НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 3, с. 388–396

УДК 544.478.13

ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА Pd–Zn/СИБУНИТ-КАТАЛИЗАТОРЕ: ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2021 г. Д. В. Глыздова[1,*], Т. Н. Афонасенко[1], В. Л. Темерев[1], Д. А. Шляпин[1]

[1] *Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, 644040 Россия*
**E-mail: omsk-glyzdova@mail.ru*

Поступила в редакцию 26 января 2021 г.
После доработки 23 марта 2021 г.
Принята к публикации 12 апреля 2021 г.

Изучено влияние присутствия растворителя N-метил-2-пирролидона (NMP) на свойства катализатора Pd–Zn/сибунит в реакции гидрирования газовой смеси, обогащенной ацетиленом и водородом. Установлено, что в среде NMP за счет избирательной растворимости алкенов и алкинов, а также действия биметаллических Pd–Zn-центров происходит эффективное подавление превращений образующегося C_2H_4 так, что селективность по этилену достигает 85% при конверсии ацетилена > 90%. Действие этих факторов нивелирует модифицирующее влияние монооксида углерода на селективность образования этилена. Установлено, что в условиях жидкофазной реакции катализатор Pd–Zn/сибунит демонстрирует устойчивость каталитических свойств с выходом этилена 77%.

Ключевые слова: селективное гидрирование ацетилена, гидрирование, биметаллические катализаторы, Pd–Zn, углеродный носитель сибунит, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0028242121030102

Переработка природного и попутного нефтяных газов в более ценные углеводороды (УВ) является важной научно-технической задачей, решаемой в настоящее время через получение синтез-газа паровой конверсией метана с последующим его превращением в жидкие УВ [1], метанол или диметиловый эфир [2]. Однако развиваются и альтернативные способы переработки, например, процесс углекислотной конверсии метана [3], опытная технология GTL («gas-to-liquid» – газ в жидкость) по превращению природного газа в компоненты моторных топлив [4]. Последняя была предложена фирмой Synfuels Int. Inc. и включает стадии высокотемпературного окислительного пиролиза природного газа с получением ацетилена, стадию абсорбции C_2H_2 растворителем, селективное жидкофазное каталитическое гидрирование ацетилена до этилена и олигомеризацию этилена с получением углеводородов C_6–C_{11} – компонентов моторных топлив. Жидкофазное гидрирование ацетилена в этилен выступает ключевой стадией описанной технологии и должно протекать с высокой селективностью по алкену.

Катализаторы жидкофазного гидрирования ацетилена представлены в патентной литературе [5, 6]. Как правило, в качестве активного компонента в них используют палладий, нанесенный на различные носители. Для увеличения селективности по целевому продукту и предотвращения быстрой дезактивации палладий модифицируют соединениями серебра [7], золота [8], цинка [9] и др. Такие биметаллические системы отличаются более высокой селективностью по этилену и устойчивостью к дезактивации [10], что связано с формированием совместных биметаллических фаз и, соответственно, проявлением геометрической («разбавление» модификатором соседних атомов палладия) и электронной (изменение электронного состояния палладия) составляющих взаимодействия палладия и элемента-модификатора [11, 12].

Стоит отметить, что в настоящее время также известны работы по гидрированию концентрированных ацетиленсодержащих газовых смесей в газофазном режиме [13–16]. Очевидно, аппаратурное оформление газофазного процесса проще, чем

жидкофазного и экономически более целесообразно. Поэтому существует необходимость сопоставления показателей селективности образования целевого продукта, достигаемых при гидрировании ацетилена в газофазном режиме и в присутствии растворителя. В работе Hou R. и соавторов [16] на примере Pd/LSA-SiO_2 (LSA (low surface area silica) – оксид кремния с низкой удельной поверхностью < 1 $м^2$/г) было показано, что гидрирование ацетилена в среде селективного растворителя N-метил-2-пирролидона (NMP) позволяет значительно увеличить селекитивность по этилену за счет высокой разницы в растворимости алкина и алкена. Вместе с тем, в литературе отсутствуют сведения о том, как растворитель влияет на свойства биметаллических систем.

Помимо модифицирования палладия вторым металлом, для увеличения селективности реакции по алкену часто применяют прием по введению в реакционную среду добавки монооксида углерода [12, 14, 17–19]. CO работает как каталитический яд: молекулы CO отравляют центры адсорбции этилена и, тем самым, предотвращают его дальнейшие превращения. Однако при этом значительно подавляется активность катализатора за счет вытеснения части молекул алкина с поверхности и замещения их на CO. Стоит отметить, что влияние добавки CO на свойства модифицированных палладиевых катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена в среде NMP также не было подробно разобрано ранее.

Таким образом, цель данной работы состояла в изучении влияния присутствия растворителя (NMP) и добавки монооксида углерода на каталитические свойства биметаллических Pd–Zn-катализаторов, нанесенных на углеродный материал сибунит, в реакции гидрирования газовой смеси, обогащенной ацетиленом и водородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя катализаторов использовали синтетический пористый углеродный материал сибунит с удельной поверхностью 336 $м^2$/г (опытное производство ЦНХТ ИК СО РАН). Гранулы сибунита тщательно промывали дистиллированной водой, сушили, фракционировали (размер гранул 0.07–0.09 мм) и обрабатывали 5%-ным раствором HNO_3 для закрепления на поверхности носителя кислородсодержащих групп, являющихся центрами хемосорбции предшественников металлов [20]. Катализаторы получали методом пропитки по влагоемкости. В случае Pd–Zn/сибунита пропиточный раствор содержал нитраты палладия и цинка, а в случае Pd/сибунита – нитрат палладия. Образцы высушивали на водяной бане до воздушно-сухого состояния при постоянном перемешивании, после чего подвергали дополнительной термообработке в сушильном шкафу при 120°C в течение 3 ч. Для перевода металлов в восстановленное состояние катализаторы обрабатывали в токе H_2 (60 мл/мин) при 500°C в течение 5 ч. Содержание палладия в катализаторах составляло 0.5 мас. %, а цинка 0.31 мас. %, что соответствует мольному соотношению Pd:Zn = 1:1. Готовые образцы хранили в эксикаторе в атмосфере гелия, чтобы исключить их контакт с воздухом.

Каталитические испытания в реакции гидрирования ацетилена в этилен проводили в проточном режиме при атмосферном давлении в интервале температур от 25 до 95°C. Реакционнная газовая смесь содержала 4.00 об. % ацетилена и 96.00 об. % водорода и подавалась в реактор с объемной скоростью 100 мл/мин. Газофазное гидрирование проводили в стеклянном реакторе проточного типа диаметром 1 см. Навеску катализатора смешивали с инертным разбавителем (кварц, фракция 0.07–0.09 мм) для формирования слоя объемом 1 $см^3$. Жидкофазное гидрирование проводили во встряхиваемом (частота качаний 7–8 $с^{-1}$) безградиентном проточном термостатируемом реакторе [21], в который помещали навеску катализатора и приливали растворитель NMP (8.0 мл), обладающий высокой емкостью по ацетилену [16]. В некоторых экспериментах в реакционную смесь добавляли монооксид углерода в количестве от 0.125 до 1.75 об. %.

Состав смеси продуктов реакции определяли с помощью хроматографа «Хромос ГХ-1000», снабженного капиллярной колонкой (25 м × 0.32 мм; T = 60°C, неподвижная фаза – SiO_2) и пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот. Периодичность отбора пробы составляла 35 мин. Степень превращения ацетилена [$X(C_2H_2)$, %], селективности образования этилена [$S(C_2H_4)$, %] и побочных продуктов – этана

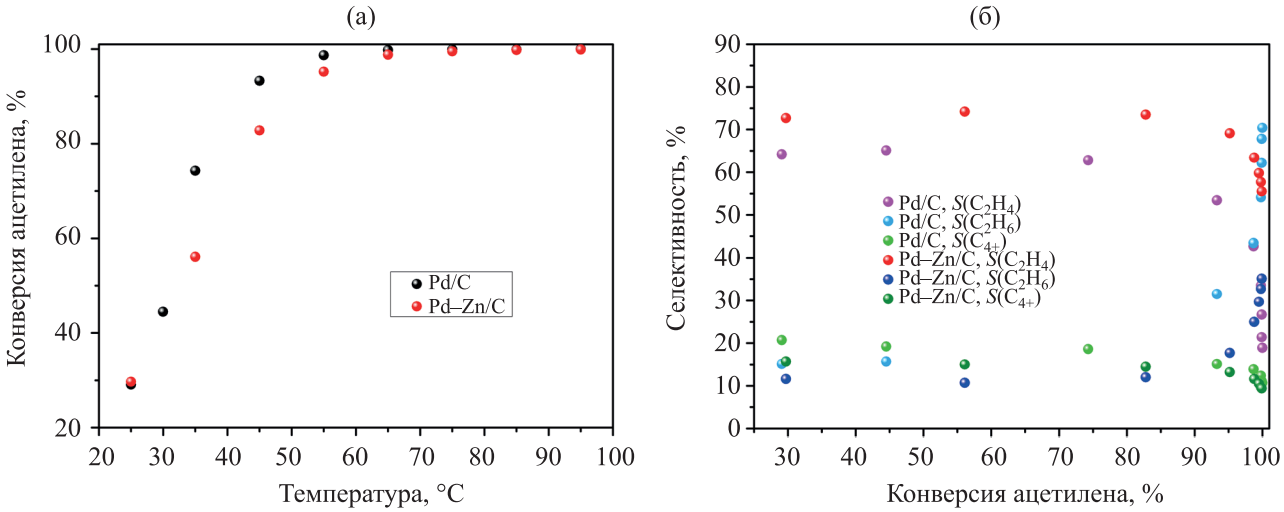

Рис. 1. Каталитические свойства образцов Pd/сибунит и Pd–Zn/сибунит в реакции газофазного гидрирования ацетилена: (а) конверсия ацетилена, (б) селективность образования продуктов реакции ($m_{кат}$ = 10.0 мг; состав газовой смеси: 4.00 об. % C_2H_2 и 96.00 об. % H_2).

