

УДК 544.478:544.47.13

ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА В ЭТИЛЕН В ОБОГАЩЕННОЙ ВОДОРОДОМ ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pd/СИБУНИТ

© 2019 г. Д. А. Шляпин^а, Д. В. Глыздова^а, Т. Н. Афонасенко^{а, *},
В. Л. Темерев^а, П. Г. Цырульников^а

^аФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

*e-mail: atnik@ihcp.ru

Поступила в редакцию 20.12.2018 г.

После доработки 28.01.2019 г.

Принята к публикации 04.02.2019 г.

Изучены закономерности протекания реакции газофазного гидрирования ацетилена на катализаторе Pd/Сибунит в зависимости от мольного отношения $H_2 : C_2H_2$, температуры процесса и присутствия монооксида углерода. Показано, что для реакционной смеси состава $H_2 : C_2H_2 < 20$ скорость реакции зависит от концентрации водорода и не зависит от концентрации ацетилена, тогда как при отношении реагентов $H_2 : C_2H_2 > 20$, напротив, порядок по водороду становится нулевым и скорость реакции определяется содержанием ацетилена в реакционной смеси. Установлено, что повышение температуры реакции (от 30 до 85°C) приводит к увеличению вклада полного гидрирования в этан. Введение СО в реакционную смесь до мольного отношения $CO : C_2H_2 = 0.1$ сопровождается практически полным блокированием центров реадсорбции C_2H_4 , что выражается в резком росте селективности по этилену от 4 до 73%. При дальнейшем увеличении соотношения $CO : C_2H_2$ постепенно уменьшается количество центров, доступных для адсорбции водорода, и, соответственно, снижается конверсия.

Ключевые слова: ацетилен, этилен, гидрирование, Pd/Сибунит, каталитические свойства.

DOI: 10.1134/S0453881119040208

В настоящее время получение этилена является актуальной задачей, поскольку он служит исходным сырьем в нефтехимических процессах полимеризации, а также используется для получения различных промышленных продуктов (ацетальдегид, оксид этилена, уксусная кислота и т.д.) [1–3]. В промышленности этилен получают, главным образом, пиролизом нефтяного сырья (этана, C_3 – C_4 -углеводородов, прямогонного бензина и т.д.) [4, 5]. При пиролизе попутно с этиленом в незначительных количествах (<2 об. %) образуется ацетилен, который оказывает необратимое дезактивирующее действие на катализаторы, используемые на последующих этапах переработки этилена [6–8]. Важнейшим промышленным способом удаления следов ацетилена является процесс газофазного селективного гидрирования, посредством которого концентрацию ацетилена в этилене удастся снизить до допустимого уровня (<10 м. д.). В этом случае реакционная смесь содержит относительно небольшое количество водорода (не более 22 мол. %) во избежание вовлечения этилена в реакцию гидрирования [8].

Гидрирование обогащенных ацетиленом и водородом газовых смесей, где ацетилен выступает

уже не в качестве примеси, а в виде основного компонента, который необходимо количественно превратить в этилен, также представляет большой научный и практический интерес. Данный процесс является ключевым этапом перспективной опытно-промышленной технологии GTL (gas-to-liquid) переработки легких углеводородов природного или попутного нефтяного газа в более ценные продукты, включающей стадии окислительного пиролиза сырья, абсорбции полученного ацетилена растворителем, жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен и последующую олигомеризацию с получением C_6 – C_{11} -углеводородов с высоким октановым числом [9, 10]. Как известно [11], содержание ацетилена в продуктах окислительного пиролиза природного газа составляет 8–10% при содержании водорода до 55% и СО до 28%.

Ранее нами были проведены исследования, связанные с изучением закономерностей жидкофазного гидрирования обогащенных ацетиленом газовых смесей на палладиевых катализаторах, нанесенных на графитоподобный углеродный материал Сибунит [12–17]. По сравнению с Al_2O_3 Сибунит не содержит кислотных центров, спо-

собствующих протеканию побочной реакции олигомеризации ацетилена. В этих исследованиях была показана возможность достижения высокой селективности по этилену в условиях, когда сам состав реакционной газовой смеси способствует протеканию реакций исчерпывающего гидрирования (основной компонент газовой смеси — водород) и олигомеризации (высокое содержание ацетилена в смеси (2–4 об. % и более) путем введения металлов-модификаторов и монооксида углерода в реакционную смесь.

Таким образом, газофазное гидрирование ацетилена используется для удаления его примесей из этилена, тогда как жидкофазное гидрирование позволяет превращать более концентрированные по ацетилену смеси при существенном избытке водорода. С практической точки зрения представляет интерес возможность гидрирования обогащенных ацетиленом и водородом газовых смесей в отсутствие растворителя в широком интервале соотношений $C_2H_2 : H_2$. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение закономерностей процесса селективного гидрирования обогащенных ацетиленом смесей в газовой фазе в зависимости от состава реакционной смеси, температуры реакции и присутствия СО. В качестве катализатора применяли Pd/Сибунит, который хорошо зарекомендовал себя в жидкофазном варианте процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

В качестве носителя использовали углерод-углеродный композит Сибунит (опытное производство ИППУ СО РАН), который был предварительно обработан 5%-ной азотной кислотой для увеличения количества кислородсодержащих функциональных групп, являющихся центрами хемосорбции предшественников палладия. Удельная поверхность Сибунита составляла $320 \text{ м}^2/\text{г}$. Для приготовления катализатора использовали фракцию носителя 0.07–0.09 мм.

Нанесение палладия в количестве 0.5 мас. % на Сибунит проводили из раствора $Pd(NO_3)_2$ методом пропитки по влагоемкости. Далее образец сушили при 120°C в течение 2 ч и восстанавливали в токе водорода при температуре 500°C в течение 3 ч.

Каталитические испытания

Каталитические испытания проводили на установке газофазного гидрирования ацетилена в этилен в проточном режиме при атмосферном давлении. Навеску катализатора (5–50 мг) смешивали с инертным разбавителем (в качестве разбавителя применяли кварц (фракция 0.07–0.09 мм) для формирования слоя объемом 1 см^3) и переносили

в стеклянный реактор проточного типа длиной 20 см и диаметром 1 см. Реактор помещали в термостат с заранее заданной температурой. Каталитические испытания проводили в температурном интервале $30\text{--}85^\circ\text{C}$. Исходная реакционная газовая смесь включала ацетилен (2–10.5 об. %), водород (89.5–98 об. %), в некоторых случаях гелий (для баланса) и СО (0.1–4 об. %). Общая скорость потока реакционной смеси во всех экспериментах составляла 100 мл/мин.

Реакционную смесь на входе и выходе из реактора (газообразная часть) анализировали на хроматографе Хромос ГХ-1000 (Россия), снабженном капиллярной колонкой ($25 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм}$, SiO_2 , рабочая температура 60°C) и пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот. Отбор проб исходной реакционной смеси (ИРС) и смеси после реакции (СПР) производили попеременно посредством переключения 6-ходового крана, периодичность отбора составляла 35 мин.

Степень превращения ацетилена (X , %) и селективностей образования этилена ($S_{C_2H_4}$, %), этана ($S_{C_2H_6}$, %) и олигомеров ($S_{\sum C_{4+}}$, %) рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям соответствующих пиков на хроматограмме:

$$X = \frac{N_{C_2H_2}(\text{ИРС}) - N_{C_2H_2}(\text{СПР})}{N_{C_2H_2}(\text{ИРС})} 100\%,$$

$$S_{C_2H_4} = \frac{N_{C_2H_4}}{N_{C_2H_4} + N_{C_2H_6} + 2 \sum N_{C_{4+}}} 100\%,$$

$$S_{C_2H_6} = \frac{N_{C_2H_6}}{N_{C_2H_4} + N_{C_2H_6} + 2 \sum N_{C_{4+}}} 100\%,$$

$$S_{\sum C_{4+}} = 100 - S_{C_2H_4} - S_{C_2H_6},$$

где N — содержание (в мол. %) соответствующих соединений.

В качестве меры активности катализаторов принимали количество превращенного в минуту ацетилена, отнесенное к массе катализатора, равной 1 г:

$$W = \frac{V_{C_2H_2}^0 X}{m_{\text{кат}}},$$

где W — активность катализатора (в $\text{мл}_{C_2H_2} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$), $V_{C_2H_2}^0$ — объемная скорость подачи ацетилена (в $\text{мл}_{C_2H_2}/\text{мин}$), X — степень превращения ацетилена, $m_{\text{кат}}$ — масса катализатора (в г).

Текущие концентрации ацетилена $S_{C_2H_2}$ и водорода S_{H_2} , необходимые для расчета порядка реакции по этим реагентам, оценивали, предполагая установившийся (стационарный) режим ра-

боты реактора. Данное допущение позволяет приравнять величину текущей концентрации реагента к его концентрации на выходе из реактора и использовать формулу $C_{C_2H_2} = C_0(1 - X)$, где C_0 – концентрация ацетилена в ИПС, X – степень превращения ацетилена на выходе из реактора. Текущую концентрацию водорода рассчитывали по степени превращения ацетилена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно опубликованным ранее результатам просвечивающей электронной микроскопии [17], в катализаторе Pd/Сибунит после восстановительной обработки при 500°C палладий существует в виде сферических металлических частиц, которые равномерно распределены по структуре носителя. Для них характерно узкое распределение по размерам с максимумом гистограммы распределения 6–8 нм, а средний размер частиц палладия составляет 7.8 нм. Согласно [18, 19], увеличение размера наночастиц палладия от 2–3 до 10–20 нм способствует повышению селективности гидрирования алкинов. При этом оптимальные результаты достигаются на наночастицах палладия размером 8–15 нм.

Влияние концентрации ацетилена в реакционной смеси

Влияние содержания ацетилена в реакционной газовой смеси на каталитические свойства катализатора Pd/Сибунит было рассмотрено в интервале концентрации $C_{C_2H_2}$ в исходной газовой смеси 2–10.5 об. %. При выборе такого интервала ориентировались на литературные данные [9–11] о содержании ацетилена в смеси продуктов окислительного пиролиза метана. Результаты каталитических испытаний представлены на рис. 1.

Как видно, на графике зависимости каталитической активности от текущей концентрации ацетилена в реакционной смеси можно выделить два участка. В интервале $C_{C_2H_2} = 1–4$ об. % скорость реакции возрастает прямо пропорционально содержанию ацетилена в газовой смеси. В интервале 4–10 об. % скорость остается практически постоянной. Наблюдаемая точка перегиба соответствует составу реакционной смеси $H_2 : C_2H_2 \approx 20 : 1$. Так как характер зависимости $W = fC_{C_2H_2}$ при варьировании концентрации ацетилена существенно изменяется, то для каждого из выделенных интервалов концентраций определяли порядок реакции. Согласно дифференциальному методу Вант-Гоффа при допущении, что один из реагентов (в данном случае водород) находится в большом избытке, для области $C_{C_2H_2} = 1–4$ об. % порядок реакции по ацетилену со-

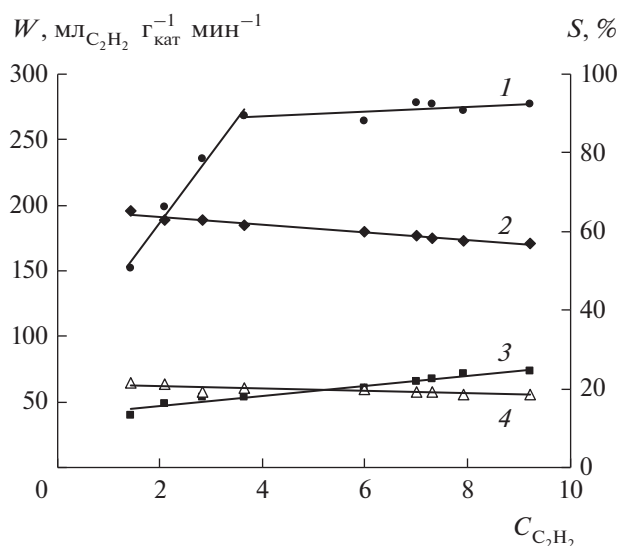


Рис. 1. Влияние содержания ацетилена в реакционной смеси на активность (1 – W) и селективность (2 – $S_{C_2H_4}$, 3 – $S_{C_2H_6}$, 4 – $S_{\Sigma C_4+}$) катализатора Pd/Сибунит. Состав газовой смеси C_2H_2 (2–10.5 об. %) + H_2 (89.5–98 об. %), $T = 35^\circ C$, $m_{кат} = 5$ мг.

