

# СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 1,3-ПЕНТАДИЕНА НА МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ И ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2022 г. Л. М. Кустов<sup>a, b, \*</sup>, А. Л. Тарасов<sup>a</sup>, Boqing Xu<sup>c</sup>, Xuezhhi Duan<sup>d</sup>, Yanhui Yang<sup>e</sup>, А. Л. Кустов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 47

<sup>b</sup> ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, Россия, 119992 Москва, Ленинские горы 1, стр. 3

<sup>c</sup> Tsinghua University, China, 100084 Beijing

<sup>d</sup> East China University of Science and Technology, China, 200237 Shanghai

<sup>e</sup> School of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, China, 210094 Nanjing

\*e-mail: LMK@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 08.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 28.12.2021 г.

Изучены каталитические свойства палладиевых и никелевых, в том числе сульфидированных катализаторов, а также биметаллических Pd-Ag катализаторов в гидрировании 1,3-пентадиена в пентены. Сульфидирование никелевых и палладиевых катализаторов приводит к существенному увеличению селективности по олефинам. Палладиевые катализаторы более активны при низких температурах реакции, однако сульфидированные Ni-катализаторы не уступают палладиевым в селективности по олефинам и производительности. Разработаны палладиевые катализаторы с ультранизким содержанием палладия (0.04 масс %), которые на порядок превосходят остальные изученные катализаторы по частоте оборотов.

Ключевые слова: катализ, никель, палладий, сульфидирование, гидрирование, 1,3-пентадиен

DOI: 10.31857/S051474922205010X, EDN: CVADYV

## ВВЕДЕНИЕ

Очистка олефинов от диенов и ацетиленовых углеводородов – важная практическая задача, поскольку примеси диенов и ацетиленов в мономерах (олефинах) отравляют катализаторы полимеризации. Катализатор должен селективно гидрировать диен в олефин, но не в алкан [1–6]. Палладиевые катализаторы гидрирования имеют существенный недостаток, связанный с одновременным протеканием олигомеризации диена с образованием так называемого «зеленого масла» и избыточного гидрирования до алкана [1, 2].

Для селективного гидрирования диеновых углеводородов используются обычно нанесенные палладиевые катализаторы [3], хотя было уста-

новлено, что более дешевые сульфидированные никелевые системы также проявляют активность в этой реакции, но при более высоких температурах (около 200°C) [4].

Целью данной работы являлось сравнение каталитических свойств в реакции селективного гидрирования легких диеновых углеводородов на примере гидрирования 1,3-пентадиена (пиперилена) в олефины с использованием исходных и сульфидированных Pd- и Ni-катализаторов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В гидрировании пиперилена до пентенов были испытаны два типа катализаторов: сульфидированные катализаторы Ni(Cu)/SiO<sub>2</sub> и катализато-

ры на основе Pd, нанесенные на оксид алюминия ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В случае оксида алюминия были приготовлены и испытаны как сульфидированные, так и несulfидированные катализаторы.

Pd-Содержащие катализаторы показали ярко выраженную зависимость активности и селективности от соотношения водород/субстрат в реакционном сырье: максимальный выход пентенов был достигнут при умеренных (~ 1.5) соотношениях водород/субстрат.

Испытания различных катализаторов позволили выявить лучшие Pd- и Ni-катализаторы, среди которых наиболее интересны сульфидированный катализатор 0.47%Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сульфидированный катализатор 8%Ni/SiO<sub>2</sub> и биметаллическая система 0.04%Pd–0.5%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти катализаторы продемонстрировали высокую конверсию пентадиена – до 98% при селективности по пентенам до 98%.

Сульфидирование катализаторов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует протеканию реакции селективного (частичного) гидрирования пиперилена, что позволяет увеличить выход пентенов. Результаты испытаний показывают, что принципиальной разницы в каталитических свойствах образцов, сульфидированных при разных температурах (200–400°C), нет. Таким образом, сульфидирование можно проводить в довольно мягких условиях (200°C).

