

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД КРЕМНИЯ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СОДЕРЖАЩИХ ПАЛЛАДИЙ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

М.Ю. Синёв — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-3183-3721. Эл. почта: mysinev@yandex.ru (для переписки)

П.Р. Васютин — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-8898-3317. Эл. почта: vasytinpavel@yandex.ru

Ю.А. Гордиенко — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-5345-9208. Эл. почта: yuagordienko@gmail.com

Е.Ю. Любимов — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0009-0003-7790-0859. Эл. почта: egor.lyubimov10@gmail.com

М.А. Курыкин — Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия. Эл. почта: mak@ineos.ac.ru

М.О. Костенко — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-7151-678X. Эл. почта: kostenko@supercritical.ru

Я.И. Зуев — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-1278-3984. Эл. почта: zuev@supercritical.ru

© 2025 г. Поступила в редакцию 03.12.2025 г. Прошла рецензирование 10.12.2025 г.
Принята в печать 10.12.2025 г.

Изучена кинетика гидрирования ацетилена в присутствии нанесенных катализаторов, содержащих переходные металлы (Fe, Co, Ni, Cu, Ag) и палладий. Катализаторы готовили нанесением гексафторацетилацетоната палладия из его раствора в сверхкритическом диоксиде углерода на носитель на основе кремния с последующей термообработкой и восстановлением в токе водорода при 500 °С. Носитель предварительно пропитывали растворами нитратов переходных металлов. Проведено сравнение каталитических свойств биметаллических систем с монометаллическими системами, содержащими те же компоненты. Показано взаимное влияние палладия и переходного металла на их каталитические свойства. Выявлено изменение кинетики образования продуктов гидрирования ацетилена (этилена и метана) с ростом температуры, проявляющееся по-разному на биметаллических катализаторах, содержащих Cu и Ag, и на Fe-, Co- и Ni-содержащих. Во втором случае при температуре около 100 °С наблюдается минимум скорости превращения ацетилена, а селективность образования этилена резко возрастает при дальнейшем повышении температуры. Наблюдаемые закономерности интерпретируются с точки зрения существования на поверхности сложных многокомпонентных каталитических систем различных форм адсорбции реагентов (водорода и непредельных углеводородов), отличающихся по прочности адсорбции и реакционной способности.

К л ю ч е в ы е с л о в а: палладий, гексафторацетилацетонат, сверхкритический диоксид углерода, переходные металлы, катализаторы, силикагель, ацетилен, гидрирование, селективность.

ВВЕДЕНИЕ

В ряде промышленных процессов производства многотоннажных продуктов химического и нефтехимического синтеза наряду с химическими стадиями собственно их получения в ряде случаев важное место занимают также химические стадии их очистки от примесей побочных продуктов, неблагоприятно влияющих на протекание последующих этапов переработки. Важным примером такого рода является получение этилена термическим или окислительным пиролизом высших углеводородов, в котором в качестве побочного продукта образуется ацетилен, присутствующий в реакционной смеси в концентрациях порядка нескольких объемных процентов. В связи с тем, что ацетилен способен необратимо дезактивировать катализаторы последующих процессов, в этилене «полимеризационной чистоты» («polymer grade ethylene») содержание ацетилена не должно превышать 10 ч./млн [1]. Стандартным технологическим решением этого является селективное гидрирование ацетилена в присутствии гетерогенных катализаторов. Проведение данного процесса в присутствии высоких концентраций этилена и этана предъявляет особые требования к катализаторам, среди которых наиболее существенными являются [2]:

- высокая активность, позволяющая доводить конверсию ацетилена практически до 100 %;
- высокая селективность по образованию этилена (не ниже 80 %, а желательно — 95—99 %);
- стабильность в условиях проведения процесса;
- нечувствительность к отравлению продуктами реакции (отметим — и компонентами реакционной смеси, которая может содержать такие каталитические яды, как оксиды углерода, соединения серы и азота и пр.);
- простота получения, легкость регенерации и низкая себестоимость.

Процесс селективного гидрирования ацетилена (СГА) в этилен называют в англоязычной литературе semi-hydrogenation, так как тройная связь $C\equiv C$ должна быть гидрирована только наполовину — претерпевать превращение в двойную связь $C=C$ без ее дальнейшего насыщения:



и

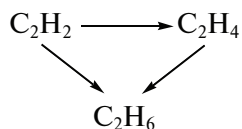


Обе реакции характеризуются высоким тепловыделением (ΔH), равным 174,5 и 136,9 кДж/моль соответственно.

Из самых общих соображений, реакция (2) может протекать как последовательно — с промежуточной десорбцией этилена в газовую фазу — так и без нее. В последнем случае (в отношении продуктов, наблюдаемых в газовой фазе) можно рассматривать третий процесс:



а процесс гидрирования ацетилена в целом — как последовательно-параллельное превращение:



В этом случае снижение селективности по этилену с ростом степени превращения ацетилена можно рассматривать как нарастание вклада реакции (2) по мере накопления этилена в системе, а отклонение от 1 величины селективности при малых степенях превращения — как существенный вклад процесса (3) в суммарное превращение, т.к. при $X(C_2H_2) \rightarrow 0$ величина $S(H_2)$ стремится к отношению скорости реакции (1) к сумме скоростей реакций (1) и (3).

Процессу СГА посвящена обширная литература. В частности, можно упомянуть некоторые из обзоров, вышедших в последние два десятилетия [2—11], которые дают достаточно полную картину в отношении используемых каталитических систем, определяющих их активность и селективность факторов, механизма процесса, оптимизации условий его проведения.

В качестве катализаторов рассматриваются нанесенные металлические системы, содержащие в качестве активного компонента *d*-металлы, в том числе хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, олово, рутений, родий, палладий, серебро, осмий, иридий, платина, золото. Указывается [6], что удельная активность нанесенных металлов снижается в ряду: Pd > Pt > Ni > Rh > Cu, а селективность — в ряду Pd > Rh ≥ Pt > Ru > Os > Ir. Авторы [7] приводят несколько иной ряд относительной эффективности: Pd > Pt > Ni ~ Rh > Co > Fe > Cu ~ Au. Однако на то, что наиболее активные и селективные системы имеют в своем составе палладий, указывают практически все авторы.

Главный недостаток монометаллических палладиевых катализаторов — низкая селективность [3, 7], выражающаяся в дальнейшем гидрировании двойной связи C=C в этилене, что приводит как к снижению содержания целевого продукта в реакционной смеси и перерасходу водорода, так и к дополнительному тепловыделению, усложняющему контроль температуры в реакторе. Для повышения селективности катализатора используют введение дополнительных компонентов, способных образовывать смешанные металлические частицы с нанесенным палладием, или иные способы влияния на его адсорбционные свойства по отношению к ацетилену и этилену, а также на соотношение скоростей гидрирования тройной и двойной связей. Соответственно, значительное место в литературе занимает обсуждение вопросов:

- строения частиц сплавов Pd—M (где M — металл-модификатор) и интерметаллических соединений;
- способности частиц в различных формах адсорбировать C₂-углеводороды;
- образования адсорбированных и растворенных в объеме частиц форм водорода и их участия в различных стадиях каталитического процесса.

Даже если ограничиться металлами, рассматриваемыми в качестве модификаторов свойств палладия, следует отметить, что их круг весьма широк. Однако в большинстве работ отмечают, как наиболее эффективные, медь, серебро и золото, способные образовывать с палладием сплавы, в которых атомы палладия оказываются изолированными.

Существующее на данный момент объяснение действия металлов-модификаторов на каталитические свойства палладия в гидрировании ацетилена основывается на рассмотрении двух эффектов — геометрического и электронного. Под геометрическим эффектом понимается уменьшение числа многоатомных ансамблей, состоящих из атомов одного металла (Pd), некое его «разбавление», что по определению авторов [6] можно рассматривать в определенном смысле как увеличение дисперсности активного металла. При этом, как уже говорилось, снижается вероятность образования адсорбционных ком-

плексов тех конфигураций, которые ведут к гидрированию этилена и ацетилена непосредственно до этана. Кроме того, на многоатомных ансамблях Pd выше вероятность диссоциативной адсорбции ацетилена, что также может вызывать снижение селективности [7].

Под электронным эффектом понимается перераспределение электронной плотности между атомами палладия и элемента-модификатора, что приводит к снижению прочности адсорбции этилена при практически неизменной прочности адсорбции ацетилена. Это, в свою очередь, ведет к изменению соотношения скоростей гидрирования и росту селективности.

Так или иначе, скорость побочного процесса гидрирования этилена снижается за счет снижения адсорбционной способности биметаллических частиц по отношению к нему.

Кроме того, некоторые авторы полагают, что при образовании смешанных металлических частиц снижается вклад в процесс гидрирования растворенной и гидридной форм водорода, которые способны вести процесс в неселективном направлении [2, 4, 5, 7, 10].

Помимо металлов, образующих с палладием сплавы, в которых атомы Pd оказываются изолированными, в качестве эффективных модификаторов рассматриваются такие элементы, как Zn, Ga, In, способные образовывать с палладием стехиометрические соединения — интерметаллиды [6, 7, 9, 10]. Предполагается, что их эффективность связана также с тем, что нарушается (по сравнению с монометаллическими частицами палладия) сплошность сетки связей Pd—Pd на поверхности, приводящая к снижению адсорбционной способности по отношению к этилену.

Другой важный аспект подбора катализаторов СГА — подбор носителя, свойства которого также влияют на эффективность, главным образом на селективность [3, 5, 7]. В качестве носителей рассматриваются различные модификации Al_2O_3 , SiO_2 , алюмосиликаты, алюминаты Zn, щелочные элементы и щелочно-земельные элементы, $CaCO_3$, $BaSO_4$, различные оксиды (Mg, Zn, Ce, Th, Ti, Zr, Nb) и их смеси, цеолиты, различные углеродные, глинистые, полимерные и стекловолоконные материалы [2].

Структура носителя определяет протекание процессов переноса вещества в слое катализатора и его грануле, в том числе влияет на время пребывания целевого продукта — этилена — в зоне катализа и, тем самым, на вероятность его последовательного гидрирования, приводящего к снижению селективности. Кроме того, для снижения вероятности побочных реакций носитель должен быть инертным по отношению к реагентам и/или продуктам реакции. В частности, кислотные свойства носителя могут повышать вероятность протекания реакций полимеризации (олигомеризации), снижающих селективность и срок службы катализатора [7].

Отмечается также, что определенную роль в модифицировании свойств активного компонента могут играть эффекты сильного взаимодействия «металл—носитель» [5]. В области высоких конверсий ацетилена различия в селективности палладия на различных носителях может быть значительной. В частности, селективность по образованию этилена у системы Pd/C намного выше, чем у Pd/ Al_2O_3 и Pd/MgO.

Необходимо отметить, что существует и альтернативная точка зрения на механизм действия биметаллических нанесенных катализаторов СГА. Хотя этот механизм формулируется, скорее, в качестве гипотезы и на сегодня нет

прямых доказательств его реализации, он заслуживает упоминания. Не исключено, что в биметаллическом катализаторе имеет место разделение функций палладия и «инертного» металла (Cu, Ag, Au): первый играет роль активатора водорода, а на поверхности второго адсорбируется ацетилен, который гидрируется этим активированным водородом, например, в атомарной форме [5, 7]. Если такое протекание процесса реализуется, то это предъявляет дополнительные требования к носителю: он должен обеспечивать не только формирование и фиксацию оптимальных частиц участвующих в процессе металлов и их стабильность, но и эффективный перенос активированной формы водорода между ними.

Наконец, какой бы механизм каталитического действия не реализовывался, важным фактором, влияющим на эффективность катализаторов СГА, является метод синтеза, в первую очередь — нанесения активного компонента. Это подразумевает как выбор наиболее приемлемого предшественника (или предшественников, если речь идет о многокомпонентном катализаторе), так и оптимизацию процедуры их нанесения и последующей обработки [3, 5]. Очевидно, в этой области существует огромное число сочетаний параметров. К сожалению, как и во многих других случаях, когда идет речь о поисках оптимального катализатора, путей поиска рецептур и подбора методов синтеза, универсальные алгоритмы отсутствуют. При этом, безусловно, ценной является любая информация о механизме каталитического действия, соотношениях «структура—свойства» и привлечение максимально возможного набора физико-химических методов для понимания, как формируется структура сложного композита, который представляет собой многокомпонентный нанесенный катализатор.

Учитывая, что в последние годы все больше внимания уделяется разработке недорогих низкотемпературных высокоселективных и стабильных катализаторов СГА [11], а также исследованию зависимости каталитических свойств от множества факторов, включая способы получения биметаллических систем, продолжение поисков увеличения их активности и селективности можно считать перспективным.

Данная работа является частью исследования возможности использования свойств растворов комплексов палладия и металлов-модификаторов в сверхкритическом (СК) флюиде (CO₂) для формирования нанесенных катализаторов с оптимизированным распределением активного компонента на поверхности носителя в структуре его гранулы. Эти исследования начались с изучения адсорбции ряда комплексов палладия из среды СК-CO₂ на различных носителях [12]. Было установлено, что, в частности, на образцах сверхсшитого полистирола (СПС) зависимость величины адсорбции комплекса от его концентрации в СК-среде удовлетворительно описывается уравнением Лэнгмюра. Это могло означать, что адсорбция происходит равновесно и равномерно по всей поверхности и, следовательно, при малых заполнениях можно ожидать равномерного распределения адсорбированного комплекса по поверхности носителя, а при его разложении — нанесения металла в высокодисперсном (в пределе — в виде отдельных атомов Pd) состоянии. С точки зрения рассмотренных выше предполагаемых механизмов действия нанесенных палладиевых катализаторов СГА это открывает перспективы создания высокоактивных и, одновременно, высокоселективных систем с предельно низким содержанием активного компонента.

Первые результаты по созданию таких катализаторов и изучению их каталитических свойств в реакции селективного жидкофазного гидрирования фенилацетилена [12] были обнадеживающими. При переходе на наиболее часто используемый в качестве основы катализаторов СГА минеральный носитель Al_2O_3 оказалось, что изотермы адсорбции гексафторацетионатных (hfa) комплексов металлов (в частности, палладия [13] и меди [14]) из среды СК- CO_2 могут быть формально описаны уравнением Лэнгмюра, но при этом, однако, на монометаллическом катализаторе $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ удалось добиться корочкового («egg-shell») распределения металла в грануле образца [15]. Это противоречит ранее сделанному выводу о равномерном распределении комплексов металлов с hfa при адсорбции из среды СК- CO_2 на поверхности носителя. Тем не менее, с практической точки зрения этот результат мог быть оценен как положительный, поскольку именно биметаллические катализаторы $\text{Pd}-\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ «корочкового» типа используют в промышленности с 1980-х гг. [7, 16]. Основное их преимущество — подавление нежелательного гидрирования двойных связей в этилене и соответствующее повышение селективности процесса. По активности полученный катализатор $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ не уступал образцу сравнения — оптимизированному катализатору СГА, однако его селективность оказалась ниже. К сожалению, попытка повысить селективность путем введения в образец одновременно hfa-комплексов палладия и меди не увенчалась успехом, поскольку при их одновременной адсорбции из среды СК- CO_2 оптимальная «корочковая» структура не образовывалась. Повидимому, существует сильное взаимодействие между hfa-комплексами палладия и меди при их адсорбции, что приводит к столь резкому изменению характера распределения металлических компонентов внутри частицы $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

При постановке данной работы было принято решение несколько изменить подход к синтезу каталитических систем, сохранив стадию нанесения комплекса $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ из среды СК- CO_2 , поскольку она обеспечивает «корочковое» распределение активного металла в гранулах носителя. Однако нанесение второго — модифицирующего — компонента осуществляли путем пропитки носителя раствором соответствующего нитрата с последующей сушкой и прокаливанием. В качестве металлов-модификаторов были выбраны переходные металлы 4-го периода Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, которые могут восстанавливаться водородом из оксидов при умеренных температурах (до $700\text{ }^\circ\text{C}$) [17], т.е. железо, кобальт, никель и медь, а также серебро, которое по литературным данным является одним наиболее эффективных модификаторов, повышающим селективность палладия в биметаллических катализаторах СГА [2, 4, 6, 7, 9—11]. Элементы, которые модифицируют палладий по механизму образования интерметаллидов (Zn , Ga , In) не использовались, поскольку при выбранном методе нанесения высока вероятность того, что значительная часть наносимого компонента останется в оксидной форме, т.к. оксиды этих элементов относятся к категории «невосстанавливаемых» или «трудно восстанавливаемых» [17].

В качестве носителя был выбран силикагель. Его сочли предпочтительным по сравнению с Al_2O_3 по двум причинам: во-первых, при термообработке нитратного предшественника нет опасности образования трудно восстанавливаемых соединений, как это возможно в случае образования алюминатов; во-вторых, как указано выше, наличие у носителя кислотных свойств (что имеет место в случае оксида алюминия) может приводить к дополнительному

снижению селективности в процессе СГА. Возможность блокирования кислотных центров и снижения их влияния на селективность при модифицировании может вносить дополнительную неопределенность в понимание причин изменения каталитических свойств.

Цель данной работы — выявление кинетических закономерностей гидрирования ацетилена на моно- и биметаллических катализаторах, полученных нанесением палладия в виде гексафторацетилацетоната на предварительно модифицированный силикагель из среды СК-СО₂, что позволит выдвинуть обоснованные предположения о механизме каталитического действия таких систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка носителя

В качестве носителя использовали дробленый силикагель КСКГ, фракция 0,2—0,5 мм. Содержание примесей различных элементов в силикагеле определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на квадрупольном масс-спектрометре SUPEC 7000 (Focused Photonics Inc., Китай), снабженном двухходовой стеклянной распылительной камерой, охлаждаемой до 2 °С, стеклянным распылителем MicroMist и кварцевой горелкой. Навеску образца помещали в центрифужные пробирки из полипропилена (объем 50 мл), добавляли 1,5 мл концентрированной азотной кислоты, выдерживали в течение 15 мин, после чего раствор разбавляли водой до 50 мл. При необходимости повторяли процедуру кратного разбавления 2 %-ной азотной кислотой для достижения концентраций определяемого элемента в пределах 0,1—0,2 ч./млн. Концентрации элементов в образцах устанавливали с использованием многоэлементных стандартных градуировочных растворов ICP-MS-A, содержащих 1, 10, 100 и 1000 мкг/л аналитов в 2 об. % HNO₃. Предел обнаружения при определении содержания элементов составлял около 0,02 мкг/г. В пяти параллельных измерениях относительное стандартное отклонение содержания элементов в образцах не превышало 2 %.

Содержание примесей в исходном силикагеле было признано неприемлемо высоким с учетом того, что целью работы было исследование влияния элементов-модификаторов на каталитические свойства палладия. Для снижения концентрации примесей исходный носитель дважды промывали азотной кислотой (концентрация около 10 мас. %) с последующей отмывкой дистиллированной водой, водным раствором аммиака и повторно водой. После каждой отмывки образец высушивали и прогревали при 300 °С (скорость нагрева 150 °С/ч). Содержание основных примесей в исходном носителе и после каждой стадии отмывки представлено на рис. 1.

Металлы-модификаторы (Fe, Co, Ni, Cu и Ag) наносили из водных растворов их нитратов однократной пропиткой по методу полного впитывания из расчета 1 мас. % от массы носителя. Образцы сушили при 120 °С и прокаливали 2 ч при 300 °С.

Часть полученных образцов отбирали для нанесения палладия (из расчета 0,2 мас. %) из раствора его гексафторацетилацетоната в сверхкритическом СО₂ по ранее описанной методике [15]. По той же методике был получен образец, содержащий палладий на отмытом силикагеле без нанесения металла-модификатора. Все полученные моно- и биметаллические системы восстанавливали в токе водорода в течение 4 ч при 500 °С. В таблице приведены

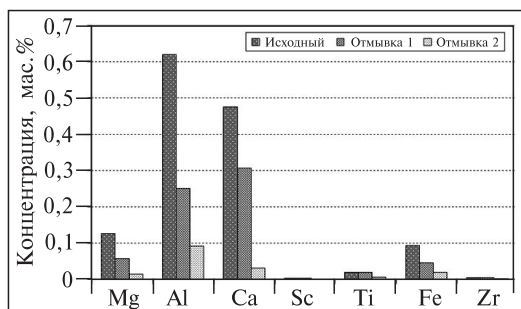


Рис. 1. Содержание основных примесей в исходном силикагеле КСКГ и в ходе двухстадийной отмывки азотной кислотой

данные по содержанию палладия и металлов-модификаторов в Pd-содержащих образцах. Анализ проводили методом РФА в ЦКП ИНЭОС РАН. По данным анализа, во всех биметаллических образцах атомное содержание металла-модификатора превышает содержание палладия не менее, чем в 10 раз.

Как показывает сравнение данных рис. 1 и таблицы, содержание металлов-модификаторов не менее, чем на порядок, превышает содержание примесей в носителе после двукратной отмывки, в том числе переходных металлов — на два порядка.

Величину удельной площади поверхности образцов определяли «одноточечным» методом по тепловой десорбции аргона. Навеску образца помещали в U-образную трубку, которую нагревали в токе инертного газа (гелий) до 300 °С и выдерживали в течение часа для удаления физически адсорбированных веществ. Далее ячейку охлаждали до комнатной температуры, переключали поток газа-носителя на поток рабочей смеси (5 % аргона в гелии) и опускали ячейку с образцом в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом. После насыщения образца аргоном до равновесия с газовым потоком ячейку с образцом вынимали из сосуда Дьюара, и аргон десорбировался в поток газовой смеси. Процесс десорбции фиксировали детектором по теплопроводности в виде пика, площадь которого была пропорциональна количеству адсорбированного аргона. Величину удельной площади поверхности определяли по формуле (3):

$$S_{уд} = k \cdot S_{десорбции} / m_{обр}, \quad (3)$$

Таблица

Характеристики Pd-содержащих биметаллических образцов после восстановления в водороде

Образец	Содержание переходного металла М, мас. %	Содержание палладия, мас. %	Массовое отношение М/Pd	Атомное отношение М/Pd	Удельная поверхность, м ² /г
Fe/Pd восст.	1,2	0,16	7,5	14,3	186
Co/Pd восст.	1,3	0,2	6,5	11,7	258
Ni/Pd восст.	1,1	0,2	5,5	10,0	203
Cu/Pd восст.	1,2	0,2	6	10,0 ₅	195
Ag/Pd восст.	1,4	0,14	10	9,8 ₅	260

где k — калибровочный коэффициент; $S_{\text{десорбции}}$ — площадь пика десорбции аргона; $m_{\text{обр}}$ — навеска образца.

Исследование каталитических свойств в процессе гидрирования ацетилена

Эксперименты по исследованию каталитических свойств образцов в процессе гидрирования ацетилена проводили в кварцевом микрореакторе с внутренним диаметром 4 мм на навеске катализатора 30 мг. Подачу реагентов осуществляли по тонкому центральному каналу в слой катализатора.

После загрузки каждого образца в реактор его обрабатывали в токе водорода: нагревали до 300 °С, выдерживали при этой температуре в течение 1 ч и охлаждали до 50 °С. После этого газовый поток переключали с водорода на рабочую смесь.

Состав газообразных продуктов реакции определяли методом газодсорбционной хроматографии (ГХ) в режиме онлайн на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» (Хроматэк, Йошкар-Ола, Россия) с использованием пламенно-ионизационного детектора и капиллярной колонки GS-CARBONPLOT (длина — 30 м, диаметр — 0,53 мм, толщина слоя неподвижной фазы — 3 мкм), на которой разделяли компоненты реакционной смеси — метан и C₂-углеводороды (ацетилен, этилен и этан); температура термостата колонок 60 °С. В качестве газа-носителя использовали гелий.

Все эксперименты проводили при атмосферном давлении. Исходную смесь готовили смешением компонентов под давлением в стальном баллоне. Скорость ее подачи задавали при помощи автоматического регулятора «Bronhorst» (Нидерланды).

Поддержание заданной температуры в обогревающей реактор печи сопротивления осуществляли при помощи прибора «Термодат» (Россия). Температуру слоя катализатора измеряли термопарой КТХА, расположенной на внешней стенке реактора.

Проводили два вида экспериментов: в первой серии при постоянном расходе 10 мл/мин смеси реагентов постоянного состава (5 об. % ацетилена в водороде) варьировали температуру в диапазоне 50—200 °С; во второй серии — при постоянной температуре в слое катализатора 110 °С варьировали расход той же смеси в диапазоне 10—35 мл/мин.

Следует также отметить, что ввиду того, что активность Pd-содержащих образцов намного выше, чем не содержащих его монометаллических катализаторов, все эксперименты с не содержащими палладий образцами проводили в первую очередь, чтобы избежать искажения результатов следовыми количествами палладия, которые могли остаться на стенках реактора.

Степень превращения (конверсию) ацетилена рассчитывали как отношение изменения концентрации ацетилена на выходе из реактора к его концентрации на входе в реактор по формуле:

$$X(\text{C}_2\text{H}_2) = ([\text{C}_2\text{H}_2]_0 - [\text{C}_2\text{H}_2]) / [\text{C}_2\text{H}_2]_0, \quad (4)$$

где $[\text{C}_2\text{H}_2]_0$ и $[\text{C}_2\text{H}_2]$ — концентрации ацетилена на входе в реактор и на выходе из него соответственно.

Поскольку в присутствии некоторых из исследованных образцов помимо процессов гидрирования ацетилена и этилена протекает реакция гидрогенолиза с образованием метана (или метанирование), это учитывали при

расчете селективностей. Селективности по образованию этилена и метана рассчитывали, соответственно, по формулам:

$$S(C_2H_4) = [C_2H_4]/([C_2H_4] + [C_2H_6] + 2[CH_4]), \quad (5)$$

$$S(CH_4) = 2[CH_4]/([C_2H_4] + [C_2H_6] + 2[CH_4]), \quad (6)$$

где $[C_2H_4]$, $[C_2H_6]$ и $[CH_4]$ — концентрации этилена, этана и метана на выходе из реактора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Монометаллические образцы M/SiO₂

Среди монометаллических образцов наиболее высокую активность в гидрировании ацетилена проявляют образцы Ni/SiO₂ и Pd/SiO₂. При этом для этих двух образцов наблюдаются совершенно разные зависимости конверсии и селективности от температуры (см. рис. 2 на цв. вкладке). Если Pd-содержащий образец проявляет высокую активность уже при начальной температуре (50 °C), то в случае Ni/SiO₂ высокие степени превращения достигаются при существенно более высоких температурах: конверсия ацетилена резко возрастает при температурах выше 80 °C при низкой селективности по этилену и сопровождается ростом селективности по метану. Интересно отметить, что при проведении процесса на более активном катализаторе Pd/SiO₂ наблюдается слабо выраженный минимум на зависимости конверсии от температуры и возрастание селективности после прохождения этого минимума. Возможные причины такого поведения рассматриваются ниже.

В присутствии других монометаллических катализаторов (содержащих Fe, Co, Cu и Ag) образование продуктов гидрирования ацетилена наблюдается только при приближении к максимальной температуре экспериментов в этой серии — к 200 °C. Зафиксированные при 200 °C значения параметров реакции приведены на рис. 3а. Степень превращения ацетилена в этих условиях снижается в ряду Pd > Ni >> Cu >> Co > Fe >> Ag. Корректное сравнение селективностей невозможно ввиду того, что существенно различаются степени превращения, достигаемые на разных образцах. Качественно можно констатировать, что при малых конверсиях Fe-, Co- и Cu-содержащие образцы ведут гидрирование ацетилена до этилена селективно. Согласно анализу, проведенному в [15], это означает отсутствие прямого канала гидрирования ацетилена до этана без промежуточной десорбции этилена в газовую фазу, а также то, что эти образцы не ведут гидрогенолиз ацетилена до метана. Этим каналом реакции можно пренебречь и в присутствии Pd/SiO₂.

Единственная из рассмотренных система, активно ведущая метанирование в условиях гидрирования ацетилена, это Ni/SiO₂. Даже в присутствии наиболее активного образца Pd/SiO₂ образование метана не наблюдается до конверсий ацетилена близких к 100 % (см. рис. 3а и рис. 4 на цв. вкладке). А в случае Ni/SiO₂ селективность по метану слабо зависит от конверсии ацетилена в диапазоне 40—95 %. Это может указывать на образование метана при гидрировании сильно связанной формы ацетилена, покрытие которой поверхности никеля практически не меняется при значительном снижении концентрации ацетилена в газовой фазе за счет его гидрирования. Характер зависимостей селективности по этилену от конверсии ацетилена на образце

Ni/SiO₂ иной — она резко снижается с ростом конверсии, что может указывать на образование этилена и метана из различных адсорбированных форм ацетилен.

На Pd/SiO₂ при постоянной температуре 110 °С и варьировании скорости подачи реакционной смеси характер зависимости селективности по этилену такой же, как на Ni/SiO₂. Хотя зависимости $S(C_2H_4)$ от $X(C_2H_2)$ в области низких конверсий не удалось получить, характер соответствующих кривых на рис. 4 позволяет предположить, что на обоих катализаторах присутствует канал прямого гидрирования ацетилен в этан при низких конверсиях, поскольку при $X(C_2H_2) \rightarrow 0$ величина $S(C_2H_4)$, скорее всего, не стремится к 100 %. Это отличает два наиболее активных монометаллических катализатора от других — менее активных.

Биметаллические образцы M/SiO₂

При введении палладия в образцы, содержащие переходные металлы, каталитические свойства резко изменяются, что видно из сравнения диаграмм на рис. 3а и 3б. При максимальной в данной серии экспериментов температуре (200 °С) и минимальной скорости подачи реагентов на всех биметаллических образцах за исключением Pd—Fe/SiO₂ наблюдается конверсия ацетилен выше 90 %. При этом на образце Pd—Co/SiO₂ наблюдается относительно высокая селективность по этилену — сравнимая с полученной на наиболее селективном образце Pd—Ag/SiO₂. Образец Pd—Fe/SiO₂ демонстрирует высокую селективность по этилену (около 80 %) при несколько более низкой конверсии ацетилен (около 75 %), чем в случае других катализаторов.

Для понимания механизма превращений ацетилен на рассматриваемых катализаторах представляют интерес зависимости селективности по этилену от конверсии ацетилен. К сожалению, в связи с большими различиями в активности, не удалось найти условий, при которых можно было бы для всего ряда образцов получить при одной температуре полную картину таких зависимостей начиная от минимальных значений $X(C_2H_2)$ до близких к 100 %. Некоторое представление о зависимости активности от состава и о тенденциях в изменении селективности с ростом превращения дают данные, полученные при 110 °С и приведенные на рис. 5а и б (см. цв. вкладку).

С ростом времени пребывания смеси в реакторе (величина, обратно пропорциональная скорости потока (рис. 5а), степень превращения ацетилен закономерно возрастает. Отметим, что прямой связи активности с величиной удельной поверхности (см. таблицу) не наблюдается. Это означает, что активность образцов определяется составом и состоянием нанесенного компонента. С ростом конверсии снижается селективность по этилену, что указывает на его последовательное превращение в этан. Для наименее активного катализатора — Pd—Fe/SiO₂ — удалось получить начальный участок кривой зависимости селективности по этилену от конверсии ацетилен, который указывает на отсутствие канала прямого гидрирования ацетилен в этан при данных условиях. В области более высоких концентраций характер зависимостей $S(C_2H_4)$ от $X(C_2H_2)$ аналогичен полученному для Pd—Fe/SiO₂ (за исключением, видимо, Pd—Co/SiO₂ и Pd/SiO₂, для которых эта зависимость рассмотрена выше). Это позволяет допустить, что и на этих образцах вклад прямого гидрирования ацетилен до этана при низких конверсиях может быть незначителен.

Вкладка к статье М.Ю. Синёва, П.Р. Васютина, Ю.А. Гордиенко, Е.Ю. Любимова, М.А. Курькина, М.О. Костенко, Я.И. Зуева «Каталитические свойства нанесенных на оксид кремния монометаллических и содержащих палладий биметаллических катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена»

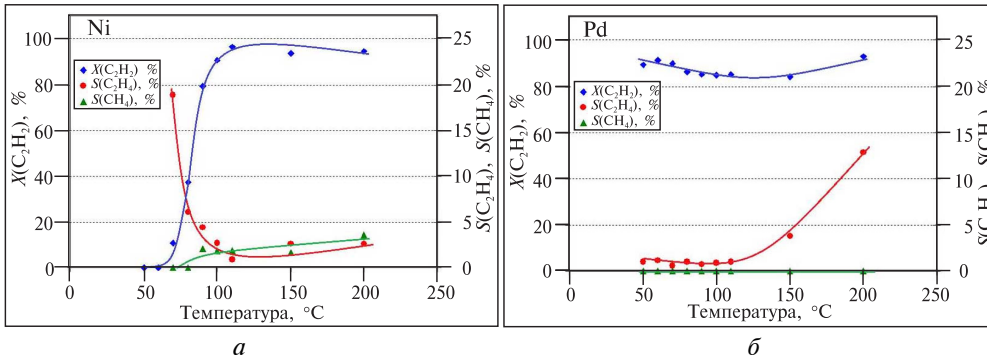


Рис. 2. Зависимость конверсии ацетилена, селективности по этилену и метану от температуры на образцах Ni/SiO₂ (а) и Pd/SiO₂ (б) при скорости подачи реакционной смеси 10 мл/мин

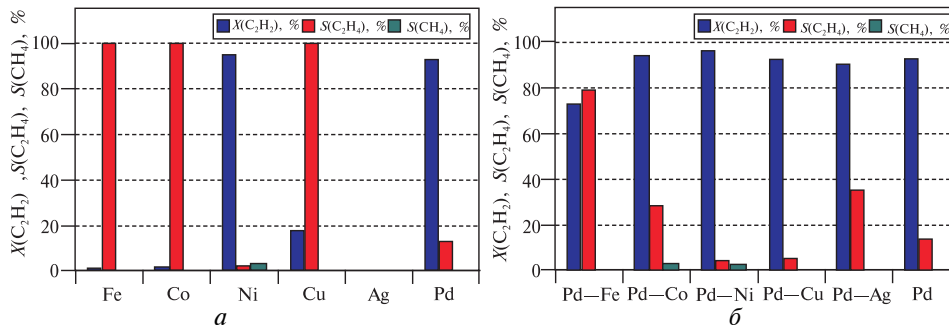


Рис. 3. Зависимость конверсии ацетилена, селективностей по этилену и метану от состава нанесенного компонента при 200 °C для монометаллических (а) и биметаллических (б) образцов

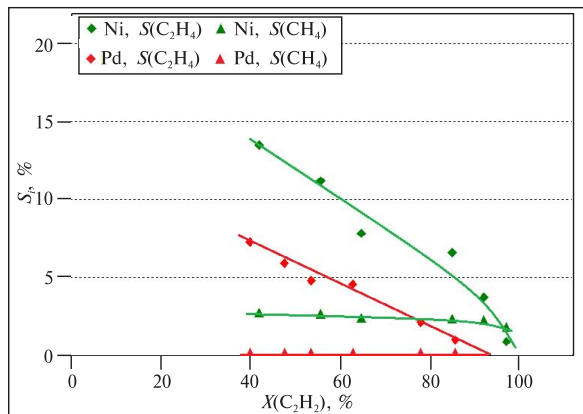


Рис. 4. Зависимость селективностей по этилену и метану от конверсии ацетилена на образцах Ni/SiO₂ и Pd/SiO₂ при постоянной температуре 110 °C и варьировании скорости подачи реакционной смеси

Вкладка к статье М.Ю. Синёва, П.Р. Васютина, Ю.А. Гордиенко, Е.Ю. Любимова, М.А. Курькина, М.О. Костенко, Я.И. Зуева «Каталитические свойства нанесенных на оксид кремния монометаллических и содержащих палладий биметаллических катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена»

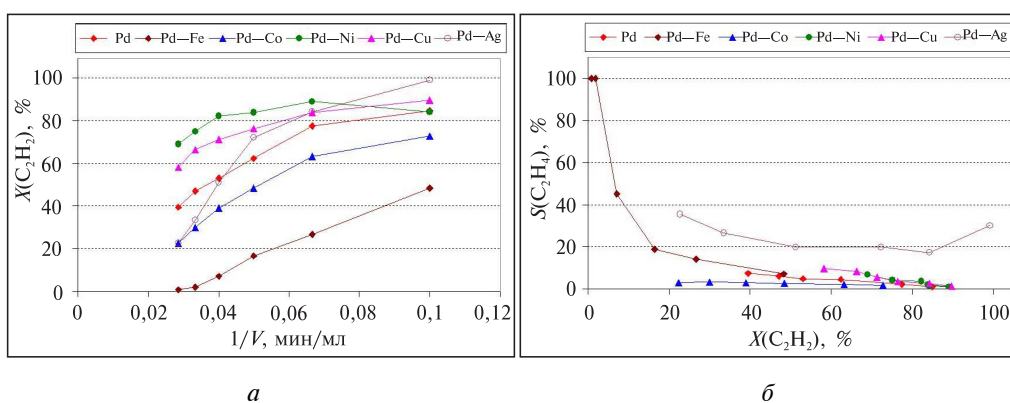


Рис. 5. Зависимость конверсии ацетилена от обратной скорости подачи реакционной смеси (а) и селективности по этилену от конверсии ацетилена (б) при 110 °С

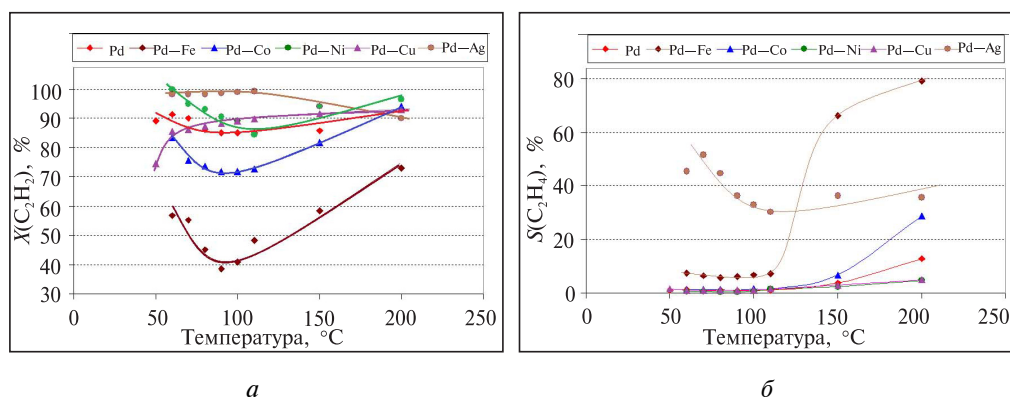


Рис. 6. Зависимость конверсии ацетилена (а) и селективности по этилену (б) от температуры при постоянной скорости подачи реакционной смеси 10 мл/мин

Вкладка к статье М.Ю. Синёва, П.Р. Васютина, Ю.А. Гордиенко, Е.Ю. Любимова, М.А. Курькина, М.О. Костенко, Я.И. Зуева «Каталитические свойства нанесенных на оксид кремния монометаллических и содержащих палладий биметаллических катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена»

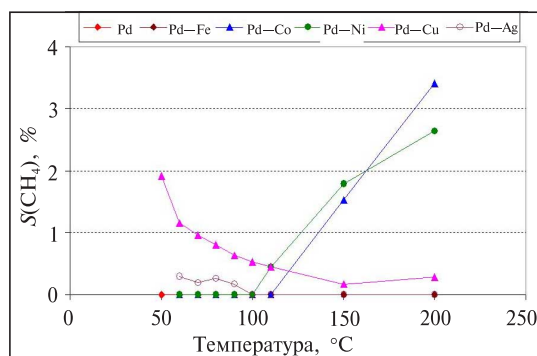


Рис. 7. Зависимость селективности по метану от температуры в процессе гидрирования ацетилена на Pd-содержащих катализаторах при постоянной скорости подачи смеси 10 мл/мин

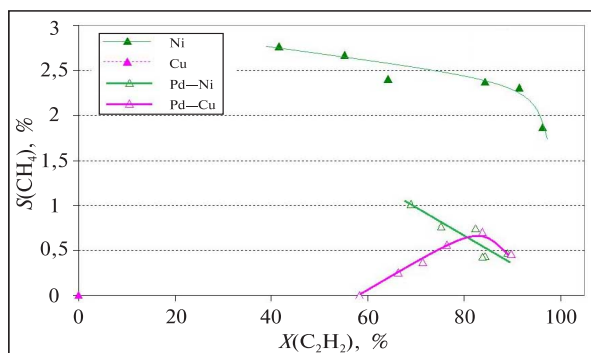


Рис. 8. Зависимость селективности по метану от конверсии ацетилена на Ni- и Cu-содержащих катализаторах при 110 °C и варьировании скорости подачи реакционной смеси

Большой интерес представляет температурная зависимость параметров каталитического процесса. Все Pd-содержащие катализаторы имеют высокую активность уже при 50 °С. С ростом температуры от 50 до 100 °С во всех случаях, кроме Pd—Cu и Pd—Ag/SiO₂, наблюдается снижение конверсии, после чего она вновь возрастает. Такого рода зависимости («область отрицательного температурного коэффициента») наблюдаются в гетерогенном катализе, если при взаимодействии на поверхности катализатора адсорбированных частиц в некоем температурном диапазоне снижается покрытие поверхности наиболее реакционноспособной формой одного из реагентов (в данном случае — ацетилена или водорода). Дальнейший рост конверсии при возрастании температуры может быть связан с тем, что в реакцию вступают более прочно адсорбированные формы этого реагента, имеющие более низкую реакционную способность. Таким образом, наличие такой зависимости можно интерпретировать, как смену механизма процесса.

Заметим, что в присутствии двух катализаторов — Cu/SiO₂ и Ag/SiO₂ — минимум на зависимости конверсии ацетилена от температуры не наблюдается. Эти два образца отличаются от остальных тем, что металлические медь и серебро не способны хемосорбировать молекулярный водород. По этой причине смену кинетических режимов при изменении температуры в присутствии биметаллических катализаторов, содержащих Fe, Co, Ni, можно интерпретировать как участие в процессе гидрирования при относительно низкой температуре водорода, в хемосорбции которого участвуют частицы этих металлов. Что касается монометаллического катализатора Pd/SiO₂, то можно предполагать участие различных форм адсорбированного водорода на самой палладии, как это делается в ряде работ [2, 4, 5, 7, 10]. Если они имеют различную термическую устойчивость (теплоту адсорбции), то при снижении с ростом температуры концентрации менее сильно связанных, но более реакционноспособных форм может наблюдаться минимум на зависимости « $X(C_2H_2)$ vs. T ».

Интересным также является факт резкого возрастания селективности с ростом температуры именно на тех образцах, на которых наблюдается минимум на кривой зависимости конверсии от температуры. Особенно это ярко выражено у Fe- и Co-содержащих образцов. При этом температура резкого возрастания селективности совпадает с температурой прохождения минимума конверсии, т. е. конверсия и селективность по этилену начинают расти в одном и том же температурном интервале. Несколько меньше этот эффект выражен в случае катализатора Pd/SiO₂ и еще менее — на Ag-, Cu-содержащих катализаторах, на которых не наблюдается минимум конверсии при изменении температуры.

Не исключено то, что различную термическую устойчивость имеют адсорбированные формы углеводородов, в первую очередь, ненасыщенных (ацетилена, этилена), которые претерпевают гидрирование. Например, имеющий в молекуле двойную связь этилен адсорбируется менее прочно, чем ацетилен. Следовательно, с ростом температуры его концентрация на поверхности должна снижаться быстрее, что может приводить к росту не только селективности, но и конверсии, если на определенных центрах может иметь место конкуренция между двумя углеводородами при их адсорбции. Такое объяснение, однако, менее правдоподобно, чем основанное на предположении об участии в процессе различных адсорбированных форм водорода.

На смену механизма процесса в окрестностях 100 °С и на отличие в поведении Cu- и Ag-содержащих биметаллических катализаторов от других,

рассматриваемых в данной работе, также указывают закономерности образования метана. Как следует из данных, приведенных на рис. 7 (цв. вкладка), на образцах Pd—Co/SiO₂ и Pd—Ni/SiO₂ нарастающее образование метана наблюдается только при температурах выше 100 °С, в то время как на Pd—Cu/SiO₂ и Pd—Ag/SiO₂ селективность по метану снижается при приближении снизу к 100 °С.

Также данные, представленные на рис. 8 (цв. вкладка), в сочетании с рис. 2 и рис. 6 показывают различия в поведении Ni- и Cu-содержащих систем в гидрировании ацетилена до метана при нанесении палладия из среды СК-CO₂:

1) при температурах выше 100 °С активность Cu-содержащего катализатора становится близкой к активности Ni-содержащих, а активность биметаллического Pd—Ni-катализатора несколько ниже по сравнению с Ni/SiO₂;

2) в отличие от Pd/SiO₂, биметаллический Pd—Cu-катализатор ведет в некоторой степени метанирование, причем селективность по метану возрастает при высоких конверсиях ацетилена;

3) вклад метанирования в гидрирование ацетилена в присутствии Pd—Ni/SiO₂ существенно ниже, чем в присутствии Ni/SiO₂; при этом, в отличие от Pd—Cu/SiO₂, в присутствии Pd—Ni/SiO₂ в том же диапазоне конверсий (60—80 %) селективность по метану снижается с ростом $X(C_2H_2)$.

Наконец, следует обратить внимание на различия в поведении катализаторов, содержащих металлы подгруппы железа. Во-первых, еще раз следует подчеркнуть возрастание активности катализаторов (как моно-, так и содержащих палладий биметаллических) в гидрировании ацетилена в ряду Fe < Co < Ni. Как на моно-, так и на биметаллических катализаторах ряд селективностей по образованию этилена при гидрировании ацетилена обратный.

В этом же порядке, как и активность, возрастает вклад метанирования, причем:

— на Fe-содержащих катализаторах метан не образуется;

— на Co/SiO₂ образование метана не наблюдается; селективность Pd—Co/SiO₂ по метану сравнима с Pd—Ni/SiO₂ (см. рис. 7), т.е. палладий стимулирует образование метана на Co-содержащем биметаллическом катализаторе, хотя сам палладий метанирование не ведет;

— на Ni-содержащих катализаторах метан образуется со скоростями, сравнимыми со скоростью образования этилена; на биметаллическом Pd—Ni/SiO₂ катализаторе селективность по метану ниже по сравнению с Ni/SiO₂ (см. рис. 8; т.е. палладий снижает активность никеля в образовании метана).

Таким образом, анализ поведения биметаллических катализаторов, полученных нанесением палладия из раствора его гексафторацетилацетоната в СК-CO₂ на силикагель, содержащий предварительно нанесенные предшественники переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Ag), в процессе гидрирования ацетилена позволяет сделать предварительные заключения о возможных механизмах каталитического действия и образования различных продуктов. Дальнейшее развитие этих исследований возможно в направлении как уточнения механизма образования основного (этилен) и побочных (этан, метан) продуктов, так и выяснения состава структур, образуемых палладием при взаимодействии с переходными металлами на поверхности носителя. Особый интерес вызывает взаимодействие между компонентами активной фазы биметаллических катализаторов при использовании различных методов их получения, включая нанесение их предшественников из среды сверхкритических флюидов.

Этот метод может позволить синтезировать различные структуры при сохранении брутто-состава системы, например при варьировании предварительной обработки носителя, содержащего соединения переходных металлов, перед нанесением комплекса палладия из среды СК-флюида.

Полученные данные показывают перспективность поиска новых активных металлов и их комбинаций для процесса СГА. Так, система Pd—Fe/SiO₂ показала высокую селективность, сравнимую с селективностью «традиционного» катализатора Pd—Ag/SiO₂.

Выявленные кинетические закономерности позволяют полагать наличие нескольких маршрутов целевого процесса гидрирования ацетилена до этилена и разделения функций компонентов каталитической системы по активации реагентов. Это открывает дополнительные возможности при оптимизации катализаторов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gigola C.E., Aduriz H.R., Bodnariuk P. // Applied Catalysis. 1986. Vol. 27. P. 133. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)81052-0
2. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248. DOI: 10.1070/RC2009v078n03ABEH003893
3. Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718. DOI: 10.1070/RC2014v083n08ABEH004432
4. Liao F., Lo T.W.B., Tsang S.Ch.E. // ChemCatChem. 2015. No 7. P. 1998. DOI: 10.1002/cctc.201500245
5. McCue A.J., Anderson J.A. // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. Vol. 9. No 2. P. 142. DOI: 10.1007/s11705-015-1516-4
6. Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. // Рос. Хим. Журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2018. Т. 62. № 1—2. С. 89.
7. Takht Ravanchi M., Sahebdehfar S., Komeili S. // Rev. Chem. Eng. 2018. Vol. 34. No 2. P. 215. DOI: 10.1515/revce-2016-0036
8. Шляпин Д.А., Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Темерев В.Л., Лавренов А.В. // Катализ в промышленности. 2022. Т. 22, № 6. С. 51. DOI: 10.18412/1816-0387-2022-6-51-67
9. Deng X., Wang J., Guan N., Li L. // Cell Reports Physical Science. 2022. Vol. 3. P. 101017. DOI: 10.1016/j.xcrp.2022.101017
10. Шляпин Д.А., Юрпалова Д.В., Афонасенко Т.Н., Темерев В.Л., Лавренов А.В. // Катализ в промышленности. 2023. Т. 23. № 6. С. 17. DOI : 10.18412/1816-0387-2023-6-17-51
11. Xie K., Xu K., Liu M., Song X., Xu Sh., Si H. // Materials Today Catalysis. 2023. Vol. 3. 100029. DOI: 10.1016/j.mtcata.2023.100029
12. Лажко А.Э., Костенко М.О., Лагунова Е.А., Паренаго О.О., Брагина Г.О., Паренаго О.П. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 4. С. 4. DOI: 10.34984/SCFTR.2021.16.4.001
13. Костенко М.О., Зуев Я.И., Новиков К.С., Паренаго О.О. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2024. Т. 19. № 2. С. 27. DOI: 10.34984/SCFTR.2023.19.2.003
14. Костенко М.О., Зуев Я.И., Овечкина А.А., Курыкин М.А., Паренаго О.О. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2024. Т. 19. № 4. С. 93. DOI: 10.34984/SCFTR.2024.19.4.006.
15. Синёв М.Ю., Васютин П.Р., Гордиенко Ю.А., Марков П.В., Костенко М.О., Зуев Я.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2025. Т. 20. № 3. С. 77. DOI: 10.34984/SCFTR.2025.20.3.007

16. Машковский И.С., Мельников Д.П., Марков П.В., Баева Г.Н., Смирнова Н.С., Брагина Г.О., Стахеев А.Ю. // Доклады Российской академии наук. Сер. Химия, Науки о Материалах. 2023. Т. 512. С. 65. DOI: 10.31857/S2686953523600356
17. Синёв М.Ю. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 450. DOI: 10.1134/S045388111904021X
-
-

CATALYTIC PROPERTIES OF SILICA-SUPPORTED MONOMETALLIC AND PALLADIUM-CONTAINING BIMETALLIC CATALYSTS IN SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE.

M.Yu. Sinev — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-3183-3721. E-mail: mysinev@yandex.ru (*for correspondence*)

P.R. Vasyutin — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-8898-3317. E-mail: vasytinpavel@yandex.ru

Yu.A. Gordienko — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-5345-9208. E-mail: yuagordienko@gmail.com

E.Yu. Lyubimov — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0003-7790-0859. E-mail: egor.lyubimov10@gmail.com

M.A. Kurykin — A.N. Nesmiyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-mail: mak@ineos.ac.ru

M.O. Kostenko — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-7151-678X. E-mail: kostenko@supercritical.ru

Y.I. Zuev — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-1278-3984. E-mail: zuev@supercritical.ru

The kinetics of acetylene hydrogenation in the presence of supported catalysts containing transition metals (Fe, Co, Ni, Cu, Ag) and palladium was studied. The catalysts were prepared by deposition of palladium hexafluoroacetylacetonate from its solution in supercritical carbon dioxide onto a silica-based support, followed by heat treatment and reduction in a hydrogen flow at 500 °C. The support was pre-impregnated with solutions of transition metal nitrates. The catalytic properties of the bimetallic systems were compared with monometallic systems containing the same components. The mutual influence of palladium and the transition metal on their catalytic properties was demonstrated. A change in the kinetics of the formation of acetylene hydrogenation products (ethylene and methane) with increasing temperature was revealed, manifesting itself differently on bimetallic catalysts containing Cu and Ag and on Fe-, Co-, and Ni-containing catalysts. In the second case, a minimum acetylene conversion rate is observed at temperatures around 100 °C, while the selectivity for ethylene formation increases sharply at further temperature rise. The observed patterns are interpreted from the point of view of the existence on the surface of complex multicomponent catalytic systems of various forms of adsorption of reactants (hydrogen and unsaturated hydrocarbons), differing in adsorption strength and reactivity.

Key words: palladium, hexafluoroacetylacetonate, supercritical carbon dioxide, transition metals, catalysts, silica gel, acetylene, hydrogenation, selectivity.

REFERENCES

1. *Gigola C.E., Aduriz H.R., Bodnariuk P.* // Applied Catalysis. 1986. Vol. 27. P. 133. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)81052-0
2. *Nikolaev S.A., Zhanaveskin L.N., Smirnov V.V., Averyanov V.A., