систему, состоящую из 9.0 мас. %  $\text{HgCl}_2$ , 10.0 мас. % хлорида редкоземельного элемента, например,  $\text{CeCl}_3$ , 20.0 мас. % хлорида щелочно-зе-

мельного элемента ( $\text{BaCl}_2$  или  $\text{CaCl}_2$ ) и 15.0 мас. %  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ , без потери в активности и селективности катализатора. Авторы [150] усовершенствовали рецептуру синтеза ртутного катализатора и предложили несколько вариантов состава катализатора, содержащего  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Наиболее активной системой среди предложенных является система из 4.3 мас. %  $\text{HgCl}_2$ , 3.5 мас. %  $\text{BiCl}_3$ , 0.9 мас. %  $\text{CeCl}_3$ , 1.7 мас. %  $\text{BaCl}_2$  и 3.0 мас. %  $\text{CuCl}_2$ , нанесенных на активированный уголь: при 140°C, соотношении  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2$  1.25 и нагрузки по катализатору 65 ч<sup>-1</sup> активность катализатора по ацетилену составляет 99.0–99.7%, а селективности по винилхлориду – 99.8%. Высокой стабильностью, активностью и избирательностью характеризуется катализатор  $\text{LaCl}_3\text{--HgCl}_2/\text{C}$ , содержащий из 8.2 мас. %  $\text{LaCl}_3$  и 4.2 мас. %  $\text{HgCl}_2$  [151]. Степень превращения ацетиленов при 140°C, соотношении  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2$  1.1 и GHSV 36 ч<sup>-1</sup> в присутствии данной системы на протяжении 480 ч превосходит 97% при 99% селективности по винилхлориду.

Несмотря на то, что содержание ртути в современных катализаторах примерно в 10 раз ниже, чем в традиционных промышленных образцах, они по-прежнему представляют угрозу для сотрудников предприятий и жителей его окрестностей ввиду высокой токсичности активного компонента; в связи с этим основным путем развития технологии является разработка альтернативных катализаторов гидрохлорирования ацетиленов, не содержащих соединения ртути. Авторы [152–154] предлагают в качестве альтернативы ртутному катализатору использовать механоактивированные соли платины –  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  и  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .

Согласно [155], продолжительное механическое воздействие на соли платины приводит к образованию координационно-ненасыщенных частиц (в случае гексахлороплатината калия такой координационно-ненасыщенной частицей является  $\text{K}_2\text{PtCl}_3^*$ ), способных успешно активировать алкины, например в ходе процесса получения 1,4-диидобута-1,3-диена [156]. В ходе гидрохлорирования ацетиленов механически активированная соль  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  проявляет слабую активность в начальный момент реакции, однако через некоторый индукционный период времени наблюдается увеличение активности образца. Авторы установили, что

Таблица 6. Катализаторы гидрохлорования ацетилена

Катализатор	$T$ , °C	HCl/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	GHSV, ч <sup>-1</sup>	Конверсия X <sup>a</sup> , %	Выход Y <sup>a</sup> , %	Время работы, ч	Источник
Au/C	180	1	870	~25	~25	>4	[126]
Au/C <sup>b</sup>	140	1.2	740 <sup>b</sup>	~72	~72	>5	[127]
Au–Cu/C	160	1.15	50	99.5	99.0	220	[128]
Au–La/SAC	150	1.15	360	98.0	97.8	50	[129]
Au–Co(III)/SAC	150	1.15	360	91.6	91.5	50	[130]
Pt/AC	150	1.1	650	~50	~50	70	[131]
[Emim]BF <sub>4</sub> /CaX	320	1.2	20	~90	~90	5	[132]
AuCl <sub>3</sub> [Bmim]Cl	170	1.7	11	65.0–70.0	65.0–70.0	12	[133]
(PPh <sub>3</sub> )RuCl <sub>3</sub> /C	180	1.15	180	н/д	98.0	48	[134]
RuCl <sub>3</sub> /C <sup>b</sup>	160	1.1	50	87.3	87.2	6000	[135]
Ru/C <sup>г</sup>	180	1.15	180	~99	~99	48	[136]
Pd/NC800	160	1	1000	98.0	97.0	500	[137]
Pd/H-FAU	160	1	110	>95	>85	1.8	[138]
Pd/NH <sub>4</sub> F–Urea–FAU	160	1.25	110	~99	~98	8.3	[139]
Cu/Bi/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>д</sup>	180	1.05	50	70.0	70.0	700	[140]
Ru–Co–Cu/C	150	1.05	н/д	99.0	98.9	н/и	[141]
CsCuCl <sub>3</sub>	200	1.2	50	>92	>92	200	[142]
CuCl <sub>2</sub> /C <sup>e</sup>	180	1.2	36	~99	~99	220	[143]
Bi/CNT	160	1.29	120	91.7	89.2	10	[144]
SiC@N–C	200	1.15	0.8 <sup>ж</sup>	~80	~78	150	[145]
ZIF–8–C	220	1.2	30	~90	~90	210	[146]
PDA/SiC	200	1.15	0.8 <sup>ж</sup>	~78	~78	350	[147]
PAN–NC	200	1.2	30	~93	~92	200	[148]

<sup>a</sup> – на базис ацетилена; <sup>b</sup> – обработанный царской водкой; <sup>б</sup> – с имидазолом в качестве лиганда; <sup>г</sup> – с 1,3-бис-(2,6-диизопропилфенил)-имидазол-2-карбеном в качестве лиганда; <sup>д</sup> – в реакторе с циркулирующим слоем катализатора; <sup>e</sup> – с 1-метил-2-пирролидоном в качестве лиганда; <sup>ж</sup> – мл/г·ч;

в ходе индукционного периода происходит частичное восстановление Pt<sup>4+</sup> до Pt<sup>2+</sup>, с чем и связан период индукции. Для получения активного катализатора необходима механовактивация в токе углеводородного газа (ацетилена, этилена или пропилена), в то время как инертные газы, воздух или HCl не позволяют получить активную фазу катализатора. Эксперименты с DCl показали, что продуктом присоединения является *E*-изомер, а реакция протекает через шестиэлектронное циклическое переходное состояние TS-1 (рис. 5). Тем не менее, из результатов авторов сложно оценить потенциал промышленного применения хлороплатинатов калия в качестве катализаторов процесса гидрохлорирования.

Группой проф. G. Hutchings [126, 127, 157–159] изучена активность гетерогенных катализаторов Au/C в реакции гидрохлорирования ацетилена. Ра-

бота [157] посвящена оценки пути гидрохлорирования ацетилена, а также высших алкинов в присутствии комплексов золота методом DFT. Согласно полученным результатам, присоединение хлорида дейтерия к низкомолекулярным алкинам протекает в соответствии с Марковникова правилом, а в ходе процесса образуется только *анти*-продукт. В случае высших алкинов образуется небольшое количество продукта *син*-присоединения. Одновременная координация алкина и хлороводорода на комплексе AuCl<sub>3</sub> маловероятна, а реакция протекает через образование комплекса ( $\pi$ -C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)AuCl<sub>3</sub>. Стереохимия процесса контролируется силой водородной связи между молекулой HCl и лигандом Cl<sup>-</sup> в комплексе золота: продукт *анти*-присоединения образуется в ходе последовательного присоединения Cl<sup>-</sup>, а затем H<sup>+</sup> к молекуле ацетилена, т.е. происходит аналогично механизму на рис. 5. В экспериментальной

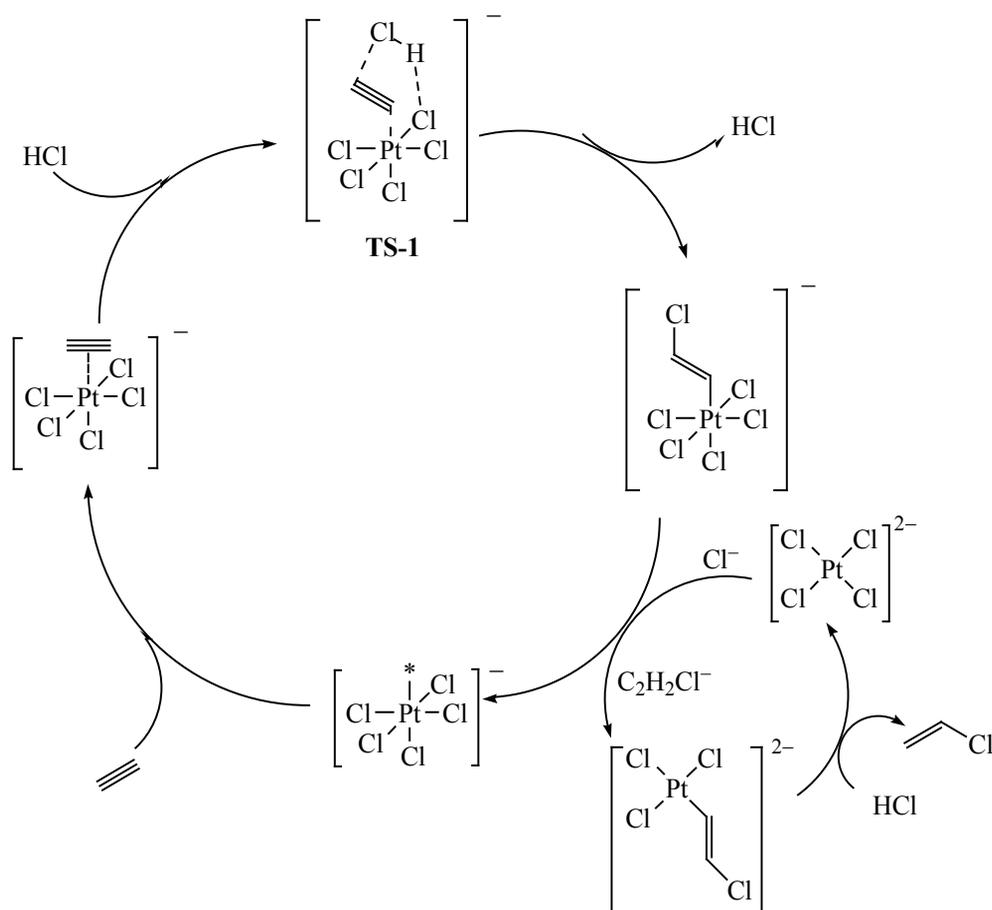


Рис. 5. Механизм гидрохлорирования ацетилена на катализаторе  $K_2PtCl_6$ - $K_2PtCl_4$  [152].

работе [126], была оценена активность катализаторов на основе металлов платиновой группы, нанесенных на углерод. Реакцию проводили при  $180^\circ\text{C}$  и объемном расходе реагирующей смеси  $360$ – $870$   $\text{ч}^{-1}$ . Среди всех платиноидов, наибольшей активностью обладает катализатор содержащий золото: активность ЭПГ-катализаторов снижается в ряду  $\text{Au} > \text{Ru} \approx \text{Ir} > \text{Rt} > \text{Pd} \approx \text{Rh}$  и коррелирует со значением стандартного электродного потенциала атомов металла, кроме случая Pt. Селективность образцов, за исключением Pd/C и Ir/C была на уровне выше 99%, в то время как палладиевый и иридиевый катализаторы образовывали до 4% углеродных отложений на поверхности. В ходе изучения стабильности авторы отметили, что изменение активности от времени реакции не было одинаковым для разных металлов: активность катализаторов Au/C и Ru/C медленно снижалась по времени,

Pd/C, Ir/C и Rh/C быстро дезактивировались, а степень превращения в присутствии Pt/C возрастала, что полностью коррелирует с выводами авторов об образовании каталитически-активных частиц платины в ходе реакции [152, 154].

Для увеличения активности и стабильности были синтезированы образцы нанесенных на уголь бинарных катализаторов золото–металл платиновой группы. Авторы установили, что легирование Au катализатора не приводит к значительному улучшению его свойств, а образец Au/C является наиболее подходящим для селективного синтеза винилхлорида из ацетилена. В дальнейших работах [127, 158, 159] авторами была изучена природа активных центров катализатора, а также возможности его модификации в ходе синтеза. Было установлено, что в активных образцах Au/C присутствуют центры золота в разных степенях окисления ( $\text{Au}^+$

и  $Au^{3+}$ ), которые в равной степени важны для получения винилхлорида путем гидрохлорирования ацетилена, при этом изначально неактивные образцы, содержащие исключительно  $Au^{3+}$ , через небольшой индукционный период времени приобретают активность за счет восстановления некоторого количества центров до  $Au^+$ , аналогично  $K_2PtCl_6$ , в ходе реакции наблюдалось образование фазы  $K_2PtCl_4$  [152, 154].

Авторы [128] предложили использовать  $Au-Cu/C$  в качестве катализатора процесса гидрохлорирования. В их работе была изучена кинетика реакции, проведена оптимизация и определены оптимальные условия реакции: температура 140–180°C, мольное соотношение  $HCl/C_2H_2 = 1.1-1.15$ ,  $GHSV 42-84 \text{ ч}^{-1}$ . В таких условиях степень превращения ацетилена и избирательность по винилхлориду превосходит 99.5% на протяжении более 200 ч реакции. В работе [129] было исследовано влияние носителя и добавок La в качестве промотора. Катализаторы, в которых в качестве носителя использовались  $TiO_2$  и  $SiO_2$  практически не обладали каталитической активностью, в отличие от катализаторов на угле. Использование сферического активированного угля на основе пека (SAC) позволяет увеличить активность выход винилхлорида с 95% до 99.9% в присутствии непрототированного золотого катализатора. Авторы установили, что активность в присутствии углеродных катализаторов коррелирует с содержанием азота в их составе. Потеря активности  $Au/C$  в данном процессе вызвана преимущественно отложением кокса и изменением степени окисления центров золота. Добавка La к катализатору позволяет увеличить срок службы, поскольку подавляет процессы изменения степени окисления центров золота, а также предотвращает образование углеродных отложений. Согласно [160], на активность золотых катализаторов также оказывают влияние поверхностные группы активированного угля: так карбонильные, кето- и лактогруппы увеличивают дисперсность частиц золота на поверхности, а фенольные группы могут легко восстанавливать  $Au^{3+}$  до  $Au^0$ . Катализатор с большей дисперсией золота обладают лучшей стабильностью, однако хуже активируют молекулу ацетилена. По мнению авторов, функциональные группы образуют часть активных центров, ответственных за активацию ацетилена. Использование

$Co^{3+}$  вместо  $La^{3+}$  в качестве промотора  $Au/SAC$  позволяет увеличить стабильность катализатора: через 36 ч реакции конверсия в присутствии  $Au-Co^{3+}/SAC$  составляет 91.6% против 87.6% у  $Au-La/SAC$  [130]. Также в качестве промоторов золотосодержащих катализаторов могут быть использованы калий, медь, магний, церий, висмут [161–163], а в качестве носителя – углеродные нанотрубки [164]. Более детально золотосодержащие катализаторы процесса гидрохлорирования ацетилена рассмотрены в обзорных статьях [165–167]. Главным недостатком, присущим всем Au-содержащим катализатором процесса остается довольно невысокая стабильность по сравнению с традиционными ртутными катализаторами, которая в значительной степени ограничивает их применение в промышленных процессах.