ставляет 0.6, тогда как для области $C_{C_2H_2} \geq 4$ об. % он близок к нулю.

Наблюдаемая зависимость, вероятно, обусловлена конкурентной адсорбцией ацетилена и водорода на поверхности палладия. Очевидно, что при малых концентрациях ацетилена поверхность катализатора покрыта преимущественно водородом. Несмотря на более низкую теплоту адсорбции водорода на палладии (88–96 кДж/моль [20] по сравнению с ацетиленом (112 кДж/моль [21]), водород при содержании в объеме реакционной смеси на два порядка более высоком, чем C_2H_2 , является эффективным конкурентом в сорбционных процессах на активных центрах катализатора Pd/Сибунит. В этих условиях скорость гетерогенной каталитической реакции зависит от концентрации вещества, находящегося в недостатке на поверхности катализатора, т.е. ацетилена, о чем свидетельствует порядок реакции по C_2H_2 , равный 0.6. Однако при дальнейшем повышении концентрации ацетилена степень покрытия им поверхности катализатора резко возрастает, и уже при объемном соотношении ацетилен : водород в газовой фазе, равном 1 : 25, ацетилен (как более прочно адсорбирующийся агент) вытесняет водород с большей части поверхности, следствием чего является приближение к нулевому значению порядка по ацетилену.

Изменение концентрации C_2H_2 оказывает незначительное влияние на распределение продуктов реакции. Как показано на рис. 1, реакция гид-

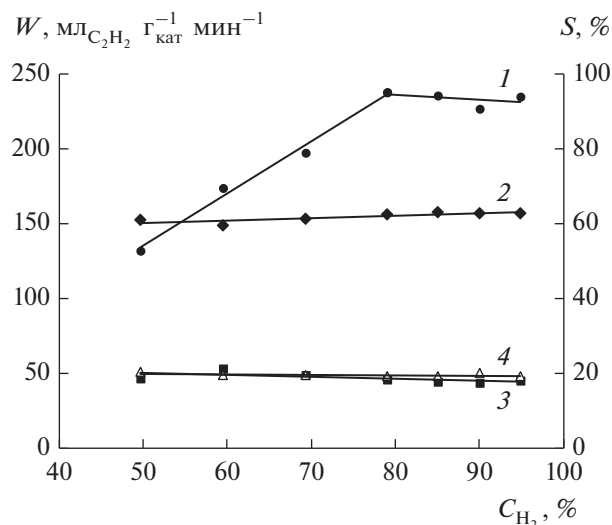


Рис. 2. Влияние содержания водорода в реакционной смеси на активность (1 — W) и селективность (2 — $S_{C_2H_4}$, 3 — $S_{C_2H_6}$, 4 — S_{C_4+}) катализатора Pd/Сибунит. Состав газовой смеси C_2H_2 (4 об. %) + H_2 (50–96 об. %) + He (баланс), $T = 35^\circ\text{C}$, $m_{кат} = 5$ мг.

рирования ацетилена протекает с преимущественным образованием целевого продукта — этилена. Среди продуктов реакции также присутствует этан, который образуется в результате полного гидрирования C_2H_2 . Кроме того, как известно [22], гидрирование ацетилена сопровождается протеканием процессов гидроолигомеризации, в результате чего в газообразных продуктах реакции хроматографически определяются C_{4+} -углеводороды — бутан и бутены. С повышением содержания ацетилена в исходной реакционной смеси от 2 до 10.5% селективность образования этилена постепенно понижается от 65 до 57%. В то же время наблюдается рост вклада полного гидрирования ацетилена до этана, о чем свидетельствует увеличение значения $S_{C_2H_6}$ от 13 до 24%, при этом селективность по гидроолигомерам изменяется незначительно — с 22 до 19%.

Влияние содержания водорода в реакционной смеси

Влияние содержания водорода в реакционной смеси на процесс гидрирования ацетилена на катализаторе Pd/Сибунит было исследовано при постоянном содержании C_2H_2 , равном 4 об. %. Содержание водорода варьировали в интервале 50–96 об. %. Для поддержания постоянства скорости реакционного потока в систему вводили некоторое количество гелия (до баланса 100 мл/мин).