[$S(C_2H_6)$, %] и олигомеров [$S(C_{4+})$, %] рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям соответствующих пиков на хроматограмме [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состояние активного компонента нанесенных катализаторов Pd/сибунит и Pd–Zn/сибунит было исследовано ранее [22]. Согласно полученным результатам, активный компонент монометаллического образца представлен сферическими частицами металла со средним диаметром 7.2 нм, равномерно распределенными по поверхности носителя. Биметаллический катализатор Pd–Zn/сибунит характеризуется присутствием более дисперсных и однородных по размерам частиц. Максимум гистограммы распределения частиц по размерам соответствует 4–5 нм, а средний диаметр составляет 4.8 нм. При этом наряду с частицами монометаллического палладия и окисленного цинка образец содержит интерметаллические частицы тетрагональной структуры, близкие по составу к PdZn.

Каталитические свойства в реакции газофазного гидрирования ацетилена

Свойства катализаторов оценивали в реакции газофазного гидрирования ацетилена в температурном интервале 25–95°C. Кривые превращения ацетилена приведены на рис. 1а. Как видно, увеличение температуры реакции от 25 до 45°C приводит к увеличению конверсии ацетилена на Pd/сибунит от 29 до 93%. При 55°C превращение ацетилена превышает 99%. Биметаллический катализатор несколько менее активен: при 45°C конверсия ацетилена составляет 83%, а полное превращение достигается при $T \geq 65$°C. Меньшая активность катализатора Pd–Zn/сибунит может обуславливаться действием менее активных биметаллических центров. Согласно [9, 23] атомы палладия на поверхности интерметаллических частиц Pd–Zn преимущественно находятся в окружении атомов цинка, который не активен в гидрировании. Геометрическое разбавление атомов палладия цинком и донирование электронной плотности от цинка на палладий приводят к снижению активности катализатора. Вместе с тем, большая дисперсность активного компонента в биметаллическом образце нивелирует эффект резкого снижения активности, в связи с чем наблюдаемые отличия не так значительны.

В процессе гидрирования ацетилена возможно образование ряда продуктов. Наряду с гидрированием тройной связи в молекуле C_2H_2 до двойной с образованием целевого этилена, как правило, имеют место побочные реакции образования этана и олигомеров ацетилена. Этан получается, как

путем исчерпывающего гидрирования ацетилена, так и путем гидрирования образующегося этилена. Олигомеры ацетилена (бутан и бутены) образуются по реакции гидроолигомеризации ацетилена [24]. На рис. 1б показаны зависимости селективности по продуктам реакции от конверсии ацетилена. В диапазоне конверсий ацетилена от ~ 30 до 80% преобладающим продуктом реакции является этилен как для Pd/сибунит [$S(C_2H_4)$, = 65%], так и для Pd–Zn/сибунит [$S(C_2H_4)$, = 74%], однако, селективность образования этилена на катализаторе Pd–Zn/сибунит превышает соответствующий параметр, достигаемый на монометаллическом аналоге на ~12 отн. %. Большая селективность образования этилена на Pd–Zn/сибунит обусловлена более эффективным подавлением побочных реакций на биметаллических активных центрах. Согласно литературным данным [9], для биметаллических Pd–Zn-центров снижается прочность адсорбции непредельных соединений. При этом подавление реакции полного гидрирования обуславливается увеличением соотношения констант адсорбции ацетилена и образующегося в ходе гидрирования этилена. С одной стороны, это приводит к снижению активности Pd–Zn/сибунит по сравнению с Pd/сибунитом, но, с другой стороны, повышается вероятность десорбции алкена, что минимизирует возможность его дальнейших превращений.

При высоких конверсиях ацетилена (более ~ 80%) селективность по этилену значительно снижается как для Pd- [$S(C_2H_4)$, = 19%, T = 95°C], так и для Pd–Zn-катализаторов [$S(C_2H_4)$, = 55%, T = 95°C] за счет резкого увеличения количества образующегося этана. Такая зависимость является вполне типичной для процесса гидрирования ацетилена и объясняется следующим:

– при низких конверсиях ацетилен блокирует поверхность палладия, препятствуя гидрированию образующегося этилена. В этом случае преимущественно протекает целевая реакция превращения ацетилена в этилен ($C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$) и наблюдается высокая селективность;

– при высоких конверсиях ацетилена концентрация последнего вблизи поверхности катализатора снижается и появляется возможность адсорбции образующегося этилена, который, взаимодействуя с водородом, превращается в этан по реакции: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ [25].

Каталитические свойства в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена

Известно, что гидрирование газовых смесей, обогащенных ацетиленом и водородом, целесообразно проводить в среде растворителя. Во-первых, растворитель обеспечивает безопасность проведения сильно экзотермического процесса гидрирования ацетилена (ΔH_{298} = –174.5 кДж/моль) и обеспечивает эффективный отвод тепла от катализатора, предотвращая возникновение локальных перегревов. Во-вторых, в литературе имеются сведения, что растворитель может дополнительно влиять на селективность процесса за счет большой разницы в растворимости ацетилена, этилена и водорода [5, 6, 16, 21, 26].