В работе [131] была исследована активность и стабильность ЭПГ-катализаторов (Pt, Pd, Au и Ru) нанесенных на активированный уголь норит (AC) и карбонизованный полианилин (NC). Согласно полученным результатам, катализатор  $Au/AC$ ,  $Au/NC$  и  $Ru/NC$  превосходят  $Pt/AC$  с точки зрения производительности в начальный момент времени (около  $3.5 \text{ г}_{\text{винилхлорида}}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$  для Au- и Ru-катализаторов, против  $2.2 \text{ г}_{\text{винилхлорида}}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$  для Pt), однако золотые и рутениевый катализаторы довольно быстро теряют активности и после 20 ч реакции образец  $Pt/AC$  превосходит по производительности  $Au/NC$  и  $Ru/NC$ , а  $Au/AC$  – после 30 ч. Через 70 ч реакции  $Pt/AC$  по-прежнему образует около  $2 \text{ г}_{\text{винилхлорида}}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ . Использование NC в качестве носителя  $H_2PtCl_6$  негативно сказывается на стабильности образца, который почти полностью теряет активность к 30 ч реакции. Результаты DFT расчетов показали, что единичные атомы Pt(II) на поверхности являются каталитически активными центрами, а их активность примерно в три раза превосходит этот показатель для исследованных в работах [126, 152–154] платиновых катализаторов. Хлор, выступающий в данном случае в качестве лиганда, способствует образованию стабильных дисперсий платины на поверхности, однако несколько снижают активность катализатора, поскольку затрудняя адсорбцию ацетилена. Природа носителя не оказывает значительное влияние на валентное состояние или дисперсность частиц Pt, однако наличие большого количества азотсодержащих групп

на поверхности катализатора способствует быстрой дезактивации за счет ускорения образования углеродных отложений. В свою очередь, катализатор  $\text{RuCl}_3$ , нанесенный на модифицированный азотом активированный уголь, характеризуется высокой активностью в процессе получения винилхлорида из ацетилена и 1,2-дихлорэтана [168].

В последние 10 лет применение single-atom-катализаторов, полученных с помощью ионных жидкостей, нашло широкое распространение в исследовательских работах и патентной литературе, посвященной процессу гидрохлорирования ацетилена. При этом стоит отметить, что в качестве катализатора реакции можно успешно применять цеолит  $\text{CaX}$ , пропитанный ионной жидкостью  $[\text{Emim}]\text{BF}_4$  (1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат) без добавок какого-либо дополнительного металла: согласно [132] катализатор  $[\text{Emim}]\text{BF}_4/\text{CaX}$  ненамного уступает в производительности системе  $\text{Au}/\text{C}$ , однако для проведения реакции требуется более высокая температура  $320^\circ\text{C}$  и нагрузка по газовому сырью в  $100\text{--}300\text{ ч}^{-1}$ . К минусам такого катализатора можно отнести невысокую стабильность к дезактивации, которая происходит за счет растворения продуктов реакции в слое ионной жидкости: так за 200 мин реакции катализатор теряет активность с  $40\%$  в начальный момент реакции до  $15\text{--}18\%$ . Потеря активности катализатора  $[\text{Emim}]\text{BF}_4/\text{CaX}$  обратима и требует периодической регенерации катализатора за счет вакуумной сушки катализатора в течении 1 ч при  $120^\circ\text{C}$ . Низкая стабильность катализатора к дезактивации за счет растворения продуктов реакции ограничивает возможности применения  $[\text{Emim}]\text{BF}_4/\text{CaX}$  в качестве промышленного катализатора гидрохлорирования ацетилена.

В патенте [133] в качестве катализаторов реакции предлагают использовать хлориды ртути, золота, платины, меди, палладия и олова в сочетании с ионными жидкостями  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  (1-бутил-3-метилимидазолия хлорид),  $[\text{Bmim}]\text{Br}$ ,  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$  и  $[\text{Emim}]\text{PF}_6$ . Все системы, полученные в результате растворения ионной жидкости и хлоридов металлов в масле, обладают  $99\%$  селективностью по винилхлориду. Среди предложенных катализаторов наиболее производительным был  $\text{HgCl}_2[\text{Bmim}]\text{Cl}$ , который при  $160^\circ\text{C}$ , GHSV  $35\text{ ч}^{-1}$  и соотношении  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2$  1.33 превращает  $68\text{--}75\%$  ацетилена

на. Среди несодержащих ртуть образцов наиболее активным является  $\text{AuCl}_3[\text{Bmim}]\text{Cl}$ , при катализе которым степень превращения ацетилена составляет  $65\text{--}70\%$  при  $170^\circ\text{C}$ , GHSV  $11\text{ ч}^{-1}$  и соотношении  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2 = 1.7$ . Согласно тексту патента, такая активность и избирательность сохраняются всеми образцами катализаторов на протяжении 720 ч реакции.

Высокую активность демонстрируют катализаторы, полученные на основе комплексов  $\text{Ru}$  и ионной жидкости. В патенте [134] описано применение рутениевых комплексных соединений, нанесенных на активированный уголь, в качестве катализатора реакции гидрохлорирования ацетилена. К предлагаемым патентообладателями лигандам относятся пиридин ( $\text{PyH}$ ), трифенилфосфин, 2,2'-бипиридин, ацетилацетон, хлордифенилфосфин, хлорбензол, циклопентадиен, 1-изопропил-4-метилбензол и 1,5-циклооктадиен. Наиболее активным и избирательным катализатором реакции был образец  $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_3/\text{C}$ , который при  $180^\circ\text{C}$ , GHSV  $180\text{ ч}^{-1}$  и соотношении  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2 = 1.15$  позволяет получать винилхлорид с почти количественным выходом ( $98\%$ ) в течение 48 ч. Модернизация рутениевого за счет использования имидазола в качестве лиганда, ионных жидкостей, содержащих фосфиновые фрагменты, и добавок хлоридов щелочно-земельных металлов позволяет увеличить выход винилхлорида до количественно, а срок службы модифицированного катализатора увеличивается до 6000 ч [135]. В работе [136] подробно изучена активность нанесенных на активированный уголь рутениевых металлокомплексных катализаторов, содержащих в качестве лигандов 1,3-бис-(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-карбен ( $\text{IPr}$ ). Катализатор, содержащий этот карбеновый лиганд  $\text{IPr}$ , обладал большей удельной активностью, чем  $\text{Ru}/\text{AC}$ . На протяжении 48 ч реакции активность катализатора  $\text{IPr}(\text{Ru})/\text{C}$  снизилась всего до  $97.6\%$ , в то время как конверсия ацетилена в присутствии  $\text{Ru}/\text{C}$  опустилась до  $56\%$ . Использование карбенового лиганда  $\text{IPr}$  позволило увеличить дисперсность  $\text{Ru}$  на поверхности катализатора и обеспечить высокую стабильность частиц за счет электронного взаимодействия лиганд- $\text{Ru}$ . Кроме того, использование  $\text{IPr}$  привело к образованию большего количества частиц рутения в высших степенях окисления (выше +4), которые авторы считают ключевыми в реакции

гидрохлорирования ацетилена: до 41.5% атомов Ru в катализаторе IPr-(Ru)/C находятся в степени окисления выше +4, против 20.1% в катализаторе Ru/C. Деактивация рутениевого катализатора, согласно результатам исследования катализатора методом РСЭФ, ТГА-ДСК и низкотемпературной адсорбции азота вызвана изменением степени окисления Ru и коксования поверхности: согласно результатам РСЭФ, для катализатора Ru/C наблюдалось более активное восстановление частиц Ru по сравнению с IPr-(Ru)/C; также использование карбенового лиганда позволило снизить скорость отложения коксовых частиц примерно в 5 раз.

Ионные жидкости также могут быть применены для синтеза подложки. Так, в работе [137] авторы использовали смесь бис-трифторметилсульфонил имида ( $\text{NTf}_2$ ) и дицианимида ( $\text{N}(\text{CN})_2$ ) 1-этил-3-метилимидазолия для синтеза обогащенного азотом углеродного носителя путем карбонизации бинарной смеси пяти частей  $[\text{Emim}]\text{NTf}_2$  и одной части  $[\text{Emim}]\text{N}(\text{CN})_2$ . Катализатор Pd/NC800 характеризовался более высокой стабильностью и активностью, чем образец Pd/C, а выход винилхлорида на протяжении 10 ч реакции был близок к количественному. Авторы установили, что применение такого необычного носителя, обогащенного азотом, способствует образованию более активных и стабильных частиц палладия на поверхности. Наиболее активными центрами в реакции являются атомы Pd, связанные с пиридиновыми фрагментами на поверхности. Результаты DFT-расчетов, проведенных авторами, показали, что частицы  $\text{PdN}_2$  облегчают адсорбцию ацетилена, что в свою очередь приводит к увеличению активности катализатора. Стабильность катализатора обеспечивается сильной связью между атомом Pd и пиридиновым азотом, а также молекулами хлороводорода, окружающими активный центр.

Также активные Pd-содержащие катализаторы могут быть получены на основе цеолитов: в работах [138, 139] в качестве катализатора рассмотрена система Pd/H-FAU, полученная ультразвуковым осаждением, и ее модификации. Согласно [138], катализатор Pd/H-FAU позволяет получать винилхлорид с селективностью выше 90% при конверсии ацетилена выше 95%. Оптимальной температурой процесса является  $160^\circ\text{C}$ , поскольку при данной температуре наблюдается максимальная скорость

образования винилхлорида, а при более высоких температурах конверсия субстрата резко снижается. При этом катализатор обладает довольно низкой стабильностью: по мере нахождения катализатора в реакционной массе происходит постепенное увеличение степени превращения до максимальных значений конверсии после 50 мин реакции, затем конверсия находится на максимальных уровнях в течение примерно 60 мин, а затем резко снижается вплоть до 0% за следующие 40 мин. В то же время селективность образования винилхлорида характеризуется противоположным трендом: минимальные значения избирательности наблюдаются через 110 мин от начала реакции (примерно 85%), а затем избирательность возрастает до 100% по мере снижения активности катализатора. Авторы связывают невысокую стабильность данного катализатора с активным коксованием поверхности и активным линчингом Pd в ходе реакции: сравнение химического состава катализатора методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии до и после реакции показало, что после реакции катализатор не содержит в себе палладий, при этом доля углерода в образце после составляет примерно 10% против 0% у свежего катализатора. Согласно результатам низкотемпературной адсорбции азота, после реакции более 20% пор катализатора блокируются углеродными отложениями. Для улучшения стабильности авторы решили предварительно модифицировать носитель комбинацией из мочевины (Urea) и фторида аммония [139]: данный прием позволил увеличить стабильность работы до 500 мин, а падение активности было не таким быстрым, как в случае с Pd/H-FAU. С помощью метода РФЭС авторы установили, что в ходе реакции происходит восстановление  $\text{Pd}^{2+}$  до  $\text{Pd}^0$ . В случае немодифицированного катализатора изменение степени окисления происходит быстрее, чем в случае Pd/ $\text{NH}_4\text{F}$ -Urea-FAU, что, по-видимому, оказывает значительное влияние на деактивацию образца. Также модификация позволила снизить скорость линчинга Pd и отложения кокса на поверхности образца.

В качестве катализаторов гидрохлорирования также активно рассматривают системы, не содержащие благородных металлов. Согласно [169], в реакции проявляют активность гетерогенные катализаторы, содержащие соединения  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ , а также  $\text{TiO}_2$  и  $\text{WO}_3$ . Авторы

[140] предложили использовать микроразмерный катализатор  $\text{Cu}/\text{Bi}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ , а процесс вести в аппарате с подвижным слоем катализатора. Предложенный вариант катализатора обладает лучшей стабильностью, чем катализатор на основе благородных металлов. В ходе 700-часового прогона катализатор характеризовался высокой производительностью (около 10 т/г) с 6 кг циркулирующего катализатора. В патенте [141] в качестве катализатора гидрохлорирования ацетилена предложена система  $\text{Ru}-\text{Co}-\text{Cu}/\text{C}$ . Предложенный катализатор позволяет получать винилхлорид с выходом до 95% при 150°C. Высокую активность и стабильность к дезактивации демонстрирует перовскитоподобные частицы  $\text{CsCuCl}_3$  нанесенные на активированный уголь [142]. В ходе 200 ч пробега при 200°C при подаче  $\text{GHSV } 50 \text{ ч}^{-1}$  активность катализатора поддерживается на уровне выше 92%. Количественный выход винилхлорида может быть получен в присутствии катализатора  $\text{CuCl}_2/\text{C}$ , модифицированного NMP [143, 170]. Система  $\text{CuCl}_2-\text{NMP}/\text{C}$  в условиях, близких к промышленным, демонстрирует превосходную стабильность – на протяжении 220 ч реакции выход винилхлорида близок к количественному. Добавление азотсодержащих лигандов способствует высокой дисперсности активного компонента, стабилизации степени окисления меди, а также препятствует отложению кокса. Согласно результатам ИК-спектроскопии, Раман-спектроскопии и DFT-расчетов, внедрение NMP в качестве лиганда в координационной сфере меди приводит к переносу заряда между атомом меди и азотом через связь  $\text{Cu}-\text{O}$ , в результате чего снижается адсорбционная емкость катализатора по ацетилену и винилхлориду, в то время как адсорбция хлороводорода облегчается. Изменение адсорбционных характеристик препятствует образованию кокса на поверхности катализатора ввиду затруднения протекания процессов олигомеризации ацетилена и винилхлорида. Высокой производительностью по винилхлориду характеризуется  $\text{Bi}/\text{CNT}$  [144]. Активность данной каталитической системы коррелирует с удельной поверхностью, количеством кислородсодержащих поверхностных групп, а также с силой взаимодействия центров  $\text{Bi}$  с поверхность.

Также, как и в случае катализа благородными металлами, для в некоторых работах рассма-

триваются катализаторы single-atom, полученные из солей  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Fe}$  и ионных жидкостей [133, 171]. Согласно [133], использование катализатора  $\text{SnCl}_4-[\text{Bmim}]\text{Cl}-\text{KCl}$  в  $[\text{Emim}]\text{PF}_6$  позволяет получать винилхлорид с выходом 37–42% при 160°C, нагрузке по газу  $14 \text{ ч}^{-1}$  и соотношении  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2 = 1.5$ . Применение катализатора  $\text{CuCl}_2-[\text{Bmim}]\text{Cl}$  в масле дает выход ацетилена 35–40% при 150°C, нагрузке по газу  $14 \text{ ч}^{-1}$  и соотношении  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2 = 1.7$ , который можно увеличить за счет добавок  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{KCl}$  и оптимизации реакционных условий. Патент [171] также посвящен изучению активности single-atom катализаторов процесса гидрохлорирования при нагрузке  $20 \text{ ч}^{-1}$  и соотношении  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2$ , равном 1.2: катализатор  $\text{SnCl}_2-t_3\text{NHCl}$  позволяет получать винилхлорид с выходом в 76% при 140°C; использование  $\text{ZnCl}_2-\text{NMP}$  при 180°C дает 52%-ный выход; выход 51% может быть достигнут в присутствии  $\text{FeCl}_2-m\text{H}$  в тех же условиях; выход 69% дает система  $\text{CuCl}_2-y\text{H}$  в тех же условиях; выход винилхлорида в 60% был получен при использовании  $\text{FeCl}_3-y\text{H}$  в качестве катализатора при 200°C; добавки  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{HAuCl}_4$  или  $\text{PtCl}_2$  к данным катализаторам позволяет увеличить выход целевого продукта вплоть до 97%. Тем не менее, данные катализаторы мало пригодны для промышленного применения в виду малых выходов винилхлорида по реакции, а их применение требует довольно жестких условий (высокие температуры, малые нагрузки, большой избыток  $\text{HCl}$ ).

Значительное количество работ, выпущенных за последние 10 лет, посвящены процессу гидрохлорирования ацетилена в присутствии углеродных катализаторов. Как было сказано ранее, свойства углеродного носителя значительно влияют на активность катализаторов процесса, а некоторые поверхностные группы напрямую участвуют в адсорбции и активации ацетилена. Согласно [172] в качестве катализатора можно использовать активированный уголь, модифицированный пероксидом водорода, тиомочевинной, трифенилфосфином и меламин-формальдегидной смолой. Конверсия ацетилена в присутствии такого модифицированного активированного угля составляет 45% при 170°C,  $\text{GHSV } 180 \text{ ч}^{-1}$  и соотношении  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2$ , равном 1.15.