Для сравнения в реакции гидрирования пиперилена был протестирован катализатор 0.47%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сульфидированный в соответствующих ус-

ловиях. Катализатор восстанавливали в водороде при 200°C или 400°C в течение 2 ч. В табл. 1, 2 представлены каталитические данные для этого катализатора. Видно, что образец активен уже при комнатной температуре и его селективность существенно зависит от молярного соотношения H<sub>2</sub>/диен в реакционной смеси. При соотношениях ниже 1.5 гидрирование, приводящее к образованию пентенов, протекает с высокой селективностью (97–99%). Соотношение 2-пентен/1-пентен в продуктах составляет около 4. При соотношениях выше 1.5 в продуктах реакции в значительных количествах содержится н-пентан. При соотношениях H<sub>2</sub>/диен выше 4 селективность по н-пентану достигает 99–100%. Следует отметить, что 2-пентен, образующийся в процессе парциального гидрирования, содержит *транс*- и *цис*-изомеры в соотношении, близком к 2, что близко к соотношению этих изомеров в исходном пиперилена. При повышении температуры реакции наблюдается полное гидрирование до н-пентана при любом соотношении H<sub>2</sub>/диен в смеси. Существует довольно узкий диапазон соотношений H<sub>2</sub>/диен (1–1.5), когда катализатор проявляет высокую селективность по пентенам (90–100%). Производительность катализатора в этом диапазоне составляет 0.75–0.9 г/г·ч.

Катализатор может работать также при более высоких объемных скоростях; однако закономерности, наблюдаемые в этих условиях, сильно отличаются от закономерностей, обнаруживаемых при более низких объемных скоростях. Соответствующие результаты тестирования пред-

**Таблица 1.** Каталитические свойства сульфидированного образца 0.47%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции гидрирования пиперилена

T, °C	LHSV, ч <sup>-1a</sup>	GHSV, ч <sup>-1b</sup>	H <sub>2</sub> /диен, моль	Конверсия, %	Селективность по пентенам, %
20°	0.7	280	0.75	58.5	78.0
20	0.7	280	0.75	67.2	99.0
20	0.7	400	1.5	98.4	98.3
20	0.7	520	2.2	98.7	39.0
20	0.7	760	3.7	99.0	3.2
80	0.7	520	2.2	100.0	0.2

<sup>a</sup> Liquid hourly space velocity

<sup>b</sup> Gas hourly space velocity

<sup>c</sup> Несульфидированный образец

**Таблица 2.** Влияние условий восстановления на свойства катализатора 0.47%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции гидрирования пиперилена (LHSV = 3.5 ч<sup>-1</sup>)

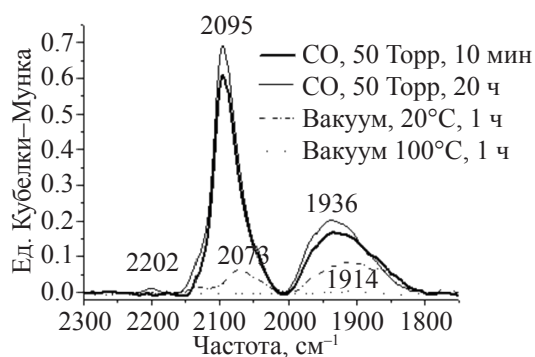
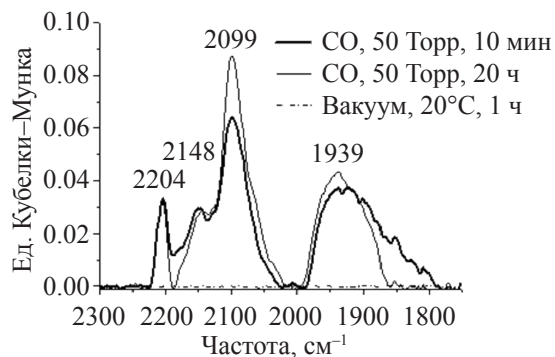
Предварительная обработка	GHSV, ч <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> /C <sub>5</sub> , моль/моль	T, °C	Конверсия, %	Селективность по пентенам, %
H <sub>2</sub> , 200°C, 2 ч	3800	3.7	40	25.0	99.9
H <sub>2</sub> , 200°C, 2 ч	3800	3.7	60	36.4	99.5
H <sub>2</sub> , 200°C, 2 ч	3800	3.7	100	99.2	86.5
H <sub>2</sub> , 400°C, 2 ч	3800	3.7	100	99.6	72.8
H <sub>2</sub> , 400°C, 2 ч	2000	1.5	100	99.4	96.0

ставлены в табл. 2. Видно, что при высоких объемных скоростях катализатор проявляет довольно высокую активность только при температурах, близких к 100°C. Однако селективность по пентенам достаточно высока даже для смесей с высоким содержанием водорода (H<sub>2</sub>/диен = 3.7) и равна 70–100%. Максимальная производительность катализатора в этом режиме достигает 2.4 г·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>.

Исследование катализатора 0.47%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до и после сульфидирования методом ИК Фурье-спектроскопии с использованием адсорбированного СО в качестве молекулы-зонда (рис. 1, 2) показало, что в нессульфидированном образце палладий присутствует в нуль-валентном состоянии (полоса терминальных карбониллов при 2095 см<sup>-1</sup>), в спектре также наблюдаются полосы мостиковых карбониллов в области 1950–1900 см<sup>-1</sup>. Сульфидирование образца (обработка сероводородом) приводит к небольшому сдвигу полосы терминальных карбониллов до 2099 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о небольшом, но детектируемом частичном положительном зарядении наночастиц палладия и появлении электроно-дефи-

цитных частиц Pd<sup>+δ</sup> (δ < 1), при этом дисперсность частиц палладия остается неизменной, судя по интенсивности полос карбониллов. Кроме того, в спектре появляются 2 малоинтенсивные полосы в области 2204 и 2148 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к ионам палладия, существующим на поверхности нейтральных металлических частиц металла. Существование форм Pd<sup>+δ</sup> и Pd<sup>2+</sup> приводит к более прочной адсорбции пиперилена на поверхности металлической частицы и, тем самым, к возрастанию активности в гидрировании.

Промотирование палладиевых катализаторов серебром приводит к существенному увеличению селективности по пентенам, т.е. к подавлению реакции исчерпывающего гидрирования до пентана (табл. 3). Следует отметить, что доли 1-пентена и 2-пентена в продуктах, полученных на этих системах, существенно различаются в зависимости от конверсии исходного пиперилена. Так, с увеличением конверсии диена доля 2-пентена значительно увеличивается, в то время как минимальное соотношение 2-пентен/1-пентен (около 1.5) наблюдается только при конверсиях ниже 50%.

**Рис. 1.** ИК спектры СО, адсорбированного на нессульфидированном образце 0.47%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**Рис. 2.** ИК спектры СО, адсорбированного на сульфидированном образце 0.47%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Таблица 3.** Тестирование катализатора 0.04%Pd–0.1%Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции гидрирования пиперилена (предварительная обработка H<sub>2</sub>, 150°C, 1 ч)

Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> /диен, мольное	T, °C	Конверсия, %	Селективность по пентенам, %	Соотношение 2-пентен–1-пентен
1.0	2.6	35	100.0	99.6	2
1.0	1.5	35	100.0	98.3	5
1.0	0.7	35	50.0	60.4	10
1.0	1.3	35	86.0	61.5	10
2.0	1.7	35	100.0	97.5	7
4.0	1.3	35	100.0	76.0	10
4.0	2.6	35	100.0	97.2	5
4.0	2.6	65	100.0	99.4	3