На рис. 2 приведена зависимость каталитической активности от текущей концентрации водорода. Она представляет собой кривую, похожую

на ту, что была получена при варьировании содержания ацетилена. Так, в интервале $C_{H_2} = 50$ –80 об. % скорость реакции линейно возрастает с ростом содержания водорода. Расчет порядка реакции указывает на то, что для этой области концентрации H_2 характерен порядок по водороду, близкий к первому. При содержании водорода в реакционной смеси более 80% скорость реакции практически перестает зависеть от концентрации водорода, и порядок реакции приближается к нулевому. Наблюдаемое явление, как и в случае изменения содержания ацетилена, может быть объяснено конкурентной адсорбцией реагентов на поверхности палладия. Следует также иметь в виду, что поверхность палладиевых частиц в условиях реакции (в той или иной степени в зависимости от состава исходной смеси) модифицирована отложениями продуктов олигомеризации, что также влияет на прочность адсорбции реагентов и их количество на поверхности [8].

Сопоставление зависимостей каталитической активности от концентрации ацетилена и водорода (рис. 1 и 2) позволяет установить общую закономерность: изменение порядка реакции по каждому из реагентов (перегиб кривой) происходит при мольном отношении $H_2 : C_2H_2 \approx 20$. Для реакционной смеси, состав которой соответствует отношению $H_2 : C_2H_2 < 20$, скорость реакции зависит от концентрации водорода и не зависит от концентрации ацетилена. В случае смеси состава $H_2 : C_2H_2 > 20$ наблюдается противоположная зависимость. Можно предположить, что наблюдаемые изменения кинетики реакции гидрирования ацетилена обусловлены конкурентной адсорбцией ацетилена и водорода на активных центрах катализатора, которая, в свою очередь, зависит от соотношения данных реагентов в реакционной смеси. В литературе имеются сведения [23], согласно которым реакция гидрирования ацетилена характеризуется первым порядком по водороду и нулевым или отрицательным — по ацетилену. При этом порядок реакции по C_2H_2 может варьироваться от 0 до -1 в зависимости от концентрации ацетилена. Отрицательный порядок чаще проявляется при больших концентрациях C_2H_2 и характеризует торможение реакции газофазного гидрирования избытком ацетилена [24].

Как было упомянуто выше, реакция газофазного гидрирования ацетилена применяется, главным образом, для очистки этилена от сопутствующих примесей ацетилена, содержание которых составляет 0.5–2 об. %. При существенном избытке этилена в реакционной смеси варьирование отношения реагентов водород : ацетилен ограничено во избежание вовлечения этилена в реакцию гидрирования. По этой причине в смесь (ацетилен + этилен) водород вводят в количестве, не превышающем 10–20 об. % [25]. При этом соот-

ношение $H_2 : C_2H_2$ невелико и составляет 1–10 [26, 27], т.е. находится в области $H_2 : C_2H_2 < 20$, за пределами которой можно наблюдать смену порядка реакции по реагентам.

Селективности по основным продуктам реакции в интервале концентраций водорода 50–96 об. % остаются практически неизменными (рис. 2). Селективность по этилену составляет 61–63% при селективностях по этану и олигомерам 19–20% и 18–19% соответственно.

Влияние температуры

Температура является важным фактором, который оказывает значительное влияние как на каталитическую активность, так и на распределение продуктов реакции. На рис. 3 представлены результаты исследования влияния температуры (от 30 до 85°C с шагом 5 град) на каталитические свойства Pd/Сибунит. Как видно, с ростом температуры от 30 до 85°C величина конверсии ацетилена возрастает от 20 до 96%. В интервале температур 30–45°C полученная зависимость линейна, а при дальнейшем повышении температуры сменяется асимптотическим приближением величины конверсии к пределу в 100%. Наблюдаемая энергия активации E_a в интервале 30–45°C, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составляет 52 кДж/моль, что указывает на протекание процесса в кинетической области, где скорость реакции определяется скоростью химического превращения. Полученное в данной работе значение E_a гидрирования ацетилена хорошо согласуется с величинами, представленными в литературе: 12.1 ккал/моль (50.6 кДж/моль) по данным [28], 11.0 ккал/моль (46.0 кДж/моль) по результатам [29] и 10.6 ккал/моль (44.4 кДж/моль) согласно [30].

С ростом температуры реакции наблюдается снижение селективности олигомеров, в то время как селективность образования этана увеличивается. Согласно представлениям [18, 31], на поверхности палладиевого катализатора существует А- и Е-типы реакционных центров, которые представляют собой участки доступной поверхности палладия, окруженные слоем углеродных отложений. А-центры характеризуются малыми размерами, поэтому на них более вероятна адсорбция меньшей по размеру молекулы ацетилена (3.4 Å) по сравнению с этиленом (4.3 Å) с последующим гидрированием в этилен. Е-центры по природе одинаковы с А-центрами, но имеют большие размеры, в связи с чем могут сорбировать молекулы всех реагирующих веществ. На Е-центрах помимо образования этилена протекает его гидрирование в этан, а также превращение бутадиена в бутен и бутан. С увеличением температуры реакции адсорбированные углеводороды частично десорбируются с поверхности металла и повышает-

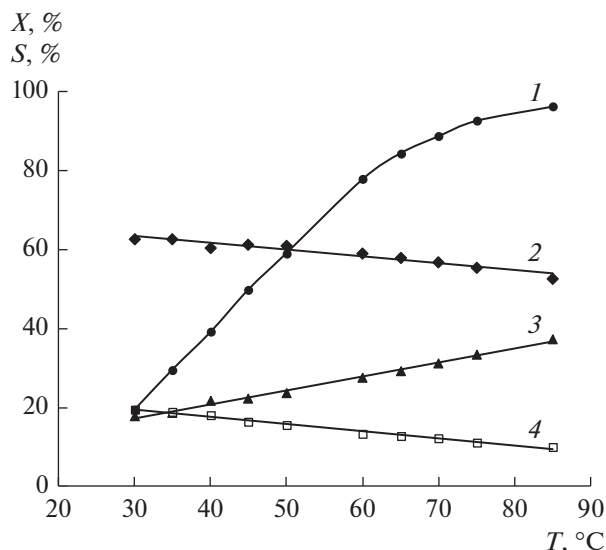


Рис. 3. Влияние температуры на конверсию (1 – $X_{C_2H_2}$) и селективность (2 – $S_{C_2H_4}$, 3 – $S_{C_2H_6}$, 4 – $S_{\Sigma C_{4+}}$) катализатора Pd/Сибунит. Состав газовой смеси C_2H_2 (4 об. %) + H_2 (96 об. %), $m_{кат} = 5$ мг.

ся вероятность появления более крупных активных Е-центров, ответственных за образование этана [18]. Другой возможной причиной нарастания концентрации этана в продуктах реакции с повышением температуры может являться стабилизация на поверхности катализатора интермедиатов ацетилена, адсорбированных в мультислойной форме – этилидена и этилидина [8]. Как известно, гидрирование таких частиц ведет к образованию преимущественно этана [22, 32].

Влияние присутствия СО

Монооксид углерода является эффективным газовым модификатором процесса гидрирования ацетилена, способствующим избирательному протеканию реакции в направлении превращения ацетилена в этилен. Модифицирующее действие СО заключается в подавлении стадии гидрирования этилена, что связано с разной способностью ацетилена и этилена к конкуренции с монооксидом углерода за активные центры катализатора. За счет разницы в величинах теплот адсорбции C_2H_4 и СО на палладии происходит вытеснение этилена с поверхности и, соответственно, достигается практически полное подавление стадии гидрирования этилена в этан. Вместе с тем, СО, адсорбированный на поверхности катализатора, также уменьшает количество активных центров адсорбции водорода, приводя тем самым к снижению каталитической активности [33–35].

В настоящем исследовании было изучено влияние добавки СО на каталитические свойства об-

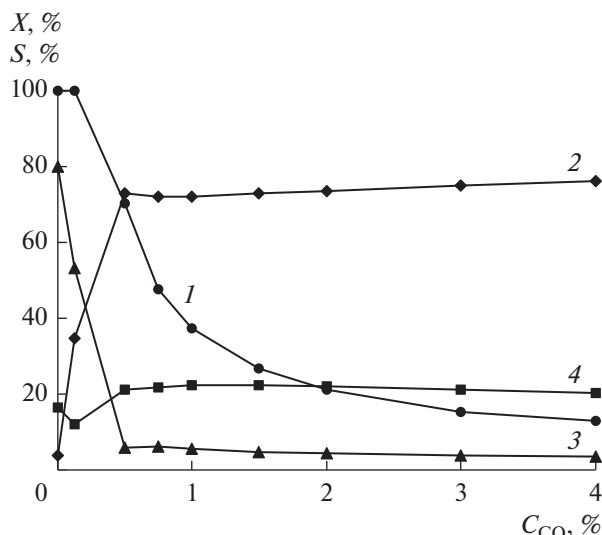


Рис. 4. Влияние присутствия CO на конверсию (1 — $X_{C_2H_2}$) и селективность (2 — $S_{C_2H_4}$, 3 — $S_{C_2H_6}$, 4 — $S_{\Sigma C_4+}$) катализатора Pd/Сибунит. Состав газовой смеси C_2H_2 (4 об. %) + CO (0–4 об. %) + H_2 (92–96 об. %), $T = 75^\circ C$, $m_{кат} = 50$ мг.

разца Pd/Сибунит. Результаты каталитических испытаний представлены на рис. 4. Добавление в реакционную смесь CO в количестве 0.1 об. % (что соответствует мольному отношению $CO : C_2H_2 = 0.03$) оказывает существенное влияние на распределение продуктов реакции: селективность образования этилена возрастает с 4 до 35% при снижении значений селективности по этану с 80 до 53% и по олигомерам с 16 до 12%. При этом величина конверсии не изменяется и остается на уровне 100%. Одновременное повышение селективности образования целевого продукта при отсутствии дезактивирующего эффекта от введения CO можно объяснить конкурентным адсорбционным взаимодействием, при котором монооксид углерода вытесняет с поверхности катализатора этилен, препятствуя его гидрированию далее в этан. При этом высокое значение конверсии ацетилена позволяет подположить, что покрытие поверхности катализатора ацетиленом все еще остается значительным.

С увеличением концентрации CO в реакционной смеси до 0.5 об. % ($CO : C_2H_2 \approx 0.1$) за счет высокого сорбционного взаимодействия с поверхностью катализатора он начинает проявлять себя как каталитический яд, что сопровождается снижением конверсии ацетилена до 70% и увеличением селективностей по этилену до 73% и по олигомерам — до 21%. Этан перестает быть основным продуктом реакции, его доля в продуктах не превышает 6%. Дальнейшее увеличение концентрации CO в интервале $CO : C_2H_2 = 0.1–1$ оказывает

существенное влияние только на величину конверсии ацетилена, которая экспоненциально снижается вплоть до 13%. При этом прирост селективности по C_2H_4 составляет 3% и обуславливается уменьшением селективности по C_2H_6 при постоянном значении $S_{\Sigma C_4+}$. Слабое изменение в распределении продуктов реакции при $CO : C_2H_2 = 0.1–1$ свидетельствует о том, что уже при $CO : C_2H_2 = 0.1$ наступает блокирование центров реадсорбции C_2H_4 , на которых происходит его последующее гидрирование до этана. Вместе с тем, судя по изменению конверсии с увеличением отношения $CO : C_2H_2$, можно предположить постепенное уменьшение количества центров, доступных для адсорбции водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности протекания реакции газофазного гидрирования ацетилена на катализаторе 0.5%Pd/Сибунит в зависимости от состава реакционной смеси, температуры реакции и присутствия CO. Показано, что для реакционной смеси состава $H_2 : C_2H_2 < 20$ скорость реакции зависит от концентрации водорода и не зависит от концентрации ацетилена, тогда как при отношении реагентов $H_2 : C_2H_2 > 20$ характерна противоположная зависимость. Наблюдаемая закономерность, с высокой вероятностью, обусловлена конкурентной адсорбцией ацетилена и водорода на активных центрах катализатора.

Установлено, что с ростом температуры реакции (от 30 до 85°C) селективность образования этилена и олигомеров постепенно понижается, что сопровождается увеличением доли этана в продуктах реакции. Предположительно это происходит за счет появления на поверхности катализатора более крупных реакционных центров, доступных для реадсорбции этилена.

Показано, что при добавлении CO в реакционную смесь до мольного отношения $CO : C_2H_2 = 0.1$ практически полностью блокируются центры реадсорбции C_2H_4 , на которых происходит его последующее гидрирование до этана, и селективность по этилену резко возрастает от 4 до 73%. Дальнейшее увеличение отношения $CO : C_2H_2$ до 1 приводит к постепенному уменьшению количества центров, доступных для адсорбции водорода, и к закономерному подавлению каталитической активности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–

2020 гг. по направлению V. 46 (проект V. 46.2.5, номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИ-ОКТР № АААА-А17-117021450096-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Шмелев В.М., Семенов И.В., Шаповалова О.В., Фокин И.Г., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Тарасов А.И., Дмитрук А.С., Тимофеев К.А. // Горение и взрыв. 2015. Т. 8. № 1. С. 71.
2. Белов Г.П. // Катализ в пром-сти. 2014. № 3. С. 13.
3. Тюрин А.А., Еременко Б.А., Удалова Е.А. // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20. № 1. С. 149.
4. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаиш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. С. 147.
5. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н., Таванян Л.А. // Нефтегазохимия. 2016. № 2. С. 38.
6. Liu X., Li Y., Lee J.W., Hong C.-Y., Mou C.-Y., Jang B.W.L. // Appl. Catal. A. Gen. 2012. V. 439. P. 8.
7. Yan X., Wheeler J., Jang B., Lin W.-Y., Zhao B. // Appl. Catal. A. Gen. 2014. V. 487. P. 36.
8. Borodziski A., Bond G.C. // Catal. Rev. 2006. V. 48. P. 91.
9. Pat. US20070191655 A1 USA, 2007.
10. Pat. US20070021638 A1 USA, 2007.
11. Липидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. 450 с.
12. Шитова Н.Б., Шляпин Д.А., Афонасенко Т.Н., Кудря Е.Н., Цырульников П.Г., Лихолобов В.А. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 259.
13. Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Mironenko O.O., Anoshkina E.A., Temerev V.L., Shitova N.B., Kochubey D.I., Tsyru'nikov P.G. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2012. V. 358. P. 152.
14. Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Shitova N.B., Kochubey D.I., Tsyru'nikov P.G. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2015. V. 403. P. 10.
15. Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Тренихин М.В., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. № 7. С. 31.
16. Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Леонтьева Н.Н., Герасимов Е.Ю., Просвиринов И.П., Вершинин В.И., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 2. С. 152.
17. Glyzdova D.V., Vedyagin A.A., Tsapina A.M., Kaichev V.V., Trigub A.L., Trenikhin M.V., Shlyapin D.A., Tsyru'nikov P.G., Lavrenov A.V. // Appl. Catal. A. 2018. V. 563. P. 18.
18. Borodziski A., Bond G.C. // Catal. Rev. 2008. V. 50. P. 379.
19. Рассолов А.В., Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Криворученко Д.С., Машковский И.С., Якушев И.А., Варгафтик М.Н., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 6. С. 865.
20. Барбов А.В., Филиппов Д.В., Меркин А.А., Прозоров Д.А. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 1026.
21. Vattuone L., Yeo Y.Y., Kose R., King D.A. // Surf. Sci. 2000. V. 447. P. 1.
22. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248.
23. Pradier C.M., Mazina M., Berthier Y., Oudar J. // J. Mol. Catal. 1994. V. 89. P. 211.
24. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегеп Ю.Ф. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия, 1991. 416 с.
25. Bos A.N.R., Westerterp K.R. // Chem. Eng. Process. 1993. V. 32. P. 1.
26. Liu Y., McCue A.J., Miao C., Feng J., Li D., Anderson J.A. // J. Catal. 2018. V. 364. P. 406.
27. Garcia-Mota M., Bridier B., Perez-Ramirez J., Lopez N. // J. Catal. 2010. V. 273. P. 92.
28. Zhang Y., Diao W., Williams C.T., Monnier J.R. // Appl. Catal. A. 2014. V. 469. P. 419.
29. Bond G.C., Wells P.B. // J. Catal. 1965. V. 5. P. 65.
30. Inoue Y., Yasumori I. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 880.
31. Borodziński A., Gołębiowski A. // Langmuir. 1997. V. 13. № 5. P. 883.
32. Li J.N., Pu M., Ma C.C., Tian Y., He J., Evans D.G. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2012. V. 359. P. 14.
33. Al-Ammar A.S., Webb G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. V. 75. P. 1900.
34. Larsson M., Jansson J., Asplund S. // J. Catal. 1998. V. 178. № 1. P. 49.
35. López N., Bridier B., Pérez-Ramírez J. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 9346.