X. Li с соавт. [173] предложили использовать модифицированный карбид кремния в качестве

катализатора реакции. Для получения активных образцов SiC необходима высокотемпературная обработка материала смесью  $\text{CCl}_4\text{-NH}_3\text{-Ag}$ , в результате которой происходит образование небольших графеновых слоев на поверхности за счет удаления кремния и внедрение атомов азота в эту структуру. Как известно, такая модификация приводит к увеличению электронной плотности до значений, близких к уровню Ферми, что позволяет использовать модифицированные азотом графены в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода без использования металлических частиц [174]. В качестве активного центра катализатора SiC@N-C выступают пиррольные атомы азота, а пиридиновые и четвертичные атомы азота практически не активны в целевой реакции. Внедрения азота в графеновую структуру также увеличивает основность поверхности, а полученный материал можно рассматривать как твердый основной катализатор. В работе [145] была изучена активность модифицированных азотом углеродных нанотрубок (MWCNT). Немодифицированные MWCNT, наряду с сажей, не обладают активностью в реакции гидрохлорирования при  $200^\circ\text{C}$ , подаче сырья  $3.1 \text{ мл/г}\cdot\text{мин}$  и соотношении  $\text{HCl/C}_2\text{H}_2$ , равном 1.15, в то время как модифицированные нанотрубки в этих условиях превращают около 16% ацетилена. Активность нанотрубок прямо коррелируют с количеством азота на поверхности: использование образца N-OMC-700, содержащего 4.4% азота, в качестве катализатора при снижении подачи субстрата до  $1.0 \text{ мл/г}\cdot\text{мин}$  позволяет увеличить конверсию до 77%. Авторы работы [146] получили углеродный катализатор из металлоорганического каркаса ZIF-8. Для этой цели синтезированный ZIF-8 подвергали карбонизации в среде азота или аммиака. Под воздействием высоких температур происходит разрушение первоначальной поровой структуры ZIF-8 и удаление цинка из материала. Окончательное удаление цинка производили за счет промывки соляной кислотой. Полученный катализатор характеризуется довольно высоким выходом винилхлорида и стабильностью работы. Результаты DFT-расчетов показали, что только пиридиновые атомы азота отвечают за активность данного катализатора, в то время как остальные

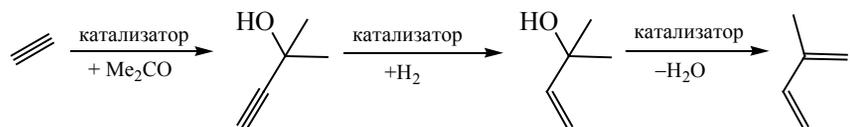
азотсодержащие структурные образования активны за дезактивацию катализатора за счет отложения углеродных уплотнений. В работе [147] X. Li с соавт. изучили закономерности дезактивации наноуглеродных катализаторов, обогащенных азотом. По мнению авторов, для увеличения стабильности критически важно увеличивать количество активных азотсодержащих центров и снижать количество кислорода в составе катализатора. В качестве перспективного катализатора авторы предлагают систему SiC, модифицированную полидофамином (PDA), применение которой позволяет достигать 78% конверсии ацетилена при  $200^\circ\text{C}$  и подаче сырья  $0.8 \text{ мл/г}\cdot\text{мин}$ . Система PDA/SiC на протяжении 350 ч практически не теряет активность, а к 1000 ч реакции степень превращения ацетилена снижается до 65%. Анализ дезактивированного катализатора показал, что образование кокса на поверхности ответственно за дезактивацию образца, а обработка катализатора  $\text{NH}_3$  при  $700^\circ\text{C}$  позволяет восстановить активность. В работе [148] в качестве катализатора процесса использовали материал, полученный из полиакрилонитрила (PAN) путем его температурной обработки воздухом и азотом. Предложенный образец позволяет получать винилхлорид с выходом в 92% на протяжении как минимум 200 ч реакции. В качестве активных центров такого катализатора выступают атомы N из пиридиновых групп поверхности.

### Изопрен

Изопрен (2-метилбута-1,3-диен) наряду с бутадиеном-1,3, является наиболее промышленно-значимым представителем класса диеновых углеводородов. Его применение связано с процессами получения синтетического каучука и терпеновых углеводородов [22, 175].

Метод получения 2-метилбута-1,3-диена из ацетилена впервые был предложен G. Merling в 1914 г, а промышленный вариант технологии получения 2-метилбута-1,3-диена таким способом был разработан академиком А.Е. Фаворским в 30-х гг 20 в., а сама реакция алкинирования кетонов при основном катализе получила имя реакции Фаворского.

По Фаворского реакции, процесс предполагает три стадии [22]:



Катализатором первой стадии традиционно выступает КОН или NaOH в жидком  $\text{NH}_3$ , для второй стадии применяют Pd-содержащие катализаторы, а для третьей – традиционные катализаторы дегидратации (например,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Полученный таким методом 2-метилбута-1,3-диен имеет 98.5%-ную чистоту и может быть направлен на стереоспецифическую полимеризацию минуя стадию дополнительной очистки, поскольку не содержит каталитических ядов; однако метод не получил большого распространения в виду высокой стоимости ацетилена. Тем не менее, к реакции Фаворского и восстановлению 2-метилбут-3-ин-2-ола привлечено внимание ученых, поскольку продукты реакции могут быть использованы для тонкого органического синтеза, а изменение конъюнктуры производства ацетилена позволяет рассматривать эту технологию непосредственно для получения 2-метилбута-1,3-диена.

Как было сказано ранее, первая стадия процесса протекает в присутствии основных катализаторов. В работах академика Б.А. Трофимова с соавт. [176–178] посвящены традиционному катализатору реакции Фаворского (КОН) и возможности модификации этого катализатора. Высокий выход 2-метилбут-3-ин-2-ола (порядка 62%) получается при катализе реакции этилирования суперосновной системой КОН/ДМСО [176], также активно применяемой в процессах винилирования спиртов [179]. Основным побочным продуктом реакции Фаворского являются 4-гидрокси-4-метилпентан-2-он и 4-метилпент-3-ен-2-он, получаемые в результате альдольно-кетоновой конденсации ацетона. В работе [177] в качестве катализатора реакции был использован комплекс дибензо-18-краун-6-КОН·MeOH и определена его активность относительно КОН. Согласно полученным данным, дибензо-18-краун-6-КОН·MeOH хуже катализирует реакцию Фаворского в ДМСО (выход 2-метилбут-3-ин-2-ола составляет 51%), однако обладает большей селективностью по целевому продукту (85% для дибензо-18-краун-6-КОН·MeOH против 72% для КОН); при проведении реакции в ацетоне

краунэфирный комплекс не обладает активности в реакции Фаворского, а продукт реакции практически полностью состоит из 4-метилпент-3-ен-2-ола. В качестве перспективного катализатора процесса этилирования ацетона рассматривается сополимер трис(диэтиленгликоль)-биацетала (DVBA) с дивиниловым эфиром диэтиленгликоля (DVDEG), модифицированный КОН [178]. В присутствии КОН-DVBA-DVDEG в ДМСО степень превращения ацетона достигает 95.8%, а выход 2-метилбут-3-ин-2-ола до 93.7%, однако в ходе реакции система теряет каталитически активный компонент, доля которого снижается цикл за циклом, что ограничивает её применение в существующем виде.

Патенты [180–182] посвящены модификации процесса этилирования в жидком аммиаке. Предложенные авторами изменения в конструкции аппаратов, дозировании сырья и катализатора, а также реакционных условий позволяют увеличить выход 2-метилбут-3-ин-2-ола до 92.3%, однако данный способ требует проведения процесса при повышенном давлении (3.0 МПа) и более высокой температуры реакции (40°C), в то время как система КОН/ДМСО успешно катализирует процесс при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Вторая стадия процесса получения 2-метилбута-1,3-диена из ацетилена предполагает селективное восстановление тройной связи до двойной. Традиционно эту стадию катализируют коллоидным палладием на носителе, а процесс ведут при 0.5–1.0 МПа и 30–80°C. Процесс селективного гидрирования 2-метилбут-3-ин-2-ола, наряду с процессами гидрирования других соединений с тройной связью вызывает повышенный интерес ученых. Авторы [183] предлагают вести процесс селективного гидрирования в капиллярном микрореакторе из  $\text{TiO}_2$  с каталитически-активным покрытием из Pd или  $\text{Pd}_{25}\text{Zn}_{75}$  при 60°C. Наибольшая избирательности (90%) по целевому продукту при полной конверсии наблюдалась в присутствии  $\text{Pd}_{25}\text{Zn}_{75}/\text{TiO}_2$ . Добавки пиридина к сырью позволяют увеличить избирательность катализатора до 97%. Капилляр-

ный микрореактор  $\text{Pd}_{25}\text{Zn}_{75}/\text{TiO}_2$  для селективного гидрирования характеризуется высокой стабильностью, а выходные показатели процесса остаются неизменными на протяжении месячного пробега. В работе [184] были синтезированы палладиевый катализатор, нанесенный на нанонити из  $\text{ZnO}$ . При 100%-ной конверсии субстрата селективность по 2-метилбут-3-ену-2 находится в диапазоне 75–95% в зависимости от используемого растворителя. Наиболее оптимальным среди изученных растворителей для проведения реакции в присутствии  $\text{Pd}/\text{ZnO}$  была водно-метанольная смесь (3 к 1 по объемам). Авторы [185] предложили использовать для селективного гидрирования 2-метилбут-3-ин-2-ола капиллярный микрореактор, приготовленный из плавленого оксида кремния с покрытием из  $\text{Pd}/\text{ZnO}$ . Применение микрореактора для производства 2-метилбут-3-ен-2-ола позволяет проводить процесс без растворителя при температуре  $70^\circ\text{C}$  и давлении 5.0 МПа, а производительность такой реакционной системы составляет 20–50 кг/день.

Высокую активность при гидрировании 2-метилбут-3-ин-2-олу в воде проявляют нанокристаллы  $\text{Pd}$ . Согласно [186], наночастицы  $\text{Pd}$ , полученные методом обратной микроэмульсии, стабилизированы ди-2-этилгексилсульфосукцинатом натрия (АОТ). Предложенный авторами метод синтеза катализатора позволяет довольно просто получать монодисперсные наночастицы  $\text{Pd}$  высокой избирательностью по 2-метилбут-3-ену-2 (около 96%) и активностью (TOF около  $30\text{ c}^{-1}$ ) при  $60^\circ\text{C}$  и давлении 0.3 МПа. Более активные сферические частицы  $\text{Pd}$  могут быть получены при стабилизации цетилтриметиламмоний бромидом [187], которые при селективности по целевому продукту около 96% имеют TOF  $59\text{ c}^{-1}$ . Частицы  $\text{Pd}$  разного размера и формы обладают разной активностью: авторы [188] синтезировали наночастицы кубической, октаэдрической и кубоктаэдрической морфологией и изучили их активность: согласно результатам кинетической симуляции, кубические нанокристаллы с размерами 3–5 нм обладают наибольшей производительностью по 2-метилбут-3-ену-2. В работе [189] оценена активность наночастиц  $\text{Pd}$ , полученных при стабилизации АОТ и поливинилпирролидона (PVP). Наибольшую активность (TOF =  $164.4\text{ c}^{-1}$ ) в целевой реакции проявляют кубоктаэдрические частицы  $\text{Pd}$ , стабилизирован-

ные АОТ, в то время как стабилизированные PVP имеют почти в 10 раз меньшую активность (TOF =  $19.3\text{ c}^{-1}$ ). По мнению авторов, стабилизатор оказывает непосредственное влияние на активность: PVP имеет более сильное взаимодействие с поверхностью  $\text{Pd}$ , что приводит к меньшей активности синтезированных наночастиц.

L.B. Okhlopko с соавт. [190] синтезировали биметаллический катализатор  $\text{Pd-Zn}/\text{TiO}_2$  золь-гель методом и исследовали его активность в селективном гидрировании 2-метилбут-3-ин-2-ола. Авторы модифицировали метод приготовления системы и отметили, что для получения производительного и селективного катализатора  $\text{Pd-Zn}/\text{TiO}_2$  необходимо применять коллоидный метод приготовления вместо традиционной пропитки, в качестве стабилизатора частиц предпочтительно использовать PVP, а наиболее активные образцы имеют узкое распределение активного компонента по размеру со средним размером частиц порядка 4.4 нм. Наиболее избирательный образец при 91%-ной конверсии характеризуется 88.9%-ной селективностью по 2-метилбут-3-ену-2. Система  $\text{Pd-Zn}/\text{TiO}_2$  также может быть успешно реализована в виде капиллярного микрореактора: в работе [191] авторами были синтезированы образцы капиллярных микрореакторов  $\text{Pd-Zn}/\text{TiO}_2$  и испытана их активность. Наиболее активный образец микрореактора получен в ходе покрытия капилляра с одновременным восстановлением водородом при  $300^\circ\text{C}$  на протяжении 6 ч: при 20%-ной конверсии активность составляет 16.3 моль/л·г $_{\text{Pd}}$ ·с, а избирательность при 99%-ной конверсии составляет 96.5%. В ходе 720 ч пробега катализатор сохранял свою активность и селективность.

Авторы [192] исследовали активность катализатора  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессах селективного газофазного гидрирования бут-3-ин-1-ола, бут-3-ин-2-ола и 2-метилбут-3-ин-2-ола при  $100^\circ\text{C}$  и 0.1 МПа. Согласно полученным данным, в ходе восстановления бут-3-инолов положение ОН-группы оказывает значительное влияние на активность и снижается в ряду: третичный > вторичный > первичный спирт. Также авторы отметили, что для третичного спирта полное восстановление кратной связи происходит параллельно селективному гидрированию, в то время как вторичный и первичный спирт превращаются по схеме алкинол → алкенол → алканол.

Очевидно, при восстановлении 2-метилбут-3-ин-2-ола так же, как и при гидрировании бут-2-ин-1,4-диола [113, 114], происходит образование карбинового и карбенового интермедиатов, что в результате и приводит к образованию 2-метилбут-3-ен-1-ола и 2-метилбутан-2-ола. В работе [193] была изучена активность Pd и Pd-Zn с различными носителями (C, MgO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub>) в ходе газофазного гидрирования бут-3-ин-2-ола и 2-метилбут-3-ин-2-ола в аналогичных условиях. С точки зрения селективности наилучшим катализатором при 25%-ной конверсии является Pd/ZnO, а с точки зрения активности – Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Скорость восстановления алкинола зависит от соотношения алкинол:водород; в то же время увеличение количества водорода в системе не приводит к снижению селективности по 2-метилбут-3-ен-2-олу. Природа носителя оказывает влияние на электронные свойства Pd, но не оказывает особого влияния на производительность образцов.

N.I. Skripov с соавт. [194] синтезировали образцы катализатора Pd-P и оценили его активность в селективном гидрировании 2-метилбут-3-ин-2-ола, фенилацетилена и стирола. Для всех субстратов степень превращения исходного ненасыщенного соединения составляла 95–96% при температуре 30°C и 0.2 МПа давления при 97–98%-ной селективности по целевому продукту реакции. Селективное гидрирование 2-метилбут-3-ин-2-ола проводили в среде диметилформаида (ДМФ) в присутствии Pd-P-катализаторов, полученных из разных прекурсоров (Pd(acac)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub> и Pd(OAc)<sub>2</sub>). Наиболее активные образцы катализатора были получены из PdCl<sub>2</sub> (конверсия 98%); при этом они были наименее избирательны по целевому продукту реакции (95.5%). Наиболее избирательные образцы Pd-P синтезировали из Pd(acac)<sub>2</sub> (селективность 96.1%, конверсия 96.2%). Увеличение количества P в катализаторе способствует увеличению его активности: TOF для образцов с соотношениями P/Pd 0.1 и 0.3 составляет 1189 и 1497 мин<sup>-1</sup> соответственно. Также увеличению TOF способствует уменьшение количества катализатора. В работе [195] авторы более детально изучили причину данного явления для процесса гидрирования в присутствии Pd-P и установили, что основной причиной такого поведения катализатора является агрегирование-деагрегированные частицы катализатора в растворе.

Как было сказано ранее, в качестве традиционного катализатора процесса обычно рассматривают Pd-содержащие системы, однако реакция также может быть активирована катализаторами, не содержащими благородных металлов: авторами [196] предложен катализатор Cu-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризующийся довольно высокой активностью (100%-ная конверсия субстрата за 2.75 ч) и селективностью около 93% при проведении процесса в этаноле при 150°C и давлении 1.3 МПа.