Образцы Pd/сибунит и Pd–Zn/сибунит проявили меньшую активность в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена по сравнению с газофазным процессом, поэтому для проведения каталитических испытаний были использованы большие навески образцов. Различия в активности могут обуславливаться разным содержанием ацетилена в реакционной среде. Если в газофазной реакции состав смеси соответствует заданному (4.00 об. % C_2H_2 и 96.00 об. % H_2), то в жидкофазном процессе растворитель избирательно концентрирует ацетилен [27] так, что его концентрация во много раз превышает концентрацию водорода. Торможение реакции жидкофазного гидрирования может происходить как за счет недостатка гидрирующего агента в зоне реакции, так и за счет блокирования активных центров избытком ацетилена.

Результаты каталитических испытаний Pd/сибунит и Pd–Zn/сибунит в среде растворителя NMP показаны на рис. 2. Кривая превращения биметаллического катализатора смещается в область меньших температур относительно Pd/сибунит: 50%-ное превращение ацетилена достигается при 35°C на Pd–Zn/сибунит и при 42°C на Pd/сибунит, что свидетельствует о более высокой активности биметаллической системы (рис. 2а). Можно предположить, что углеводородные отложения, формирующиеся на поверхности Pd–Zn-катализатора в процессе реакции, более эффективно удаляются в среде растворителя, что обуславливает наблюдаемое увеличение характеристик активности [28].

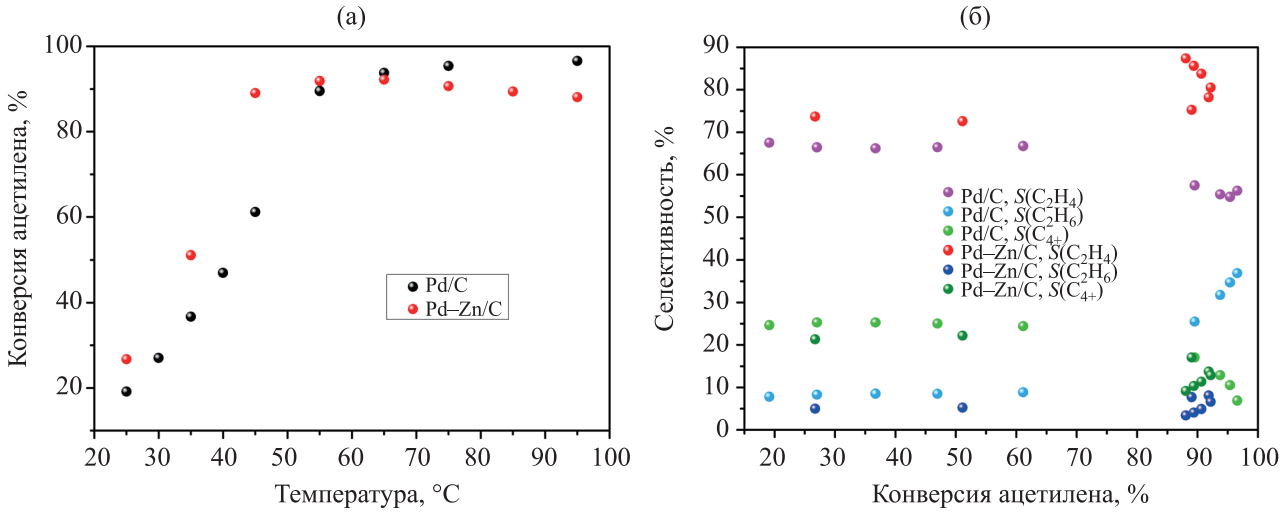

Рис. 2. Каталитические свойства образцов Pd/сибунит и Pd–Zn/сибунит в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в среде NMP: (а) конверсия ацетилена, (б) селективность образования продуктов реакции ($m_{кат}$ = 20.0 мг; состав газовой смеси: 4.00 об. % C_2H_2 и 96.00 об. % H_2).

Зависимости селективности по этилену от конверсии ацетилена для Pd/сибунит и Pd–Zn/сибунит до $X(C_2H_2)$ ~ 80% в жидкофазной реакции (рис. 2б) подобны зависимостям, полученным в газофазном режиме. Селективность образования этилена на Pd–Zn/сибунит составляет ~ 74%, что на ~ 11 отн. % превышает избирательность действия монометаллического катализатора. При этом в среде растворителя (по сравнению с газофазной реакцией) как для Pd-, так и для Pd–Zn-образцов, зафиксировано двукратное сокращение количества этана и увеличение доли продуктов гидроолигомеризации C_2H_2 на ~ 27 отн. %. В первую очередь, это связано с высокой концентрацией ацетилена, растворенного в NMP [16, 27] и, соответственно, с высокой степенью покрытия поверхности катализатора его молекулами. Это препятствует реадсорбции образующегося этилена и, напротив, благоприятствует межмолекулярному взаимодействию между адсорбированными молекулами ацетилена с образованием продуктов C_{4+}.

Согласно [16], соотношение количества растворенного ацетилена и этилена в NMP при 40°C соответствует 18.5. С повышением температуры растворимость углеводородов снижается, что более явно выражено для C_2H_2, чем для C_2H_4. Так, при 100°C данное соотношение растворенных углеводородов понижается до 10.9. При $X(C_2H_2) > 90\%$ ($T > 55$°C) из-за сокращения стационарной концентрации растворенного C_2H_2 и, соответственно, увеличения доли C_2H_4 на катализаторе Pd/сибунит, происходит перераспределение количества образующихся этана и олигомеров ацетилена: содержание этана растет, а олигомеров – падает. Вследствие появления возможности избыточного гидрирования этилена селективность его образования падает до ~ 55%.

В случае Pd–Zn/сибунит с увеличением температуры выше 55°C [$X(C_2H_2) > 90\%$] селективности образования побочных продуктов резко снижаются, а селективность образования этилена увеличивается. При T = 95°C селективности по C_2H_4, C_2H_6 и олигомерам C_{4+} составляют 87, 4 и 9% соответственно. Следовательно, можно констатировать, что на биметаллическом Pd–Zn-катализаторе при проведении реакции в среде NMP происходит эффективное подавление превращения образующегося этилена. Можно предположить, что это связано с облегчением десорбции этилена с биметаллической поверхности по сравнению с монометаллической в Pd/сибунит [9]. Скорость десорбции этилена с Pd–Zn увеличивается с повышением температуры реакции и может превышать скорость его гидрирования в этан, поэтому наиболее вероятный путь образования этана состоит в реадсорбции образующегося этилена. В то же время, в среде NMP с повышением температуры реакции растворимость

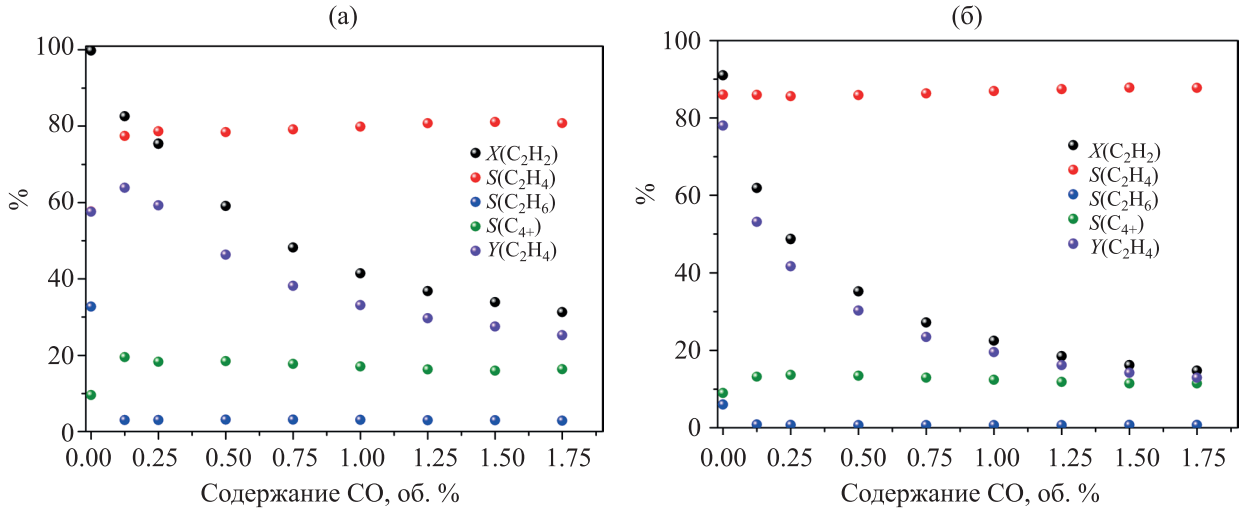

Рис. 3. Влияние содержания CO в реакционной смеси на свойства катализатора Pd–Zn/сибунит в реакции гидрирования ацетилена ($m_{кат}$ = 50.0 мг, T = 85°C, состав газовой смеси: 4.00 об. % C_2H_2, 94.25–96.00 об. % H_2, 0–1.75 об. % CO): (а) без растворителя; (б) в среде NMP.

этилена значительно снижается. Это повышает вероятность десорбции этилена из жидкой фазы сразу после образования на поверхности катализатора, блокируя его дальнейшие превращения.

Изучение влияния добавки монооксида углерода на свойства Pd–Zn/сибунит

Добавление CO в реакционную среду приводит к значительному увеличению селективности реакции гидрирования ацетилена за счет повышенной склонности CO к сорбционному взаимодействию с поверхностью катализатора [12]. Для газофазных процессов гидрирования установлено, что за счет более высокой теплоты адсорбции CO на палладии (92–96 кДж/моль [29, 30]) по сравнению с этиленом (76 кДж/моль [29]) CO вытесняет C_2H_4 с поверхности катализатора в момент образования и подавляет вторичную реакцию его гидрирования [12]. При этом и CO, и ацетилен (теплота адсорбции C_2H_2 на Pd(100) равна 112 кДж/моль [29]) более прочно адсорбируются на поверхности палладия, конкурируют за активные центры катализатора. Вследствие вытеснения молекулами CO части адсорбированного C_2H_2 и сокращения количества центров адсорбции водорода [17, 18] активность катализатора в присутствии CO значительно снижается.