Ранее были изучены никелевые и никель-медные, в том числе сульфидированные катализаторы, нанесенные на силикагель [8], которые продемонстрировали высокую селективность этих катализаторов даже в значительном избытке водорода, хотя работают эти катализаторы при существенно более высокой температуре, чем палладиевые системы. Характеристики лучших из изученных катализаторов, включая никель-содержащие, в оптимальных для каждого образца условиях испытания (температура, соотношение H<sub>2</sub>/пентадиен, объемная скорость) приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что выбранные (наилучшие) катализаторы имеют высокую активность и селективность, близкую к 98–100%. Производительность для них также приблизительно в 2 раза превышает производительность лучших промышленных катализаторов и достигает 1.7–1.72 г/(Кат)·ч. При этом производительность никелевых катализаторов близка к таковой палладиевых. Наилучшие свойства показал палладий-серебряный катализатор с исключительно низким содержанием палладия (0.04 масс %).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. В качестве носителя использовали силикагель «Davison», США, удельная поверхность 370 м<sup>2</sup>/г, и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> производства Рязанского нефтеперерабатывающего завода (марка А-64, удельная поверхность 350 м<sup>2</sup>/г). Образцы готовили пропиткой воздушно-сухого носителя по влагоемкости из водного раствора солей [Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Acros, чистота 99%) с последующей сушкой на воздухе при 90°C. Для разложения прекурсоров металлов образцы восстанавливали в токе H<sub>2</sub> (200–450°C, 4 ч). Содержание палладия, никеля и меди в образцах составляло: Pd – 0.04–0.47 масс %, Ni – 4–8 масс %, Cu – 1–4 масс %. Сульфидирование образцов проводили в токе сероводорода (15 мл/мин при загрузке 1 мл катализатора, 300°C, 20 мин). Перед проведением реакции гидрирования сульфидированные образцы активировали в токе водорода при различных температурах в диапазоне температур 300–420°C.

**Таблица 4.** Производительность лучших катализаторов в реакции гидрирования пиперилена в оптимальных для каждого катализатора условиях испытания (для никелевого катализатора температура реакции 250°C, для палладиевых – 40°C) при конверсии и селективности по пентенам 98–99%

Катализатор	Производительность	
	г·г(Кат) <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup>	г·г(Ме) <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup>
Сульфидированный 8%Ni/SiO <sub>2</sub>	1.70	21
0.04%Pd–0.1%Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.72	4300
Сульфидированный 0.47%Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.58	944

Спектральное исследование катализаторов. Для исследования состояния палладия в катализаторах до и после сульфидирования применяли метод ИК-спектроскопии диффузного рассеяния с использованием адсорбции СО в качестве молекулы-зонда (20°C, 50 Торр). ИК спектры измеряли на ИК Фурье-спектрометре Nicolet Protégé 460, США, в области колебаний адсорбированного СО (2300–1700 см<sup>-1</sup>), разрешение 1 см<sup>-1</sup>. Перед адсорбцией СО образцы восстанавливали при 200°C в водороде и вакуумировали при 20°C в течение 1 ч.

Реакция гидрирования 1,3-пентадиена. Катализатор (1 см<sup>3</sup>) засыпали в кварцевый трубчатый реактор диаметром 7 мм, снабженный термопарой, и нагревали до нужной температуры в токе водорода. Подачу 1,3-пентадиена осуществляли при атмосферном давлении с помощью шприцевого насоса. Водород подавали из баллона через вентиль тонкой регулировки, а смешение 1,3-пентадиена с Н<sub>2</sub> осуществляли в смесителе, установленном непосредственно перед реактором. Реакцию проводили при температурах 40–250°C и объемной скорости подачи 1,3-пентадиена (LHSV) 1 ч<sup>-1</sup>. Мольное соотношение Н<sub>2</sub>/диен варьировали в диапазоне 2.5–10. Продукты реакции собирали в охлаждаемую ловушку в течение 1 ч. Использовали 1,3-пентадиен чистотой 99.2% с примесью 0.6% изопрена, содержащий *транс*- и *цис*-изомеры в соотношении 2:1. Анализ продуктов реакции осуществляли на хроматографе модели 3700 (Россия) с использованием капиллярной колонки SE-54 (50 м) в изотермическом температурном режиме при 60°C.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для предварительно сульфидированных Pd-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, в отличие от нессульфидированных, селективность по олефинам практически не зависит от состава реакционной смеси и близка к 100%, т.е. селективное гидрирование 1,3-пентадиена в пентены возможно в более широком диа-

пазоне мольного соотношения Н<sub>2</sub>/С<sub>5</sub>Н<sub>8</sub>, что важно в плане их дальнейшего практического использования. Модифицирование палладиевых катализаторов серебром приводит к возрастанию селективности по олефинам. Разработаны катализаторы гидрирования диенов с исключительно низким содержанием палладия (0.04 масс %).

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект 075-15-2021-959 (13.2251.21.0048, уникальный идентификационный номер проекта RF---225121X0048).

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кустов Леонид Модестович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2312-3583>

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson S.D., Monaghan A. *Catal. Today*. **2007**, *128*, 47–51.
2. Zhang L., Zhou M., Wang A., Zhang T. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 683–733.
3. Тарасов А.Л., Кустов Л.М. *Изв. РАН. Сер. Хим.* **2016**, *65*, 2841–2844. [Tarasov A.L., Kustov L.M. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, *65*, 2841–2844.]
4. Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Романова Р.Г., Егорова С.Р., Гильманов Х.Х., Трифонов С.В., Бусыгин В.М. *Катализ в промышленности*. **2003**, *2*, 96–101.
5. Михайлов Ю.М., Кустов Л.М., Алешин В.В., Тарасов А.Л., Жемчугова Л.В. *Кинет. Катализ*. **2011**, *52*, 286–290. [Mikhailov Y.M., Aleshin V.V., Zhemchugova L.V., Kustov L.M., Tarasov A.L. *Kinet. Catal.* **2011**, *52*, 277–281.]
6. Pattamakomsan K., Suriye K., Dokjampa S., Mongkolsiri N., Praserttham P., Panpranot J. *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 311–316.



## Selective Hydrogenation of 1,3-Pentadiene on Mono- and Bimetallic Nickel and Palladium Catalysts

L. M. Kustov<sup>a, b, \*</sup>, A. L. Tarasov<sup>a</sup>, Boqing Xu<sup>c</sup>, Xuezhi Duan<sup>d</sup>,  
Yanhui Yang<sup>e</sup>, and A. L. Kustov<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp., 47, Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup> *Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskiye Gory 1/3, Moscow, 119992 Russia*

<sup>c</sup> *Tsinghua University, China, 100084 Beijing*

<sup>d</sup> *East China University of Science and Technology, China, 200237 Shanghai*

<sup>e</sup> *School of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, China, 210094 Nanjing*

\**e-mail: LMK@ioc.ac.ru*

Received December 8, 2021; revised December 24, 2021; accepted December 28, 2021

The catalytic properties of palladium and nickel catalysts, including sulfided catalysts, as well as bimetallic Pd-Ag catalysts have been studied in the hydrogenation of 1,3-pentadiene into pentenes. Sulfidation of nickel and palladium catalysts leads to a significant increase in the selectivity for olefins. Palladium catalysts are more active at low reaction temperatures, however, sulfided Ni-catalysts are not inferior to palladium catalysts in olefin selectivity and performance. A palladium catalyst with an ultra-low palladium content (0.04 wt %) has been developed, which is an order of magnitude more active than the other studied catalysts in terms of the turnover frequency.

**Keywords:** catalysis, nickel, palladium, sulfidation, hydrogenation, 1,3-pentadiene