На третьей стадии процесса предполагается дегидратация 2-метилбут-3-ен-2-олу в 2-метилбута-1,3-диен. В качестве катализаторов процесса могут быть использованы любые твердые кислоты, а сам субстрат может быть использован в качестве модельного соединения для изучения природы активных центров катализатора [197].

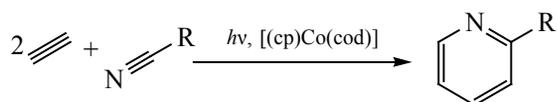
#### МАЛОТОННАЖНЫЕ ПРОДУКТЫ

Большое значение представляют процессы получения малотоннажных продуктов нефтехимического и основного органического синтеза из ацетилена. Такие малотоннажные химикаты очень универсальны и находят свое применение в качестве растворителей, мономеров, полупродуктов тонкого органического синтеза, а также компонентов моторных топлив, в связи с чем привлекают внимание ученых и промышленников. Рассмотрим последние достижения в процессах получения некоторых из них подробнее.

#### Азотсодержащие гетероциклические соединения

Химические свойства ацетилена и его производных позволяют рассматривать алкины в качестве сырья для получения различных гетероциклических соединений. Одним из важных классов соединений, которые могут быть получены на основе ацетилена являются пиридин и его 2-замещенные производные. В частности, в работе [198] предложен способ получения 2-замещенных пиридинов путем [2+2+2] циклоприсоединения ацетилена и замещенных нитрилов при 25°C, в присутствии циклоокта-1,5-диенилциклопентадиенила кобальта в качестве катализатора при облучении светом с длиной волны 350–500 нм. Предложенный метод

позволяет получать разнообразные производные пиридина с разнообразными заместителями:



Авторы [199] для получения функционализированных пиридинов предлагают присоединять ацетилен к N-винил- или N-ариламидам в присутствии ангидрида трифторметилсульфоновой кислоты и 2-хлорпиридина в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Еще одним удобным подходом к получению пиридиновых производных с несколькими заместителями – синтез через [4+2]-присоединение ацетилена к 1-азадиенам по реакции гетеро-Дильса–Альдера [200]. Метод позволяет получать пиридины, содержащие заместители при втором, третьем и четвертом атомах из ацетилена и соответствующих азадиенов. В результате тройного сочетания ацетилена, альдегида и анилина могут быть получены хинолиновые производные в присутствии  $\text{PPh}_3\text{Au}(\text{NTf}_2)$  [201].

Синтез пиридина из ацетилена напрямую затруднителен и характеризуется довольно низкими выходами [202], поэтому получение незамещенного пиридина из ацетилена предпочтительнее вести через получение ацетальдегида с последующей конденсацией с формальдегидом и аммиаком. Проведение реакции в газовой фазе с селективностью по пиридину в 76% возможно в присутствии цеолита H-MFI при 375°C [203].

Еще одним классом веществ, получение которых может быть основано на ацетилене и его производных являются 1,2,3-триазолы, образование которых происходит в результате азид-алкинового циклоприсоединения по Хьюсгену. Область применения триазолов связана главным образом с тонким органическим синтезом: в частности, производные 1,2,3-триазолов применяют для получения противораковых препаратов (например, мубритиниб (ТАК 165) и антибиотиков (газобактам)). В настоящий момент синтез 1,2,3-триазолов в основном проводят из карбида кальция в присутствии катализаторов на основе Cu(I): в работе [204] описан синтез монозамещенных-1-арил-1,2,3-триазолов путем конденсации арилазидов и карбида кальция в среде ацетонитрил–вода в присутствии CuI и

аскорбата натрия в качестве катализатора. Предложенный способ позволяет быстро проводить реакцию, при этом выход продукта составляет до 95%. Авторами [205] предложен способ получения 4-винил-1,2,3-триазолов путем циклоприсоединения по Хьюсгену с последующим элиминированием или реакции Виттига.

В качестве катализаторов процесса помимо гомогенных катализаторов могут быть использованы гетерогенные системы: в работе [206] в качестве катализатора азид-алкинового циклоприсоединения были использованы наноразмерные частицы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , полученный из ацетата меди(II) путем осаждения NaOH с последующим восстановлением осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  гидразином. Наибольшей активностью и избирательностью характеризовались октаэдрические наночастицы  $\text{Cu}_2\text{O}$  (выход продукта 98% за 2 ч), высокая активность которых, по-видимому, связана особенностями процесса и размером частиц. Авторами [207] исследована активность нанесенных катализаторов на основе Cu(I) и модифицированного силикагеля SBA-15 в синтезе 1,2,3-триазолов. Для иммобилизации активного компонента подложку предварительно обрабатывали (3-хлорпропил)триметоксисиланомитрис-2-аминоэтиламино с последующей обработкой  $\text{S}_8$  и фенилацетиленом с образованием тиоамидных групп по реакции Вильгеродта–Киндлера. Полученный катализатор позволил снизить время реакции получения 1-бензил-4-фенил-1H-1,2,3-триазола в воде до 90 мин с выходом 95%. Также катализатор характеризовался высокой активностью и избирательностью в реакции синтеза 5-замещенных-1H-триазолов из азидов натрия и акрилатов. Более детально вопросы синтеза гетероциклических соединений на основе ацетилена рассмотрены в обзорах [208, 209].

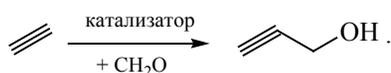
Присоединение ацетилена (чистого или генерированного из карбида кальция *in situ*) рассматривают в качестве атом-экономичных путей получения различных виниловых и пропаргиловых (совместное присоединение ацетилена и формальдегида) производных, например, N-винил-меламинов [210], N-винил-2-пирролидона [211, 212], N-винил-9-карбазола, винилдифенил амина, N-винилпиррола, N-винилиндола [213], 2-(проп-2-ин-1-ил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина [214]. Зачастую, процесс винилирования ведут

в суперосновной системе КОН/КФ/ДМСО [213] или катализируют солями калия (*трет*-бутил, пирролидонат) [210–212], для пропаргилирования используют сочетание  $\text{CuCl}/\text{ДМСО}$  [214].

### Бут-2-ен-1,4-диол и пропаргиловый спирт

Бут-2-ен-1,4-диол и проп-2-ин-1-ол (пропаргиловый спирт) являются важными полупродуктами в процессах тонкого органического синтеза и могут быть получены в ходе процесса этилинирования формальдегида на ряду с бутан-1,4-диолом. Применение бут-2-ен-1,4-диола связано с производством инсектицидов и фунгицидов, а также витаминов А и В<sub>6</sub> [97]; проп-2-ин-1-ол, используют в роли полупродукта, а также в качестве высокотемпературного ингибитора коррозии, в частности при добыче нефти [215].

В ходе традиционного процесса получения бутан-1,4-диола из ацетилена и формальдегида образуется порядка 5% проп-2-ин-1-ол в качестве побочного продукта [215]. Поскольку растворимость ацетилена в формалине ограничена, при низких давлениях в качестве продукта реакции будет селективно образовываться бут-2-ин-1,4-диола вместо проп-2-ин-1-ола. Повышение давления способствует увеличению растворимости ацетилена, что в свою очередь позволяет снизить выход бут-2-ин-1,4-диола в пользу образования проп-2-ин-1-ола:



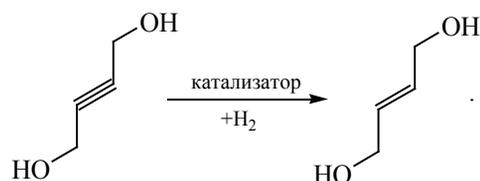
В патентах [216, 217] предлагается вести процесс синтеза алкилзамещенных алкинолов в жидком аммиаке  $\text{NH}_3$  при повышенном давлении (0.9–2.0 МПа). В качестве катализатора процесса в данных условиях рассматривают раствор метилата калия в метаноле и основные ионно-обменные смолы (например, AMBERSEP 900 OH).

В качестве катализатора реакции могут быть использованы медные системы [218, 219]. Оптимизация реакционных условий, подбор растворителя и катализатора позволяют увеличить выход проп-2-ин-1-ола входе процесса до 46%.

Согласно [176], весьма перспективным методом получения проп-2-ин-1-ола является реакция в су-

перосновной системе  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{ДМСО}$  при атмосферном давлении и температуре 20–30°C. Данный метод синтеза также позволяет получать различные производные алкинолов, в частности широко используемые в тонком органическом синтезе арилзамещенные и гетероарилзамещенные алкинолы, в довольно мягких условиях (атмосферное давление, –5°C) [220–222]. Авторы [223] вместо ацетилена использовали  $\text{CaC}_2$  в качестве сырья для получения замещенных алкинолов в среде  $\text{H}_2\text{O}/\text{ДМСО}$ . Сравнение активности различных оснований в реакции этилинирования 2-фенилпропаналя показало, что  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  обладает наибольшей активностью в реакции по сравнению с карбонатами других щелочных металлов и органических оснований. Выход целевого 2-фенил-4-пентил-3-ола за 8 ч при 70°C и атмосферном давлении составляет 63%.

Получение бут-2-ен-1,4-диола предполагает неполное гидрирование бут-2-ин-1,4-диола. Авторами [224] в качестве катализатора селективного гидрирования предложена система Pd/ACF. При проведении реакции в трехфазной системе газ–жидкость–катализатор при 30°C и давлении 0.6 МПа конверсия субстрата достигает 80% при 97%-ной селективности по бут-2-ен-1,4-диолу:



Telgar M.M. с соавт. [225] показали, что добавки щелочных промоторов способствуют увеличению селективности катализатора  $\text{Pt}/\text{CaCO}_3$  по отношению к бут-2-ен-1,4-диолу. Особенно ярко полное гидрирование промотируют добавки Cs (селективность до 99.9%), однако активность такого катализатора по сравнению с непромотированным снижается почти в 2 раза ( $\text{TOF } 1.98 \times 10^4$  и  $1.16 \times 10^4 \text{ ч}^{-1}$  для непромотированного и промотированного катализаторов соответственно). По мнению авторов, добавки Cs увеличивают электронную плотность на атомах Pt, что приводит к снижению активности катализатора в полном гидрировании бут-2-ин-1,4-диола. В работе [226] исследована активность палладиевых катализаторов, нанесенных на металл-органические полимеры с различной тополо-

гией, в процессе селективного гидрирования бут-2-ин-1,4-диола в (Z)-бут-2-ен-1,4-диол в комнатных условиях. Образец Pd/MOF-5 с высокой удельной поверхностью оказался наиболее избирательным по целевому продукту, выход которого за 28 мин составил 95% при ~100% селективности. Высокой избирательностью по (Z)-бут-2-ен-1,4-диолу (до 97%) характеризуется катализатор Pd/Бемит в ходе гидрирования под действием микроволнового излучения и ультразвука в среде MeOH-H<sub>2</sub>O [227]. Также высокой избирательностью по продукту характеризуются Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~90%) [228], Pt/SiC (~96%) [229] и Pd/SiO<sub>2</sub>-Schiff (>99%) [230].

### Винилфторид

Винилфторид является одним из промышленно значимых фторорганических мономеров и используется для получения поливинилфторида – химически стабильный и довольно инертный полимер, применяемый в авиации, производстве пьезоэлектрических элементов и защитных пленок [22, 43]. Еще одной областью применения винилфторида является производство фреона HFC-152a (1,1-дифторэтан) [231].

Процесс получения винилфторида традиционно ведут в газовой фазе в присутствии ртутного катализатора, 40–150°C и небольшого избыточного давления. Селективность по винилфториду в процессе составляет от 60 до 85%, а дезактивация и токсичность катализатора являются основными проблемами технологии [43]. Также процесс может быть осуществлен в присутствии оксида хрома, который является менее токсичным, чем ртутный, однако такая модификация требует более высокой температуры (около 350°C); выход винилфторида при этом составляет около 46% [231]:



Современные разработки в этой области предполагают проведение реакции в присутствии более экологически чистых катализаторов. Согласно [232], гидрофторирование алкинов можно вести в присутствии комплексов золота(I), например 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазолин-2-илиден фторида золота(I) в среде хлористого метилена при кипячении. В случае гидрохлорирования

дифенилацетилена выход монофторпроизводного составляет порядка 86%. Авторами [233] в качестве катализатора газофазного процесса гидрофторирования предложен La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, применение которого позволяет снизить температуру процесса до 300°C при выходе винилфторида на уровне 80%. Для селективного получения 1,1-дифторэтана в результате гидрофторирования ацетилена предложено использовать раствор фторсульфоновую кислоту в качестве катализатора с тетрахлоридом олова в качестве промотора [234]. На протяжении 45 ч реакции при 20°C дает количественный выход 1,1-дифторэтана, после чего начинается медленная потеря активности. Потеря активности напрямую связана с содержанием влаги в исходном сырье, поэтому тщательная осушка ацетилена и фтороводорода позволяет значительно увеличить стабильность работы и срок эксплуатации катализатора.

### Норборнадиен

Бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен (норборнадиен) и его производные в последние годы привлекают к себе значительно внимание ученых из различных стран. К областям его применение можно отнести получение различных полимерных материалов, высокоэнергетических компонентов топлив, а также аккумулялирование солнечной энергии [235]. Традиционно бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен получают в ходе реакции Дильса–Альдера между ацетиленом и циклопента-1,3-диена при 350°C:



В патенте [236] предложен способ получения бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена в жидкофазном непрерывном процессе при 200–240°C и давлении 2.5 МПа в ДМФА или NMP. При оптимальных условиях реакции выход целевого продукта составляет около 90%. Химиками из Sinopec Shanghai Petrochemical был запатентован процесс получения бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена из трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]дека-3,8-диена (дициклопентадиена) и ацетилена [237]. В предложенном способе реакцию ведут в ацетоне при 180–200°C и давлении около 2.0 МПа в течение 3–7 ч, а выход целевого продук-

та составляет около 47% при 88%-ной конверсии субстрата. Автором [238] предложена модернизация реакционного аппарата и проведена оптимизация условий для реакционной схемы в ацетоне, что в результате позволило увеличить конверсию субстрата до 99.5% при выходе продукта в 58.2% за 0.5 ч реакции при 200°C. Также данный метод может быть использован для синтеза смеси полициклических углеводородов с высокой плотностью, которые находят свое применение в качестве реактивного топлива, из ацетилена и трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]дека-3,8-диена [239]. Для увеличения выхода бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена до 68% к реакционной массе могут быть добавлены амины [240]. В патентах [241, 242] предложено вести процесс в присутствии цеолитных катализаторов. Авторы исследовали активность различных структурных типов (MFI, MEL, MWW, FER, AEL, FAU, BEA, TON и MOR). Наибольший выход целевого продукта (88.6%) был получен в присутствии H-FAU при 200°C.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие водородной энергетики – важнейшего элемента политики декарбонизации – неизбежно приведет к существенной перестройке всей нефтехимической промышленности. Постепенный отказ от процессов пиролиза углеводородного сырья делает актуальным возврат к процессам плазмохимического разложения метана, где наряду с основным продуктом (водородом) образуется ацетилен – важнейший строительный блок будущей нефтехимии.

Достигнутый научно-технический уровень разработок в области химии ацетилена уже в ближайшей перспективе позволит переориентировать часть крупнотоннажной нефтехимии на этот вид сырья. Прежде всего, это касается мономеров с высокой добавочной стоимостью – акриловой кислоты и акрилатов, диенов, непредельных спиртов и диолов. В перспективе возможна организация производства олефинов и ароматических соединений, по мере внедрения плазмохимических технологий получения ацетилена и удорожания традиционного ископаемого сырья вследствие политических и экономических факторов. Перспективным направлением также является разработка технологий производства продуктов нового типа – азотсодержащих

гетероциклических соединений, винилфторида, норборнадиена.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором, К.И. Дементьев – заместителем главного редактора журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Беденко Станислав Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8926-0818>

Дементьев Константин Игоревич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IEA. Hydrogen [Electronic resource] <https://www.iea.org/reports/hydrogen>. (дата обращения 7.12.2021)
2. Билера И.В., Лебедев Ю.А. Плазмохимическое получение ацетилена из углеводородов: история и современное состояние (обзор) // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 2. С. 154–180. <https://doi.org/10.31857/S0028242122020010> [Bilera I.V., Lebedev Y.A. Plasma-chemical production of acetylene from hydrocarbons: history and current status (a review) // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62. № 4. P. 329–351. <https://doi.org/10.1134/S0965544122010145>].
3. Voronin V.V., Ledovskaya M.S., Bogachenkov A.S., Rodygin K.S., Ananikov V.P. Acetylene in organic synthesis: recent progress and new uses // Molecules. 2018. V. 23. № 10. P. 1–84. <https://doi.org/10.3390/molecules23102442>
4. Schobert H. Production of acetylene and acetylene-based chemicals from coal // Chem. Reviews. 2014. V. 114. № 3. P. 1743–1760. <https://doi.org/10.1021/cr400276u>
5. Stang P., Diederich F. Modern acetylene chemistry. Heppenheim: Wiley-VCH, 2008. 527 p.
6. Diederich F., Stang P.J., Tykwinski R.R. Acetylene chemistry. Chemistry, biology and material science. Heppenheim: Wiley-VCH, 2006. 528 p.

7. Passler P., Hefner W., Buckl K., Meinass H., Meiswinkel A., Wernicke H.-J., Ebersberg G., Bassler J., Behringer H., Mayer D. Acetylene // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th ed. Heppenheim: Wiley-VCH, 2011. P. 1–52.
8. Trots I.T., Zimmermann T., Schüth F. Catalytic reactions of acetylene: a feedstock for the chemical industry revisited // Chem. Reviews. 2014. V. 114. № 3. P. 1761–1782. <https://doi.org/10.1021/cr400357r>
9. Бюро НТД. Производство основных органических химических веществ // Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 18-2019. М.: Бюро НТД, 2019. 423 с.
10. Production capacity of ethylene worldwide from 2018 to 2025 [Electronic resource]. // <https://www.statista.com/statistics/1067372/global-ethylene-production-capacity/> (дата обращения 7.12.2021)
11. Market volume of benzene worldwide from 2015 to 2020, with a forecast for 2021 to 2026 [Electronic resource] <https://www.statista.com/statistics/1245172/benzene-market-volume-worldwide/> (дата обращения 7.12.2021)
12. Production capacity of vinyl chloride monomer worldwide in 2018 and 2023 [Electronic resource] <https://www.statista.com/statistics/1063677/global-vinyl-chloride-monomer-production-capacity/> (дата обращения 7.12.2021)
13. Production capacity of acetic acid worldwide in 2018 and 2023 [Electronic resource] <https://www.statista.com/statistics/1063215/acetic-acid-production-capacity-globally/> (дата обращения 7.12.2021)
14. Production capacity of butadiene worldwide in 2018 and 2025 [Electronic resource] <https://www.statista.com/statistics/1067436/global-butadiene-production-capacity/> (дата обращения 7.12.2021) //
15. Market volume of acrylic acid worldwide from 2015 to 2020, with a forecast for 2021 to 2026 [Electronic resource] <https://www.statista.com/statistics/1245262/acrylic-acid-market-volume-worldwide/> (дата обращения 7.12.2021) //
16. Global acrylonitrile industry [Electronic resource] <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/08/22/2082254/0/en/Global-Acrylonitrile-Industry.html> (дата обращения 7.12.2021)
17. Vinyl acetate. Chemical economics handbook [Electronic resource] (дата обращения 7.12.2021) //: <https://ihsmarkit.com/products/vinyl-acetate-chemical-economics-handbook.html>.
18. Isoprene market - growth, trends, COVID-19 impact, and forecasts (2021–2026) [Electronic resource] <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/isoprene-market> (дата обращения 7.12.2021)
19. World Butanediol (BDO) Production volume to go beyond 2.49 Mln Tonnes in 2017 [Electronic resource] <https://mcgroup.co.uk/news/20140516/butanediol-bdo-production-volume-249-mln-tonnes.html> (дата обращения 7.12.2021)
20. Market volume of acetaldehyde worldwide from 2015 to 2020, with a forecast for 2021 to 2026 [Electronic resource] <https://www.statista.com/statistics/1245235/acetaldehyde-market-volume-worldwide/> (дата обращения 7.12.2021)
21. Stewart C.A. Chloroprene // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 5th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2014. P. 1–9. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0308121519200523.a01.pub2>
22. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. 696 с.
23. Ohara T., Sato T., Shimizu N., Prescher G., Schwind H., Weiberg O., Marten K., Greim H., Shaffer T.D., Nandi P. Acrylic acid and derivatives // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2020. P. 1–21. [https://doi.org/10.1002/14356007.a01\\_161.pub4](https://doi.org/10.1002/14356007.a01_161.pub4)
24. Lin T.J., Meng X., Shi L. Activity and sediments study for the hydrocarboxylation of acetylene with carbon monoxide to acrylic acid on Ni–Cu homogeneous catalyst // Ind. and Engin. Chemistry Research. 2013. V. 52. № 39. P. 14125–14132. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.043>
25. Tang C., Zeng Y., Cao P., Yang X., Wang G. The nickel and copper-catalyzed hydroformylation of acetylene with carbon monoxide to acrylic acid // Catalysis Letters. 2009. V. 129. № 1–2. P. 189–193. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9789-6>
26. Yang X., Wang X., Wang G., Yao J., Zeng Y. A kind of method of Carbonylation of Acetylene acrylic acid synthesizing ester of low-carbon alcohol // Patent CN106831425. China. 2015. 6 p.
27. Cui L., Yang X., Zeng Y., Chen Y., Wang G. A unique nickel-base nitrogen-oxygen bidentate ligand catalyst for carbonylation of acetylene to acrylic acid // Molecular Catalysis. 2019. V. 468. 2019. P. 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.02.015>
28. Lin T.J., Meng X., Shi L. Ni-exchanged Y-zeolite: an efficient heterogeneous catalyst for acetylene hydrocarboxylation // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 485. P. 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.036>
29. Lin T.J., Meng X., Shi L. Catalytic hydrocarboxylation of acetylene to acrylic acid using Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and cupric bromide as combined catalysts // J. Molec. Catalysis A: Chemical. 2015. V. 396. P. 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.09.027>

30. Lin T.J., Xie H., Meng X., Shi L. Characterization and catalytic application of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO composite oxides in the Reppe carbonylation to acrylic acid // *Catal. Communications*. 2015. V. 68. P. 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.04.032>
31. Xie H., Lin T., Shi L., Meng X. Acetylene carbonylation over Ni-containing catalysts: Role of surface structure and active site distribution // *RSC Advances*. 2016. V. 6. № 99. P. 97285–97292. <https://doi.org/10.1039/c6ra17567h>
32. Li Y., Yan L., Zhang Q., Yan B. Cheng Y. A recyclable heterogeneous-homogeneous-heterogeneous NiO/AlOOH catalysis system for hydrocarboxylation of acetylene to acrylic acid // *RSC Advances*. 2020. V. 10. № 3. P. 1634–1638. <https://doi.org/10.1039/c9ra09737f>
33. Choi H.S., Park J.H., Bae J.W., Lee J.H., Chang T.S. Nickel oxide-silica core-shell catalyst for acetylene hydroxycarbonylation // *Catal. Communications*. 2019. V. 123. 2018. P. 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.02.009>
34. Hu G., Guo D., Shang H., Sun Y., Zeng J., Li J., Zhu M. Expanded two-dimensional layered vermiculite supported nickel oxide nanoparticles provides high activity for acetylene carbonylation to synthesize acrylic acid // *Catalysis Letters*. 2020. V. 150. № 3. P. 674–682. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02985-3>
35. Hu G., Guo D., Shang H., Sun Y., Zeng J., Li J. Microwave-assisted rapid preparation of vermiculite-loaded nano-nickel oxide as a highly efficient catalyst for acetylene carbonylation to synthesize acrylic acid // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. № 10. P. 2940–2948. <https://doi.org/10.1002/slct.201904667>
36. Tang C.M., Zeng Y., Yang X.G., Lei Y.C., Wang G.Y. The palladium catalyzed hydrocarboxylation of acetylene with carbon monoxide to acrylic acid under mild conditions // *J. Molec. Catalysis A: Chemical*. 2009. Vol. 314. № 1–2. P. 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.08.008>
37. Tang C.M., Li X.L., Wang G.Y. A highly efficient catalyst for direct synthesis of methyl acrylate via methoxycarbonylation of acetylene // *Korean J. Chemical Engineering*. 2012. V. 29. № 12. P. 1700–1707. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0073-5>
38. Chen X., Zhu H., Wang T., Li C., Yan L., Jiang M., Liu J., Sun X., Jiang Z., Ding Y. The 2V-P,N polymer supported palladium catalyst for methoxycarbonylation of acetylene // *J. Molec. Catalysis A: Chemical*. 2016. V. 414. P. 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.12.025>
39. Xie H., Yi D., Shi L., Meng X. High performance of CuY zeolite for catalyzing acetylene carbonylation and the effect of copper valence states on catalyst // *Chemical Engineering J.* 2017. V. 313. P. 663–670. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.043>
40. Liu N., Xie H., Cao H., Shi L., Meng X. Multi-technique characterization of recycled acetylene carbonylation catalyst CuY: deactivation and coke analysis // *Fuel*. 2019. V. 242. P. 617–623. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.092>
41. Hou J., Xie J.-H., Zhou Q.-L. Palladium-Catalyzed Hydrocarboxylation of Alkynes with Formic Acid // *Angewandte Chemie*. 2015. V. 127. № 21. P. 6400–6403. <https://doi.org/10.1002/ange.201501054>
42. Hou J., Yuan M.L., Xie J.H., Zhou Q.L. Nickel-catalyzed hydrocarboxylation of alkynes with formic acid // *Green Chemistry*. 2016. V. 18. № 10. P. 2981–2984. <https://doi.org/10.1039/c6gc00549g>
43. Weissmehl K., Arpe H.-J. *Industrial Organic Chemistry*. 3rd ed. New York: VCH Publishers, 1997. 481 p.
44. Eckert M., Fleischmann G., Jira R., Bolt H.M., Golka K. Acetaldehyde // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th ed. Heppenheim: Wiley-VCH, 2006. P. 1–18. [https://doi.org/10.1002/14356007.a01\\_031.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a01_031.pub2)
45. Yee K.K., Wong Y.L., Zha M., Adhikari R.Y., Tuominen M.T., He J., Xu Z. Room-temperature acetylene hydration by a Hg(II)-laced metal-organic framework // *Chemical Communications*. 2015. V. 51. № 54. P. 10941–10944. <https://doi.org/10.1039/c5cc03943f>
46. Onyestyák G., Kalló D. Interactions of reactants in hydration of acetylene on Cd-zeolite catalysts // *J. Molec. Catalysis A: Chemical*. 1996. V. 106. № 1–2. P. 103–108. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00265-0](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00265-0)
47. Kalló D., Onyestyák G. Adsorption of acetylene and water on zeolites resulting in hydration to acetaldehyde // *Zeolites*. 1996. Vol. 17. № 5–6. P. 489–494. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(96\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(96)00074-7)
48. Kalló D., Onyestyák G. Acetylene-hydration kinetics on cadmium-exchanged clinoptilolite catalyst, Preliminary communication // *Helvetica Chimica Acta*. 2001. V. 84. P. 1157–1162. [https://doi.org/10.1002/1522-2675\(20010516\)84:5<1157::AID-HLCA1157>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1522-2675(20010516)84:5<1157::AID-HLCA1157>3.0.CO;2-7)
49. Onyestyák G., Kalló D. Hydration of acetylene on Zn- and Cd-zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. V. 61. № 1–3. P. 199–204. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00368-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00368-8)
50. Onyestyák G., Pál-Borbély G., Kalló D. Acetylene hydration on different Cd-zeolites // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004. V. 154. № C. P. 2831–2838. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(04\)80561-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(04)80561-5)
51. Wang Q., Zhu M., Zhang H., Xu C., Dai B., Zhang J. Enhanced catalytic performance of Zr-modified ZSM-5-supported Zn for the hydration of acetylene to acetaldehyde // *Catalysis Communications*. 2019. V. 120. P. 33–37. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.07.002>

52. Wang Q., Zhu M., Xu C., Zhang H., Wang X., Dai B., Zhang J. Zn-Cu bimetallic catalysts supported on pure silica MCM-41 for acetylene hydration reaction // *New J. of Chemistry*. 2018. V. 42. № 8. P. 6507–6514. <https://doi.org/10.1039/c8nj00707a>
53. Wang Q., Zhu M., Zhang H., Xu C., Dai B., Zhang J. Highly active amino-modified MCM-41-supported zinc catalyst for acetylene hydration to acetaldehyde // *Chemistry Select*. 2018. V. 3, № 33. P. 9603–9609. <https://doi.org/10.1002/slct.201801706>
54. Wang Q., Zhu M., Dai B., Zhang J. A novel and effective Zn/PEI-MCM catalyst for the acetylene hydration to acetaldehyde // *Chinese Chemical Letters*. 2019. V. 30. № 6. P. 1244–1248. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.03.049>
55. Wang Q., Zhu M., Dai B., Zhang J. Zn supported on titania-doped mesoporous silicate MCM-41 as efficient catalysts for acetylene hydration // *Catalysis Science and Technology*. 2019. V. 9. № 4. P. 981–991. <https://doi.org/10.1039/c8cy02246a>
56. Wang Q., Zhang S., Yu Y., Dai B. High-performance of plasma-enhanced Zn/MCM-41 catalyst for acetylene hydration // *Catalysis Communications*. 2020. V. 147. P. 106122. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106122>
57. Yang L., Chen H., Su R., Xu C., Dai B. Cu(I)-catalyzed acetylene hydration using S-containing organic compounds as ligands // *Catalysis Letters*. 2018. V. 148. № 11. P. 3370–3377. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2534-x>
58. Yang L., Xiao F., Zhang Q., Xu C., Dai B. Non-mercury catalytic acetylene hydration over bimetallic Cu–Zn catalysts for acetaldehyde production in gas-liquid system // *Chemistry Select*. 2019. V. 4. № 24. P. 7096–7101. <https://doi.org/10.1002/slct.201900954>
59. Rodygin K.S., Lotsman K.A., Ananikov V.P. Calcium carbide looping system for acetaldehyde manufacturing from virtually any carbon source // *ChemSusChem*. 2020. V. 13, № 14. P. 3679–3685. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000760>
60. Folkins H.O. Benzene // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. P. 1–32. [https://doi.org/10.1002/14356007.a03\\_475](https://doi.org/10.1002/14356007.a03_475)
61. Wörz A.S., Judai K., Abbet S., Antonietti J.M., Heiz U., Del Vitto A., Giordano L., Pacchioni G. Chemistry on single atoms: key factors for the acetylene trimerization on MgO-supported Rh, Pd, and Ag atoms // *Chemical Physics Letters*. 2004. V. 399. № 1–3. P. 266–270. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.10.027>
62. Judai K., Wörz A.S., Abbet S., Antonietti J.M., Heiz U., Del Vitto A., Giordano L., Pacchioni G. Acetylene trimerization on Ag, Pd and Rh atoms deposited on MgO thin films // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2005. V. 7. № 5. P. 955–962. <https://doi.org/10.1039/b414399j>
63. Sorek E., Arbiv G., Asscher M. Medium-pressure reactivity of acetylene on Pd–Cu alloy nanoparticles supported on thin silica films // *Langmuir*. 2020. V. 36. № 28. P. 8066–8074. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00592>
64. Tian M., Liu B.S., Hammonds M., Wang N., Sarre P.J., Cheung A.S.C. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from acetylene over nanosized olivine-type silicates // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012. V. 14. № 18. P. 6603–6610. <https://doi.org/10.1039/c2cp23309f>
65. Zhao T.Q., Li Q., Liu B.S., Gover R.K.E., Sarre P.J., Cheung A.S.C. Laboratory astrochemistry: Catalytic conversion of acetylene to polycyclic aromatic hydrocarbons over SiC grains // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. V. 18. № 5. P. 3489–3496. <https://doi.org/10.1039/c5cp06425b>
66. Tian M., Liu B.S., Hammonds M., Wang N., Sarre P.J., Cheung A.S.C. Catalytic conversion of acetylene to polycyclic aromatic hydrocarbons over particles of pyroxene and alumina // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2013. V. 371. 20110590. <https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0590>
67. Lee W., Lee T., Jang H.G., Cho S.J., Choi J., Ha K.S. Effects of hierarchical zeolites on aromatization of acetylene // *Catalysis Today*. 2018. V. 303. P. 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.014>
68. Lee T., Bae Y., Jeon J., Kim J., Choi J., Ha K.S. Effects of nanosheet catalysts on synthesis of aromatics and light hydrocarbons from acetylene // *Catalysis Today*. 2020. V. 352. 2019. P. 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.004>
69. Ko S.H., Lee T., Park H., Ahn D.S., Kim K., Kwon Y., Cho S.J., Ryoo R. Nanocage-confined synthesis of fluorescent polycyclic aromatic hydrocarbons in zeolite: research-article // *J. Amer. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 23. P. 7101–7107. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b00900>
70. Boudjahem A.G., Monteverdi S., Mercy M., Bettahar M.M. Acetylene cyclotrimerization over Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts in hydrogen atmosphere // *Applied Catalysis A: General*. 2003. V. 250. № 1. P. 49–64. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00221-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00221-7)
71. Rosenthal U. Influence of impurities on the productivity in homogeneous catalytic reactions: trimerization of 1,4-dimethoxy-but-2-yne and tetramerization of propargyl alcohol // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2021. V. 647. № 12. P. 1246–1249. <https://doi.org/10.1002/zaac.202100108>
72. Jones G.O., Krebs Z.J. The trimerization of acetylenes involves a cascade of biradical and pericyclic processes //