В данном исследовании было изучено влияние добавки CO на свойства катализатора Pd–Zn/сибунит в условиях газофазного и жидкофазного гидрирования ацетилена. Ранее для Pd/сибунит нами было показано, что закономерности протекания газофазных реакций на поверхности нанесенных палладиевых катализаторов в системе C_2H_2–CO–H_2 справедливы и для процессов, протекающих в жидкой фазе [21]. Однако, свойства Pd–Zn-катализатора, нанесенного на углеродный материал сибунит, в реакции гидрирования ацетилена в среде NMP в присутствии CO рассмотрены не были.

Каталитические свойства образца Pd–Zn/сибунит в зависимости от содержания CO в реакционной смеси показаны на рис. 3. В случае газофазного процесса (рис. 3а) введение CO в количестве 0.125 об. % приводит к повышению селективности образования этилена от 58 до 77%. Одновременно, сокращается количество этана от 33 до 3% и увеличивается количество олигомеров от 9 до 19%. Модифицирующий эффект CO для катализатора Pd–Zn/сибунит проявляется более слабо, чем для Pd/сибунит [14], что свидетельствует о присутствии меньшего количества центров адсорбции этилена на модифицированной поверхности Pd–Zn-образца. Вероятно, электронный и геометрический эффекты, которые оказывает CO на центры палладия, в значительной степени уже реализуются в системе Pd–Zn/сибунит за счет образования биметаллической фазы Pd–Zn. При дальнейшем увеличении содержания CO в смеси от 0.125 до

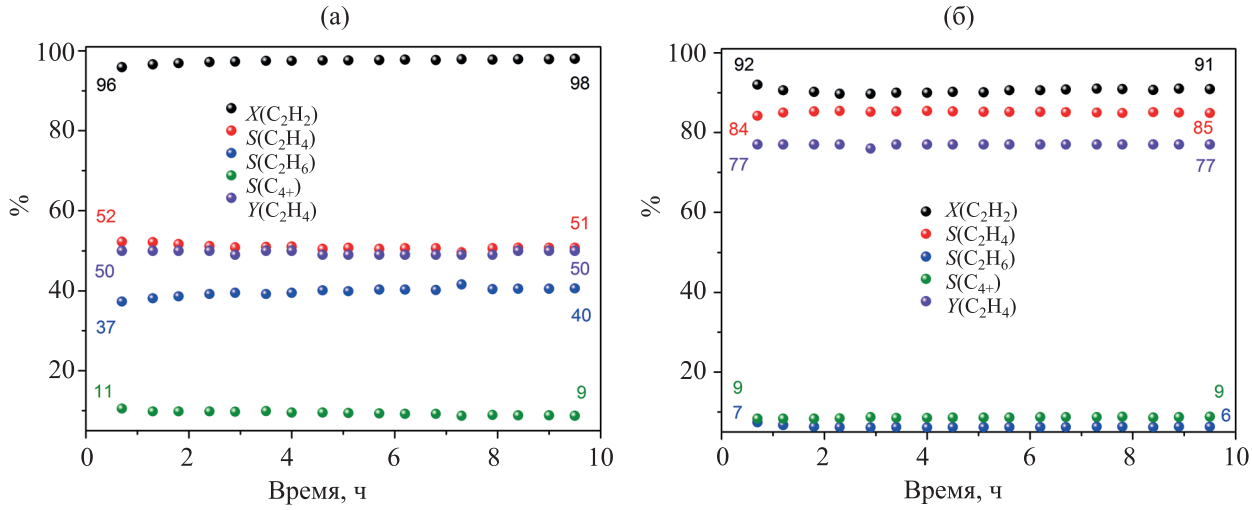

Рис. 4. Влияние продолжительности воздействия реакционной смеси (4.00 об. % C_2H_2 и 96.00 об. % H_2) на свойства образцов Pd/сибунит (а) и Pd–Zn/сибунит (б) в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в среде NMP ($m_{кат}$ = 20.0 мг; T = 85°C).

1.75 об. % состав продуктов изменяется незначительно: селективность по этилену достигает 81%, олигомерам – 16%, этану – остается на уровне 3%. Это указывает на то, что блокирование центров адсорбции C_2H_4 молекулами CO происходит уже при малом содержании CO в смеси (0.125 об. %). При этом блокируется и часть центров адсорбции ацетилена, обуславливая снижение конверсии от 100 до 83%. С увеличением содержания CO до 1.75 об. % конверсия ацетилена снижается до 31% за счет сокращения числа центров адсорбции ацетилена и водорода.

В случае жидкофазной реакции введение CO не приводит к значимому изменению селективности по целевому продукту: селективность по этилену сохраняется на уровне 85–87% (рис. 3б). Предполагается, что причина отсутствия влияния CO на селективность по этилену связана, во-первых, с работой селективных биметаллических Pd–Zn-центров и, во-вторых, с действием селективного растворителя NMP, который вследствие избирательной растворимости реагентов создает благоприятные условия для протекания целевой реакции. Закономерности изменения конверсии ацетилена в зависимости от содержания CO в смеси аналогичны закономерностям, наблюдаемым в газофазной реакции. В исследуемом интервале содержаний CO, конверсия ацетилена снижается от 91 до 15%. Наряду с конкурентной адсорбцией CO и C_2H_2, дополнительное влияние может оказывать недостаток активированного на палладии водорода [28]. В пользу данного тезиса свидетельствуют увеличение количества олигомеров C_{4+} и резкое сокращение количества этана в продуктах реакции, обусловленные недостаточным количеством гидрирующего агента в зоне реакции.

Исследование стабильности каталитических свойств образцов

В связи с тем, что катализатор Pd–Zn/сибунит проявил высокую селективность в реакции гидрирования ацетилена при проведении процесса в среде растворителя, было важно проверить стабильность его работы в ходе длительных испытаний. Испытания проводили при T = 85°C в течение 10 ч в среде NMP. Для сравнения в тех же условиях был испытан монометаллический образец Pd/сибунит (рис. 4).

Как видно из рис. 4, каталитические свойства изучаемых систем характеризуются высокой стабильностью. Следовательно, активный компонент как Pd/сибунит, так и Pd–Zn/сибунит образцов не претерпевает значимых изменений в выбранных условиях эксперимента. Ранее нами было показано [31], что катализатор Pd/сибунит претерпевает дезактивацию, выраженную в снижении каталитической активности (на ~ 10%) при проведении реакции гидрирования ацетилена в газофазном режиме. Дезактивация протекала за счет появле-

ния на поверхности катализатора относительно легких (преимущественно C_4) олигомеров ацетилена. Опираясь на литературные данные [32], можно предположить, что растворитель NMP способствует очищению поверхности катализаторов путем удаления углеводородных отложений и, тем самым, обеспечивает высокую стабильность каталитических свойств образцов.

Выход этилена на биметаллическом катализаторе составляет 77%, что на 35 отн. % превышает выход, достигаемый на Pd/сибунит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучено влияние присутствия растворителя N-метил-2-пирролидона на каталитические свойства биметаллического Pd–Zn-катализатора, нанесенного на углеродный материал сибунит, в реакции гидрирования газовой смеси, обогащенной ацетиленом и водородом. Установлено, что в среде растворителя происходит эффективное подавление превращений образующегося этилена, что обуславливает достижение высокой селективности по алкену (85%) даже при высокой конверсии исходного алкина (> 90%). Предполагается, что высокая селективность катализатора достигается как за счет работы биметаллических Pd–Zn-центров, так и за счет избирательной растворимости в NMP исходных веществ и продуктов реакции. Показано, что симбатное селективное действие перечисленных факторов нивелирует модифицирующий эффект добавки монооксида углерода на селективность образования этилена. Установлено, что в условиях жидкофазной реакции при длительном воздействии реакционной среды (10 ч) и высокой степени превращения ацетилена (> 90%) катализатор Pd–Zn/сибунит демонстрирует устойчивость каталитических свойств с выходом этилена 77%.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Глыздова Дарья Владимировна, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-7228-2807

Афонасенко Татьяна Николаевна, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-0045-5841

Темерев Виктор Леонидович, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-4524-4178

Шляпин Дмитрий Андреевич, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-6280-9292

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елисеев О.Л.* Технологии «газ в жидкость» // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 6. С. 53–62.
2. *Zonetti P.C., Gaspar A.B., Mendes F.M.T., Sobrinho E.V., Sousa-Aguiar E.F., Appel L.G.* Fischer–Tropsch synthesis and the generation of DME *in situ* // Fuel Proc. Tech. 2010. V. 91. № 5. P. 469–475. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.12.006
3. *Pakhare D., Spivey J.* A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7813–7837. https://doi.org/10.1039/C3CS60395D
4. *Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C.* The ECLAIRS process for converting natural gas to hydrocarbon liquids. Dallas, 2004. 13 p.
5. *Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C.* Process for liquid phase hydrogenation // Patent USA US № 8410015B2. 2013.
6. *Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C.* Catalyst formulation for hydrogenation // Patent USA US № 8460937B2. 2013.
7. *Zhang J., Sui Z., Zhu Y-A., Chen D., Zhou X., Yuan W.* Composition of the green oil in hydrogenation of acetylene over a commercial Pd–Ag/Al_2O_3 catalyst // Chem. Eng. Technol. 2016. V. 39. № 5. P. 865–873. https://doi.org/10.1002/ceat.201600020
8. *Zhang Y., Diao W., Williams C.T., Monnier J.R.* Selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene using Ag– and Au–Pd/SiO_2 bimetallic catalysts prepared by electroless deposition // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 469. P. 419–426. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.024
9. *Zhou H., Yang X., Li L., Liu X., Huang Y., Pan X., Wang A., Li J., Zhang T.* Pd–Zn Intermetallic Nanostructure with Pd–Zn–Pd Ensembles for Highly Active and chemoselective semi-hydrogenation of acetylene // ACS Catal. 2016. V. 6. № 2. P. 1054–1061. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01933
10. *Zhang L., Zhou M., Wang A., Zhang T.* Selective hydrogenation over supported metal catalysts: from

nanoparticles to single atoms // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 2. P. 683–733. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00230
11. *Ravanchi M.T, Sahebdelfar S., Komeili S.* Acetylene selective hydrogenation: a technical review on catalytic aspects // Rev. Chem. Eng. 2018. V. 34. № 2. P. 215–237. https://doi.org/10.1515/revce-2016-0036
12. *Borodziski A., Bond G.C.* Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 2: Steady-state kinetics and effects of palladium particle size, carbon monoxide, and promoters // Catalysis Reviews. 2008. V. 50. P. 379–469. https://doi.org/10.1080/01614940802142102
13. *Kang L., Cheng B., Zhu M.* Pd/MCM-41 catalyst for acetylene hydrogenation to ethylene // R. Soc. Open Sci. 2019. V. 6. № 11. 191155. https://doi.org/10.1098/rsos.191155
14. *Шляпин Д.А., Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Темерев В.Л., Цырульников П.Г.* Гидрирование ацетилена в этилен в обогащенной водородом газовой смеси на катализаторе Pd/сибунит // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 479–485. https://doi.org/10.1134/S0023158419040165
15. *Xu Z., Zhou S., Zhu M.* Ni catalyst supported on nitrogen-doped activated carbon for selective hydrogenation of acetylene with high concentration // Catalysis Communications. 2021. V. 149. P. 106241. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106241
16. *Hou R., Wang T., Lan X.* Enhanced selectivity in the hydrogenation of acetylene due to the addition of a liquid phase as a selective solvent // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 13305–13312. https://doi.org/10.1016/10.1021/ie303630p
17. *Larsson M., Jansson J., Asplund S.* The Role of coke in acetylene hydrogenation on Pd/α-Al_2O_3 // J. Catal. 1998. V. 178. № 1. P. 49–57. https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2128
18. *López N., Bridier B., Pérez-Ramírez J.* Discriminating reasons for selectivity enhancement of CO in alkyne hydrogenation on palladium // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 9346–9350. https://doi.org/10.1021/jp711258q
19. *Афонасенко Т.Н., Темерев В.Л., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г.* Жидкофазное гидрирование ацетилена в этилен в проточном режиме на катализаторах Pd/Al_2O_3 и Pd–Ga/Al_2O_3 в присутствии CO // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 1. С. 110–116. https://doi.org/10.1134/S107042721901001 8X
20. *Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В.* Каталитическое дегидрирование на углероде // Химия твердого топлива. 2020. № 6. С. 5–14.
21. *Шитова Н.Б., Шляпин Д.А., Афонасенко Т.Н., Кудря Е.Н., Цырульников П.Г., Лихолобов В.А.* Жидкофазное гидрирование ацетилена на катализаторе Pd/сибунит в присутствии оксида углерода(II) // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 259–265. https://doi.org/10.1134/S0023158411020170
22. *Glyzdova D.V., Vedyagin A.A., Tsapina A.M., Kaichev V.V., Trigub A.L., Trenikhin M.V., Shlyapin D.A., Tsyrulnikov P.G., Lavrenov A.V.* A study on structural features of bimetallic Pd-M/C (M: Zn, Ga, Ag) catalysts for liquid-phase selective hydrogenation of acetylene // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 563. P. 18–27. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.06.029
23. *Машковский И.С., Ткаченко О.П., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю.* Новые высокоселективные катализаторы гидрирования на основе биметаллических ацетатных комплексов // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 5. С. 798–805. https://doi.org/10.1134/S0023158409050206
24. *Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.* Гидроолигомеризация непредельных углеводородов – основа новых технологий получения компонентов моторных топлив // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 3. С. 220–227. https://doi.org/10.1134/S2070050417040055
25. *Moses J.M., Weiss A.H., Matusek K., Guczi L.* The effect of catalyst treatment on the selective hydrogenation of acetylene over palladium/alumina // J. of Catalysis. 1984. V. 86. № 2. P. 417–426. https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90387-7
26. *Hou R., Lan X., Wang T.* Selective hydrogenation of acetylene on Pd/SiO_2 in bulk liquid phase: a comparison with solid catalyst with ionic liquid layer (SCILL) // Catalysis Today. 2015. V. 251. P. 47–52. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.006
27. *Гайле А.А., Залищевский Г.Д.* N-метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2005.
28. *Asplund S., Fornell C., Holmgren A., Irandoust S.* Catalyst deactivation in liquid- and gas-phase hydrogenation of acetylene using a monolithic catalyst reactor // Catalysis Today. 1995. V. 24. P. 181–187. https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00023-9
29. *Vattuone L., Yeo Y.Y., Kose R., King D.A.* Energetics and kinetics of the interaction of acetylene and ethylene with Pd{100} and Ni{100} // Surf. Sci. 2000. V. 447. P. 1–14. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)01192-9
30. *Dropsch H., Baerns M.* CO adsorption on supported Pd catalysts studied by adsorption microcalorimetry and temperature programmed desorption // Appl. Catal. A. General.1997. V. 158. P. 163–183. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00418-8
31. *Glyzdova D.V., Afonasenko T.N., Talsi V.P., Shlyapin D.A.* Stability of Pd/Sibunit and Pd–M/Sibunit (M: Zn, Ag) catalysts for gas-phase acetylene hydrogenation // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2301. 030005:1–4. https://doi.org/10.1063/5.0032868
32. *Edvinsson R.K., Holmgren A.M. Irandoust S.* Liquid-Phase Hydrogenation of Acetylene in a Monolithic Catalyst Reactor // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 94–100. https://doi.org/10.1021/ie00040a007