- Organic and Biomolecular Chemistry. 2017. V. 15. № 39. P. 8326–8333. <https://doi.org/10.1039/c7ob01885a>
73. Gordeev E.G., Pentsak E.O., Ananikov V.P. Carbocatalytic acetylene cyclotrimerization: a key role of unpaired electron delocalization // *J. Amer. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 8. P. 3784–3796. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10887>
74. Dahlmann M., Grub J. Löser E. Butadiene // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. P. 1–24. [https://doi.org/10.1002/14356007.a04\\_431.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a04_431.pub2)
75. Nishiwaki K.-I., Kobayashi M., Takeuchi T., Matuoto K., Osakada K. Nieuwland catalysts: Investigation of structure in the solid state and in solution and performance in the dimerization of acetylene // *J. Molec. Catalysis A: Chemical*. 2001. V. 175. № 1–2. P. 73–81. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00232-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00232-1)
76. Tachiyama T., Yoshida M., Aoyagi T., Fukuzumi S. Mechanistic study on dimerization of acetylene with a Nieuwland catalyst // *Applied Organometallic Chemistry*. 2008. V. 22. № 4. P. 205–210. <https://doi.org/10.1002/aoc.1365>
77. Tachiyama T., Yoshida M., Aoyagi T., Fukuzumi S. Deuterium kinetic isotope effects and H/D exchange in dimerization of acetylene with a Nieuwland catalyst in aqueous media // *J. Physic. Organic Chemistry*. 2008. V. 21. № 6. P. 510–515. <https://doi.org/10.1002/poc.1373>
78. Liu J., Zuo Y., Han M., Wang Z., Wang D. Stability improvement of the Nieuwland catalyst in the dimerization of acetylene to monovinylacetylene // *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012. V. 21. № 5. P. 495–500. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60396-4](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60396-4)
79. You Y., Luo J., Xie J., Dai B. Effect of iminodiacetic acid-modified nieuwland catalyst on the acetylene dimerization reaction // *Catalysts*. 2017. V. 7. № 12. P. 394. <https://doi.org/10.3390/catal7120394>
80. You Y., Luo J., Xie J., Zhang J., Dai B. Effects of coordination ability of nitrogen-containing carboxylic acid ligands on Nieuwland catalyst // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 8. P. 337. <https://doi.org/10.3390/catal8080337>
81. Zhang Q., Li C., Luo J., Xie J., Zhang J., Dai B. A novel risedronic acid-modified Nieuwland catalyst for acetylene dimerization // *Catalysis Communications*. 2020. V. 136. P. 105922. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105922>
82. Zhang Q., Li C., Luo J., Xie J., Zhang J., Dai B. Hydrazinylbenzenesulfonic acid-modified Nieuwland catalyst for acetylene dimerization reaction // *Catalysis Letters*. 2020. V. 150. № 6. P. 1766–1773. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-03088-9>
83. Liu J., Han M., Wang Z. Effect of solvent on catalytic performance of anhydrous catalyst in acetylene dimerization to monovinylacetylene // *J. Energy Chemistry*. 2013. V. 22. № 4. P. 599–604. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60078-9](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60078-9)
84. Liu J., Zuo Y., Han M., Wang Z. Improvement of anhydrous catalyst stability in acetylene dimerization by regulating acidity // *J. Chem. Technology and Biotechnology*. 2013. V. 88. № 3. P. 408–414. <https://doi.org/10.1002/jctb.3860>
85. Liu H., Xie J., Liu P., Dai B. Effect of Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> ratio on the catalytic behavior of anhydrous nieuwland catalyst during dimerization of acetylene // *Catalysts*. 2016. V. 6. № 8. P. 120. <https://doi.org/10.3390/catal6080120>
86. Li C., Luo J., Zhang Q., Xie J., Zhang J., Dai B. Gas-solid acetylene dimerization over copper-based catalysts // *New J. of Chemistry*. 2019. V. 43. № 34. P. 13608–13615. <https://doi.org/10.1039/c9nj02182e>
87. Li C., Luo J., Zhang Q., Xie J., Zhang J., Dai B. Cu(II) Cu(I)/AC catalysts for gas-solid acetylene dimerization // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2020. V. 59. № 1. P. 110–117. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05881>
88. Li C., Xie J., Zhang J., Dai B. Nitrogen-modified activated carbon supported Cu(II)Cu(I)/NAC catalysts for gas–solid acetylene dimerization // *Catalysis Letters*. 2021. V. 151. № 10. P. 2990–2995. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03548-1>
89. Ryu J.Y. Method for selective hydrogenation of alkynes // Patent JP № 4869598. 2002. 11 p.
90. Lamberov A.A., Il'yasov, I.R., Egorova S.R., Nazarov M.V., Shatilov V.M. The choice of an optimal composition and preparation method of non-promoted Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and promoted Pd–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective hydrogenation of vinylacetylene // *Catalysis in Industry*. 2009. V. 1. № 3. P. 229–236. <https://doi.org/10.1134/s2070050409030118>
91. Il'yasov I.R., Nazarov M.V., Laskin A.I., Lamberov A.A., Bikmurzin A.S., Shatilov V.M., Nazmieva I.F. The influence of the structural and electronic characteristics of palladium on the activity and selectivity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the hydrogenation of acetylene hydrocarbons // *Catalysis in Industry*. 2011. V. 3. № 1. P. 96–101. <https://doi.org/10.1134/S2070050411010181>
92. Bridier B., Karhánek D., Pérez-Ramírez J., López N. Molecular understanding of enyne hydrogenation over palladium and copper catalysts // *ChemCatChem*. 2012. V. 4. № 9. P. 1420–1427. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200021>
93. Insorn P., Kitiyanan B. Selective hydrogenation of mixed C<sub>4</sub> containing high vinyl acetylene by Mn–Pd, Ni–Pd and Ag–Pd on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Catalysis Today*. 2015. V. 256. № 2. P. 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.042>

94. *Insorn P., Kitiyanan B.* Selective hydrogenation of concentrated vinyl acetylene mixed C4 by modified Pd catalysts: Effect of Cu // *Catalysts*. 2016. V. 6. № 12. P. 199–210. <https://doi.org/10.3390/catal6120199>
95. *Zhen B., Chen W., Jia Z., Han M., Wu Q.* Continuous hydrogenation of monovinylacetylene for 1,3-butadiene production catalyzed by ionic liquid stabilized Pd nanoparticles // *Catalysis Letters*. 2014. V. 144. № 12. P. 2216–2220. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1385-3>
96. *Mascavage L.M., Zhang-Plasket F., Sonnet P.E., Dalton D.R.* Gas phase surface-catalyzed HCl addition to vinylacetylene: motion along a catalytic surface. Experiment and theory // *Tetrahedron*. 2008. V. 64. № 40. P. 9357–9367. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.07.081>
97. *Gräffe H., Körnig W., Weitz H.-M., Reiß W., Steffan G., Diehl H., Bosche H., Schneider K., Kieczka H., Pinkos R.* Butanediols, Butenediol, and Butynediol // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2019. P. 1–12. <https://doi.org/10.1002/14356007.a04>
98. *Pinkos R., Lorenz R.E., Beste Y.A.* Verfahren zur herstellung von sehr reinem 1,4-butandiol // Patent EP № 2118044. 2007. 8 p.
99. *Pinkos R., Lorenz R.E., Beste Y.A.* Verfahren zur herstellung von 1,4-butandiol // Patent WO № 2008098620. 2008. 29 p.
100. *Pinkos R., Lorenz R.E., Beste Y.A.* Process for preparing 1,4-butanediol // Patent US7759531. 2010. 10 p.
101. *Madon R., Nagel P., Hedrick S., Thakur D.* Ethynylation catalyst and method of making same // Patent US № 9308522. 2006. 7 p.
102. *Li H., Ban L., Wang Z., Meng P., Zhang Y., Wu R., Zhao Y.* Regulation of Cu species in CuO/SiO<sub>2</sub> and its structural evolution in ethynylation reaction // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 6. I. 842. <https://doi.org/10.3390/nano9060842>
103. *Yang G., Xu Y., Su X., Xie Y., Yang C., Dong Z., Wang J.* MCM-41 supported CuO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as potential catalyst for 1,4-butyne-1,3-diol synthesis // *Ceramics International*. 2014. V. 40. № 3. P. 3969–3973. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.044>
104. *Yang G., Yu Y., Tahir M.U., Ahmad S., Su X., Xie Y., Wang J.* Promotion effect of Bi species in Cu/Bi/MCM-41 catalysts for 1,4-butyne-1,3-diol synthesis by ethynylation of formaldehyde // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2019. V. 127. № 1. P. 425–436. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01561-5>
105. *Wang Z., Niu Z., Hao Q., Ban L., Li H., Zhao Y., Jiang Z.* Enhancing the ethynylation performance of CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts by tuning Cu-Bi interactions and phase structures // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 1. I. 15. <https://doi.org/10.3390/catal9010035>
106. *Gao J., Yang G., Li H., Dong M., Wang Z., Li Z.* High-performance chlorine-doped Cu<sub>2</sub>O catalysts for the ethynylation of formaldehyde // *Processes*. 2019. V. 7. № 2. I. 198. <https://doi.org/10.3390/pr7040198>
107. *Liu S., Peng W., Zhang J., Tong Y., Yuan J., Qi X., Yan X., Sun D., Dai B.* Mesoporous CuO/MgO synthesized by a homogeneous-hydrothermal method and its catalytic performance for the ethynylation reaction of formaldehyde // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. 2018. V. 40. № 19. P. 2327–2333. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1487484>
108. *Wang Z., Ban L., Meng P., Li H., Zhao Y.* Ethynylation of formaldehyde over binary Cu-based catalysts: Study on synergistic effect between Cu<sup>+</sup> species and acid/base sites // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 7. I. 1038. <https://doi.org/10.3390/nano9071038>
109. *Wang Z., Ban L., Meng P., Li H., Zhao Y.* Ethynylation of formaldehyde over CuO/SiO<sub>2</sub> catalysts modified by Mg species: Effects of the existential states of Mg species // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 8. P. 11–13. 1137. <https://doi.org/10.3390/nano9081137>
110. *Li H., Ban L., Niu Z., Huang X., Meng P., Han X., Zhang Y., Zhang H., Zhao Y.* Application of Cu<sub>x</sub>O-Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub> nanocatalysts in ethynylation of formaldehyde // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 9. I. 1301. <https://doi.org/10.3390/nano9091301>
111. *Lukas J., Risto E., Timo W.* Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol aus Acetylen und Kohlenstoffdioxid // Patent DE № 102017214043. 2016. 7 p.
112. *Kuriyama W., Matsumoto T., Ogata O., Ino Y., Aoki K., Tanaka S., Kobayashi T., Sayo N., Saito T.* Catalytic Hydrogenation of Esters. Development of an Efficient catalyst and processes for synthesising (R)-1,2-Propanediol and 2-(1-Methoxy)ethanol // *Organic Process Research & Development*. 2012. V. 16. № 1. P. 166–171. <https://doi.org/10.1021/op200234j>
113. *Telkar M.M., Rode C.V., Jaganathan R., Rane V.H., Chaudhari R.V.* Platinum catalyzed hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2002. V. 187. № 1. P. 81–93. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00457-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00457-5)

114. Rode C.V. Catalytic hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol: Activity, selectivity and kinetics studies // J. of the Japan Petroleum Institute. 2008. V. 51. № 3. P. 119–133. <https://doi.org/10.1627/jpi.51.119>
115. Tanielyan S.K., More S.R., Augustine R.L., Schmidt S.R. Continuous liquid-phase hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol to high-purity 1,4-butanediol over particulate Raney nickel catalyst in a fixed bed reactor // Organic Process Research & Development. 2017. V. 21. № 3. P. 327–335. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00375>
116. Bienewald F., Leibold E., Tužina P., Roscher G. Vinyl Esters // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH. 2019. P. 1–16. [https://doi.org/10.1002/14356007.a27\\_419.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a27_419.pub2)
117. Hou C.Y., Feng L.R., Qiu F.L. Highly active catalyst for vinyl acetate synthesis by modified activated carbon // Chinese Chemical Letters. 2009. Vol. 20. № 7. P. 865–868. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2009.01.027>
118. Yan F.W., Guo C.Y., Yan F., Li F.B., Qian Q.L., Yuan G.Q. Vinyl acetate formation in the reaction of acetylene with acetic acid catalyzed by zinc acetate supported on porous carbon spheres // Russian J. of Physical Chemistry A. 2010. V. 84. № 5. P. 796–801. <https://doi.org/10.1134/S0036024410050158>
119. Wu X., He P., Wang X., Dai B. Zinc acetate supported on N-doped activated carbon as catalysts for acetylene acetoxylation // Chemical Engineering J. 2017. V. 309. P. 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.090>
120. He P., Wu X., Huang L., Zhu M., Wang X., Dai B. Acetoxylation of acetylene to vinyl acetate monomer over bimetallic Zn–Ni/AC catalysts // Catalysis Communications. 2018. V. 112. P. 5–9. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.02.022>
121. He P., Huang L., Wu X., Xu Z., Zhu M., Wang X., Dai B. A novel high-activity Zn-Co catalyst for acetylene acetoxylation // Catalysts. 2018. V. 8. № 6. I. 239. <https://doi.org/10.3390/catal8060239>
122. Hu L., Xu Z., He P., Wang X., Tian Z., Yuan H., Yu F., Dai B. Zinc and nitrogen-doped carbon *in-situ* wrapped ZnO nanoparticles as a high-activity catalyst for acetylene acetoxylation // Catalysis Letters. 2020. V. 150. № 4. P. 1155–1162. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02971-9>
123. Dreher E.-L., Beutel K.K., Myers J.D., Lübke T., Krieger S., Pottenger L.H. Chloroethanes and Chloroethylenes // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH. 2014. P. 1–81. [https://doi.org/10.1002/14356007.o06\\_o01.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.o06_o01.pub2)
124. Flid M.R. Vinyl chloride technology: Present and future // Catalysis in Industry. 2009. V. 1. № 4. P. 285–293. <https://doi.org/10.1134/s2070050409040047>
125. Zhang J., Liu N., Li W., Dai B. Progress on cleaner production of vinyl chloride monomers over non-mercury catalysts // Frontiers of Chemical Science and Engineering. 2011. V. 5. № 4. P. 514–520. <https://doi.org/10.1007/s11705-011-1114-z>
126. Conte M., Carley A.F., Attard G., Herzing A.A., Kiely C.J., Hutchings G.J. Hydrochlorination of acetylene using supported bimetallic Au-based catalysts // J. of Catalysis. 2008. V. 257. № 1. P. 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.024>
127. Conte M., Davies C.J., Morgan D.J., Davies T.E., Elias D.J., Carley A.F., Johnston P., Hutchings G.J. Aqua regia activated Au/C catalysts for the hydrochlorination of acetylene // J. of Catalysis. 2013. V. 297. P. 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.002>
128. Wang S., Shen B., Song Q. Kinetics of acetylene hydrochlorination over bimetallic Au-Cu/C catalyst // Catalysis Letters. 2010. V. 134. № 1–2. P. 102–109. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0216-4>
129. Zhang H., Dai B., Wang X., Xu L., Zhu M. Hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer over bimetallic Au-La/SAC catalysts // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2012. V. 18. № 1. P. 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.075>
130. Zhang H., Dai B., Wang X., Li W., Han Y., Gu J., Zhang J. Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over bimetallic Au-Co(III)/SAC catalysts for vinyl chloride monomer production // Green Chemistry. 2013. V. 15. № 3. P. 829–836. <https://doi.org/10.1039/c3gc36840h>
131. Kaiser S.K., Fako E., Manocchi G., Krumeich F., Hauert R., Clark A.H., Safonova O.V., López N., Pérez-Ramírez J. Nanostructuring unlocks high performance of platinum single-atom catalysts for stable vinyl chloride production // Nature Catalysis. 2020. V. 3. № 4. P. 376–385. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-0431-3>
132. Wang B., Lai H., Yue Y., Sheng G., Deng Y., He H., Guo L., Zhao J., Li X. Zeolite supported ionic liquid catalysts for the hydrochlorination of acetylene // Catalysts. 2018. V. 8. № 9. I. 359. <https://doi.org/10.3390/catal8090351>
133. Yu Z. Catalyst system for preparing chloroethylene by acetylene hydrochlorination, preparation method and

- application thereof // Patent WO2011050614. WO. 2011. P. 29.
134. Zhang H, Zhang J, Li X, Man B, Zhang C, Dai B. It is a kind of for catalyzed by ruthenium complexes agent of acetylene hydrochlorination and its preparation method and application // Patent CN № 108262072. 2017. 9 p.
135. Li X, Zhao J, Zhang Q, Feng F, Yang Q, Deng Y, Lai H, Yu Y. Ruthenium complex catalyst for acetylene hydrochlorination // Patent CN № 107803222. 2017. 11 p.
136. Cai M, Zhang H, Man B, Li J, Li L, Li Y, Xie D, Deng R, Zhang J. Synthesis of a vinyl chloride monomer via acetylene hydrochlorination with a ruthenium-based N-heterocyclic carbene complex catalyst // Catalysis Science and Technology. 2020. V. 10. № 11. P. 3552–3560. <https://doi.org/10.1039/d0cy00512f>
137. Wang B, Yue Y, Jin C, Lu J, Wang S, Yu L, Guo L, Li R, Hu Z.T., Pan Z, Zhao J, Li X. Hydrochlorination of acetylene on single-atom Pd/N-doped carbon catalysts: Importance of pyridinic-N synergism // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 272. I. 118944. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118944>
138. Wang L, Wang F, Wang J, Tang X, Zhao Y, Yang D, Jia F, Hao T. Hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride over Pd supported on zeolite Y // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2013. V. 110. № 1. P. 187–194. <https://doi.org/10.1007/s11144-013-0580-3>
139. Wang L, Wang F, Wang J. Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over a  $\text{NH}_4\text{F}$ -urea-modified Pd/HY catalyst for vinyl chloride monomer production // New J. of Chemistry. 2016. V. 40. № 4. P. 3019–3023. <https://doi.org/10.1039/c5nj03338a>
140. Zhou K, Jia J, Li X, Pang X, Li C, Zhou J, Luo G, Wei F. Continuous vinyl chloride monomer production by acetylene hydrochlorination on Hg-free bismuth catalyst: From lab-scale catalyst characterization, catalytic evaluation to a pilot-scale trial by circulating regeneration in coupled fluidized beds // Fuel Processing Technology. 2013. V. 108. P. 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.03.018>
141. Sheng W, Liu B, Zheng L. Ru-Co-Cu catalyst used for synthesizing vinyl chloride by hydrochlorinating acetylene // Patent CN № 103623837. 2016. 7 p.
142. Zhai Y, Zhao J, Di X, Di S, Wang B, Yue Y, Sheng G, Lai H, Guo L, Wang H, Li X. Carbon-supported perovskite-like  $\text{CsCuCl}_3$  nanoparticles: A highly active and cost-effective heterogeneous catalyst for the hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride // Catalysis Science and Technology. 2018. V. 8. № 11. P. 2901–2908. <https://doi.org/10.1039/c8cy00291f>
143. Han Y, Wang Y, Wang Y, Hu Y, Nian Y, Li W, Zhang J. Pyrrolidone ligand improved Cu-based catalysts with high performance for acetylene hydrochlorination // Applied Organometallic Chemistry. 2021. V. 35. № 1. I. 6066. <https://doi.org/10.1002/aoc.6066>
144. Lian L, Wang L, Yan H, Ali S, Wang J, Zhao L, Yang C, Wu R, Ma L. Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over Bi/CNTs catalysts for vinyl chloride monomer production // J. of Materials Research and Technology. 2020. V. 9. № 6. P. 14961–14968. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.0721>
145. Li X, Pan X, Bao X. Nitrogen doped carbon catalyzing acetylene conversion to vinyl chloride // J. of Energy Chemistry. 2014. V. 23. № 2. P. 131–135. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60126-1](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60126-1)
146. Chao S, Zou F, Wan F, Dong X, Wang Y, Wang Y, Guan Q, Wang G, Li W. Nitrogen-doped carbon derived from ZIF-8 as a high-performance metal-free catalyst for acetylene hydrochlorination // Scientific Reports. 2017. V. 7. I. 39789. <https://doi.org/10.1038/srep39789>
147. Li X, Li P, Pan X, Ma H, Bao X. Deactivation mechanism and regeneration of carbon nanocomposite catalyst for acetylene hydrochlorination // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 210. P. 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.046>
148. Qiao X, Zhao C, Zhou Z, Guan Q, Li W. Constructing pyridinic N-rich aromatic ladder structure catalysts from industrially available polyacrylonitrile resin for acetylene hydrochlorination // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2019. V. 7. № 21. P. 17979–17989. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04767>
149. Wang L. Mercuric chloride low-mercury catalyst and preparation method thereof // Patent CN № 101596459. 2009. 8 p.
150. Jiang W, Zhou Y, Yang Q, Luo Q, Li J. Low-mercury catalyst for acetylene hydrochlorination // Patent CN № 102380407. 2011. 7 p.
151. Zhang J, Zhang H, Zhang H, Li W, Dong Y. Hg–La catalyst for acetylene hydrochlorination, and preparation method and application thereof // Patent CN № 104785238. 2014. 6 p.

152. *Mitchenko S.A., Khomutov E.V., Shubin A.A., Shul'ga Y.M.* Catalytic hydrochlorination of acetylene by gaseous HCl on the surface of mechanically pre-activated  $K_2PtCl_6$  salt // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004. V. 212. № 1–2. P. 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.021>
153. *Mitchenko R.S., Shubin A.A., Vdovichenko A.N.* Kinetics of the catalytic hydrochlorination of acetylene on the surface of mechanically preactivated  $K_2PtCl_4$  // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2006. V. 42, № 3. P. 186–189. <https://doi.org/10.1007/s11237-006-0036-1>
154. *Mitchenko S.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko R.S., Korduban A.N.* Acetylene catalytic hydrochlorination over powder catalyst prepared by pre-milling of  $K_2PtCl_4$  salt // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. V. 275. № 1–2. P. 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.036>
155. *Mitchenko S.A., Khomutov E.V., Vdovichenko A.N., Zhikharev I.V., Popov A.F., Beletskaya I.P.* Methyl iodide reactions on the surface of mechanically pre-activated platinum(II) salt in the heterogeneous system:  $K_2PtCl_4$  powder-MeI vapor // *Inorganica Chimica Acta*. 2001. V. 320. № 1–2. P. 38–46. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00480-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00480-7)
156. *Mitchenko S.A., Ananikov V.P., Beletskaya I.P., Ustynyuk Y.A.* A novel stereoselective and catalytic C–C coupling reaction: Acetylene dimerization accompanied by addition of iodine to yield (*E,E*)-1,4-diiodobuta-1,3-diene in the  $Pt^{IV}$ -I-I<sub>2</sub>-MeOH system // *Mendeleev Communications*. 1997. V. 7. № 4. P. 130–131. <https://doi.org/10.1070/MC1997v007n04ABEH000715>
157. *Conte M., Carley A.F., Heirene C., Willock D.J., Johnston P., Herzog A.A., Kiely C.J., Hutchings G.J.* Hydrochlorination of acetylene using a supported gold catalyst: A study of the reaction mechanism // *J. of Catalysis*. 2007. V. 250. № 2. P. 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.06.018>
158. *Conte M., Davies C.J., Morgan D.J., Davies T.E., Carley A.F., Johnston P., Hutchings G.J.* Modifications of the metal and support during the deactivation and regeneration of Au/C catalysts for the hydrochlorination of acetylene // *Catalysis Science and Technology*. 2013. V. 3. № 1. P. 128–134. <https://doi.org/10.1039/c2cy20478a>
159. *Liu X., Conte M., Elias D., Lu L., Morgan D.J., Freakley S.J., Johnston P., Kiely C.J., Hutchings G.J.* Investigation of the active species in the carbon-supported gold catalyst for acetylene hydrochlorination // *Catalysis Science and Technology*. 2016. V. 6. № 13. P. 5144–5153. <https://doi.org/10.1039/c6cy00090h>
160. *Chao S., Guan Q., Li W.* Study of the active site for acetylene hydrochlorination in AuCl<sub>3</sub>/C catalysts // *J. of Catalysis*. 2015. V. 330. P. 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.07.008>
161. *Luo G., Zhou K., Wang W., Wei F.* Gold-based catalysts for acetylene hydrochlorination // Patent US № 20140213437. 2014. 11 p.
162. *Zhou K., Wang W., Zhao Z., Luo G., Miller J.T., Wong M.S., Wei F.* Synergistic gold-bismuth catalysis for non-mercury hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer // *ACS Catalysis*. 2014. V. 4. № 9. P. 3112–3116. <https://doi.org/10.1021/cs500530f>
163. *Luo G., Wang W., Li X., Wei F.* Mercury-free catalyst with low bullion content for acetylene hydrochlorination and application thereof // Patent CN № 101947465. 2010. 7 p.
164. *Zhang J., Yang X., Wang P., Gao Y., Yang Z.* Acetylene hydrochlorination reaction structure catalyst and preparation and application based on fine and close pipe wall hollow foamed material // Patent CN № 109746012. 2019. 18 p.
165. *Johnston P., Carthey N., Hutchings G.J.* Discovery, development, and commercialization of gold catalysts for acetylene hydrochlorination // *J. of the Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 46. P. 14548–14557. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07752>
166. *Davies C.J., Miedziak P.J., Brett G.L., Hutchings G.J.* Vinyl chloride monomer production catalysed by gold: A review // *Chinese Journal of Catalysis*. 2016. V. 37, № 10. P. 1600–1607. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62482-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62482-8)
167. *Malta G., Freakley S.J., Kondrat S.A., Hutchings G.J.* Acetylene hydrochlorination using Au/carbon: A journey towards single site catalysis // *Chemical Communications*. 2017. V. 53, № 86. P. 11733–11746. <https://doi.org/10.1039/c7cc05986h>
168. *Zhao W., Li W., Zhang J.* Ru/N-AC catalyst to produce vinyl chloride from acetylene and 1,2-dichloroethane // *Catalysis Science and Technology*. 2016. V. 6, № 5. P. 1402–1409. <https://doi.org/10.1039/c5cy01277e>
169. *Wang X., Xie D., Wang X., Yang X., Li G., Zhou J.* Mercury-free catalyst for acetylene hydrochlorination // Patent CN № 105251502. 2006. 5 p.
170. *Zhong J., Liu R., Liu X.* It is a kind of for catalyst without mercury of acetylene hydrochlorination synthesis

- vinyl chloride thereof and its preparation method and application // Patent CN № 106944151. 2017. 16 p.
171. Zhang X., Ren Y., Wang F., Li H., Wu B. A kind of metal halo acid ion liquid and its application method for catalyzing acetylene hydrochlorination // Patent CN № 109158126. 2019. 10 p.
172. Li W., Zhang J., Dai B., Zhang H., Pu Y., Yu L., Wang X., Dai H., Zhang M., Guo C. Zhao W. Nonmetallic catalyst for acetylene hydrochlorination, as well as preparation method and application // Patent CN № 104549401. 2013. 9 p.
173. Li X., Pan X., Yu L., Ren P., Wu X., Sun L., Jiao F., Bao X. Silicon carbide-derived carbon nanocomposite as a substitute for mercury in the catalytic hydrochlorination of acetylene // Nature Communications. 2014. V. 5. I. 3688. <https://doi.org/10.1038/ncomms4688>
174. Deng D., Pan X., Yu L., Cui Y., Jiang Y., Qi J., Li W.X., Fu Q., Ma X., Xue Q., Sun G., Bao X. Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis // Chemistry of Materials. 2011. V. 23. № 5. P. 1188–119 #3. <https://doi.org/10.1021/cm102666r>
175. Weitz H.M., Loser E. Isoprene // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. P. 83–102. <https://doi.org/10.1002/14356007.a14>
176. Trofimov B.A. Acetylene and its derivatives in reactions with nucleophiles: recent advances and current trends // Current Organic Chemistry. 2002. V. 6. № 13. P. 1121–1162. <https://doi.org/10.2174/1385272023373581>
177. Trofimov B.A., Nosyreva V. V., Mal'kina A.G. The role of potassium cation in the Favorskii ethynylation of acetone: Effekt of dibenzo-18-crown-6 // Russian J. of Organic Chemistry. 2005. Vol. 41. № 9. P. 1254–1259. <https://doi.org/10.1007/s11178-005-0331-7>
178. Trofimov B.A., Morozova B.V., Mikhaleva A.I., Tatari-nova I.V., Markova M.V., Henkelmann J. Synthesis of Cross-Linked Polyethylene Oxide-Acetal Macrocycles for Solid Superbase Catalysts // J. of Applied Polymer Science. 2011. V. 116. № 5. P. 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app.30471>
179. Oparina L.A., Shaikhudinova S.I., Parshina L.N., Vys-otskaya O.V., Preiss T., Henkelmann J., Trofimov B.A. Nucleophilic addition to acetylenes in superbasic catalytic systems: XIII. Fluoride cesium containing systems, efficient catalysts for alkanols vinylation // Russian Journal of Organic Chemistry. 2005. V. 41. № 5. P. 656–660. <https://doi.org/10.1007/s11178-005-0222-y>
180. Gao Y. Preparation method of 2-methyl-3-butyne-2-ol // Patent CN № 104045518. 2014. 7 p.
181. Lai C. Tan P., Chen Q., Tao C., Yu W., Wang X., Li J., Liu X. Reactor and reaction system for synthesizing methylbutynol // Patent CN № 105924330. 2016. 7 p.
182. Chen Q., Tan P., Lai C., Tao C., Yu W., Wang X., Li J., Liu X. A kind of acetylene synthesizes the new technology of alkynol with ketone compounds // Patent CN № 106117010. 2016. 8p.
183. Rebrov E.V., Klinger E.A., Berenguer-Murcia A., Sulman E.M., Schouten J.C. Selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyne-2-ol in a wall-coated capillary microreactor with a Pd<sub>25</sub>Zn<sub>75</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst // Organic Process Research and Development. 2009. V. 13. № 5. P. 991–998. <https://doi.org/10.1021/op900085b>
184. Protasova L.N., Rebrov E.V., Choy K.L., Pung S.Y., Engels V., Cabaj M., Wheatley A.E.H., Schouten J.C. ZnO based nanowires grown by chemical vapour deposition for selective hydrogenation of acetylene alcohols // Catalysis Science and Technology. 2011. V. 1. № 5. P. 768–777. <https://doi.org/10.1039/c1cy0074h>
185. Cherkasov N., Al-Rawashdeh M., Ibhaddon A.O., Rebrov E.V. Scale up study of capillary microreactors in solvent-free semihydrogenation of 2-methyl-3-butyne-2-ol // Catalysis Today. 2016. V. 273. P. 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.028>
186. Semagina N. Renken A., Laub D., Kiwi-Minsker L. Synthesis of monodispersed palladium nanoparticles to study structure sensitivity of solvent-free selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyne-2-ol // J. of Catalysis. 2007. V. 246. № 2. P. 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.12.011>
187. Semagina N., Kiwi-Minsker L. Palladium nanohexagons and nanospheres in selective alkyne hydrogenation // Catalysis Letters. 2009. V. 127. № 3–4. P. 334–338. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9684-1>
188. Crespo-Quesada M., Yarulin A., Jin M., Xia Y., Kiwi-Minsker L. Structure sensitivity of alkynol hydrogenation on shape- and size-controlled palladium nanocrystals: which sites are most active and selective? // J. of the Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 32. P. 12787–12794. <https://doi.org/10.1111/j.1746-8361.1998.tb00052.x>
189. Kiwi-Minsker L., Crespo-Quesada M. Shape and size-tailored Pd nanocrystals to study the structure sensitivity of 2-methyl-3-butyne-2-ol hydrogenation: Effect of the stabilizing agent // Topics in Catalysis. 2012.

- V. 55. № 7–10. P. 486–491. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9815-1>
190. Okhlopkova L.B., Matus E.V., Prosvirin I.P., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. Selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol catalyzed by embedded polymer-protected PdZn nanoparticles // *J. of Nanoparticle Research*. 2015. V. 17. № 12. P. 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3289-6>
191. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. Internal surface coating of a capillary microreactor for the selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol using a PdZn/TiO<sub>2</sub> catalyst. The effect of the catalyst's activation conditions on its catalytic properties // *Kinetics and Catalysis*. 2018. V. 59. № 3. P. 347–356. <https://doi.org/10.1134/S0023158418030163>
192. González-Fernández A., Pischetola C., Cárdenas-Lizana F. Gas phase catalytic hydrogenation of C4 alkynols over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 11. P. 924 <https://doi.org/10.3390/catal9110924>
193. González-Fernández A., Berenguer-Murcia Á., Cazorla-Amorós D., Cárdenas-Lizana F. Zn-promoted selective gas-phase hydrogenation of tertiary and secondary C4 alkynols over supported Pd // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2020. V. 12. № 25. P. 28158–28168. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c05285>
194. Skripov N.I., Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Gvozдовskaya K.L., Zherdev V.V., Dashabylova T.M., Schmidt F.K. Palladium-phosphorus nanoparticles as effective catalysts of the chemoselective hydrogenation of alkynols // *Kinetics and Catalysis*. 2020. V. 61. № 4. P. 575–588. <https://doi.org/10.1134/S0023158420030209>
195. Skripov N.I., Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Levchenko A.S., Schmidt F.K. Reasons for the inverse dependence of the turnover frequency of hydrogenation of unsaturated compounds on palladium catalyst concentration // *Kinetics and Catalysis*. 2021. V. 62. № 2. P. 299–306. <https://doi.org/10.1134/S0023158421020099>
196. Shesterkina A.A., Strekalova A.A., Shuvalova E.V., Kapustin G.I., Tkachenko O.P., Kustov L.M. CuO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol // *Catalysts*. 2021. Vol. 11. № 5. P. 625. <https://doi.org/10.3390/catal11050625>
197. Kústrowski P., Chmielarz L., Bozek E., Sawalha M., Roessner F. Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg-Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> // *Materials Research Bulletin*. 2004. V. 39. № 2. P. 263–281. <https://doi.org/10.1016/j.matresbull.2003.09.032>
198. Heller B., Sundermann B., Buschmann H., Drexler H.J., You J., Holzgrabe U., Heller E.
199. Oehme G. Photocatalyzed [2 + 2 + 2]-cycloaddition of nitriles with acetylene: An effective method for the synthesis of 2-pyridines under mild conditions // *J. of Organic Chemistry*. 2002. V. 67. № 13. P. 4414–4422. <https://doi.org/10.1021/jo011032n>
200. Movassaghi M., Hill M.D., Ahmad O.K. Direct synthesis of pyridine derivatives // *J. of the Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 33. P. 10096–10097. <https://doi.org/10.1021/ja073912a>
201. Neely J.M., Rovis T. Pyridine synthesis by [4 + 2] cycloadditions of 1-azadienes: Hetero-Diels Alder and transition metal-catalysed approaches // *Organic Chemistry Frontiers*. 2014. V. 1. № 8. P. 1010–1015. <https://doi.org/10.1039/c4qo00187g>
202. Zhang F., Lai Q., Shi X., Song Z. Triazole-gold (TAAu) catalyzed three-component coupling (A3 reaction) towards the synthesis of 2,4-disubstituted quinoline derivatives // *Chinese Chemical Letters*. 2019. V. 30. № 2. P. 392–394. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2018.05.036>
203. Suresh Kumar Reddy K., Srinivasakannan C., Raghavan K.V. Catalytic Vapor Phase Pyridine Synthesis: A Process Review // *Catalysis Surveys from Asia*. 2012. V. 16. № 1. P. 28–35. <https://doi.org/10.1007/s10563-011-9129-5>
204. Suresh Kumar Reddy K., Sreedhar I., Raghavan K.V. Interrelationship of process parameters in vapor phase pyridine synthesis // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 339, № 1. P. 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.004>
205. Jiang Y., Kuang C., Yang Q. The use of calcium carbide in the synthesis of 1-monosubstituted aryl 1,2,3-triazole via click chemistry // *Synlett*. 2009. № 19. P. 3163–3166. <https://doi.org/10.1055/s-0029-1218346>
206. Takizawa K., Nulwala H., Thibault R.J., Lowenhielm P., Yoshinaga K., Wooley K.L., Hawker C.J. Facile syntheses of 4-vinyl-1,2,3-triazole monomers by click azide/acetylene coupling // *J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2008. V. 46. P. 2897–2912. <https://doi.org/10.1002/pola.22627>
207. Tsai Y.H., Chanda K., Chu Y.T., Chiu C.Y., Huang M.H. Direct formation of small Cu<sub>2</sub>O nanocubes, octahedra, and octapods for efficient synthesis of triazoles // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 15. P. 8704–8709. <https://doi.org/10.1039/c4nr02076f>

208. *Pourhassan F., Eshghi H.* Novel hybrid thioamide ligand supported copper nanoparticles on SBA-15: a copper rich robust nanoreactor for green synthesis of triazoles and tetrazoles in water medium // *Catalysis Letters*. 2020. V. 150. № 5. P. 1287–1300. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-03031-y>
209. *Trofimov B.A., Schmidt E.Y.* Acetylenes in the superbase-promoted assembly of carbocycles and heterocycles // *Accounts of Chemical Research*. 2018. V. 51. № 5. P. 1117–1130. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00618>
210. *Ledovskaya M.S., Voronin V.V., Rodygin K.S., Ananikov V.P.* Acetylene and ethylene – universal C<sub>2</sub> molecular units in cycloaddition reactions // *Synthesis*. 2022. V. 54. № 4. P. 999–1042. <https://doi.org/10.1055/a-1654-2318>
211. *Irrgeher M., Schmidt H., Bretterbauer K., Gabriel H., Schwarzsinger C.* Synthesis, characterization, and polymerization of vinylmelamines // *Monatshefte für Chemie*. 2011. V. 142. № 8. P. 849–854. <https://doi.org/10.1007/s00706-011-0511-9>
212. *Yan L., Chu B., Zhong S., Fu Z., Cheng Y.* Synthesis of N-vinyl pyrrolidone by acetylene process in a micro-reactor // *Chem. Engineering J. Advances*. 2020. V. 2. I. 100018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100018>
213. *Louven Y., Haus M.O., Konrad M., Hofmann J.P., Palkovits R.* Efficient palladium catalysis for the upgrading of itaconic and levulinic acid to 2-pyrrolidones followed by their vinylation into value-added monomers // *Green Chemistry*. 2020. V. 22. № 14. P. 4532–4540. <https://doi.org/10.1039/d0gc01043j>
214. *Rodygin K.S., Bogachenkov A.S., Ananikov V.P.* Vinylation of a secondary amine core with calcium carbide for efficient post-modification and access to polymeric materials // *Molecules*. 2018. V. 23. № 3. I. 648. <https://doi.org/10.3390/molecules23030648>
215. *Fu R., Li Z.* N-Propargylation of secondary amines directly using calcium carbide as an acetylene source // *J. of Chem. Research*. 2017. Vol. 41. № 6. P. 341–345. <https://doi.org/10.3184/174751917X14949427622099>
216. *Falbe J., Bahrmann H., Lipps W., Mayer D.* Alcohols, Aliphatic // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. P. 235–262. [https://doi.org/10.1002/14356007.a01\\_279](https://doi.org/10.1002/14356007.a01_279)
217. *Bonrath W., Englert B., Karge R., Schneider M.* Ethynylation process // Patent WO № 2003029175. 2002. 12 p.
218. *Klass K., Hahn T., Henkelmann J.* Verfahren zur herstellung eines propargylalkohols und eines allylalkohols // Patent WO № 2005082822. 2004. 21 p.
219. *Vicari M., Rudloff M., Kramer A., Drews R.* Verfahren zur herstellung von propargylalkohol // Patent WO № 2005019144. 2004. 15 p.
220. *Mao T., Wu Q., Liu T., Mu Q., Zhu J., Zhang Q.* A kind of production method of propargyl alcohol // Patent. CN № 108358749. 2018. 5 p.
221. *Tomilin D.N., Petrova O.V., Sobenina L.N., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A.* A convenient synthesis of heteroarylethynyl ketones from heteroarylaldehydes and acetylene // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2013. V. 49. № 2. P. 341–344. <https://doi.org/10.1007/s10593-013-1252-y>
222. *Shmidt E.Y., Bidusenko I.A., Protsuk N.I., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A.* Improved synthesis of tertiary propargyl alcohols by the Favorskii reaction of alkyl aryl (heteroaryl) ketones with acetylene // *Russian J. of Organic Chemistry*. 2013. V. 49. № 1. P. 8–11. <https://doi.org/10.1134/S1070428013010028>
- Sobenina L.N., Tomilin D.N., Petrova O.V., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A.* Synthesis of secondary propargyl alcohols from aromatic and heteroaromatic aldehydes and acetylene in the system KOH–H<sub>2</sub>O–DMSO // *Russian J. of Organic Chemistry*. 2013. V. 49. № 3. P. 356–359. <https://doi.org/10.1134/S107042801303007X>
223. *Sum Y.N., Yu D., Zhang Y.* Synthesis of acetylenic alcohols with calcium carbide as the acetylene source // *Green Chemistry*. 2013. V. 15. № 10. P. 2718–2721. <https://doi.org/10.1039/c3gc41269e>
224. *Joannet E., Horny C., Kiwi-Minsker L., Renken A.* Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol // *Chemical Engineering Science*. 2002. V. 57. № 16. P. 3453–3460. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00215-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00215-4)
225. *Telkar M.M., Rode C.V., Rane V.H., Chaudhari R.V.* Influence of alkali metal doping on selectivity behaviour of platinum catalysts for hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol // *Catalysis Communications*. 2005. V. 6. № 11. P. 725–730. <https://doi.org/10.1016/j.cattcom.2005.07.009>
226. *Isaeva V.I., Tkachenko O.P., Afonina E.V., Kozlova L.M., Kapustin G.I., Grünert W., Solov'eva S.E., Antipin I.S., Kustov L.M.* 2-butyne-1,4-diol hydrogenation over pal-

- ladium supported on Zn<sup>2+</sup>-based-MOF and host-guest MOF/calix[4]arene materials // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. V. 166. P. 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.030>
227. Wu Z., Gaudino E.C., Rotolo L., Medlock J., Bonrath W., Cravotto G. Efficient partial hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol and other alkynes under microwave irradiation // *Chem. Engineering and Processing: Process Intensification*. 2016. V. 110. P. 220–224. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.10.016>
228. Wu H., Guo L., Ma F., Wang Y., Mo W., Fan X., Li H., Yu Y., Mian I., Tsubaki N. Structure and surface characteristics of Fe-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogenation of 1,4-butyne diol to 1,4-butanediol in a slurry-bed reactor // *Catalysis Science and Technology*. 2019. V. 9. № 23. P. 6598–6605. <https://doi.org/10.1039/c9cy01195a>
229. Shu M., Shi C., Yu J., Chen X., Liang C., Si R. Efficient selective hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol by silicon carbide supported platinum catalyst // *Catalysis Science and Technology*. 2020. V. 10. № 2. P. 327–331. <https://doi.org/10.1039/c9cy01877h>
230. Li H., Wang X., Chen X., Li C., Wang M., Yi Y., Ji M., Wang H., Shao Z., Liang C. A Schiff base modified Pd catalyst for selective hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol // *Catalysis Letters*. 2020. V. 150. № 8. P. 2150–2157. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03125-y>
231. Bellabarba R.M. Catalysts for modern fluorinated refrigerants // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2021. Vol. 244. 109741. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109741>
232. Akana J.A., Bhattacharyya K.X., Müller P., Sadighi J.P. Reversible C-F bond formation and the Au-catalyzed hydrofluorination of alkynes // *Journal of the American Chemical Society*. 2007. V. 129. № 25. P. 7736–7737. <https://doi.org/10.1021/ja0723784>
233. Bi Q.Y., Qian L., Xing L.Q., Tao L.P., Zhou Q., Lu J.Q., Luo M.F. Vapor phase hydrofluorination of acetylene to vinyl fluoride over La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *J. of Fluorine Chemistry*. 2009. V. 130. № 6. P. 528–533. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2009.03.001>
234. Lee Y.-H., Kim J.-D., Kim J., Kim H., Lee Y.-W. Effects of promoter and moisture on the deactivation of FSO<sub>3</sub>H catalyst in the synthesis of HFC-152a by hydrofluorination of acetylene // *Korean J. of Chem. Engineering*. 2009. V. 26. № 3. P. 702–704 <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0117-7>
235. Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.S. Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials // *Russian Chemical Reviews*. 2018. V. 87. № 12. P. 1169–1205. <https://doi.org/10.1070/rcr4834>
236. Стрельчик Б.С., Смагин В.М., Черных С.П., Темкин О.Н., Стычинский Г.Ф., Бельный В.М. Способ получения норборнадиена // Патент РФ № 2228324. 2004. 7 с.
237. Xu Z., Ye J., Cao Q. Method for preparing 2,5-norbornadiene from dicyclo pentadiene // Patent CN № 1266094. 2003. 7 p.
238. Chen S. The preparation method of 2,5-norbornadiene // Patent CN № 100543001. 2006. 7 p.
239. Qiu X., Wei W., Chen K., Lu T., Jin F., Ye D., Sun S. Polycyclic high-density liquid hydrocarbon fuel and preparation method thereof // Patent CN № 104099123. 2013. 6 p.
240. Zou J., Zhang X., Pei H., Yang W., Pan L., Wang Q., Ma B., Qin Z., Li S. Method for improving yield of 2,5-norbornadiene by using organic amine // Patent CN № 112979407. 2021. 5 p.
241. Zou J., Zhang X., Pei H., Yang W., Pan L., Wang Q., Ma B., Qin Z., Li S. Method for preparing 2,5-norbornadiene by using molecular sieve as catalyst // Patent CN № 112961020. й. 2021. 5 p.
242. Zou J., Zhang X., Pei H., Yang W., Pan L., Wang Q., Ma B., Qin Z., Li S. Method for preparing 2,5-norbornadiene by using catalyst with passivated outer surface // Patent CN № 112979404. 2021. 5 p.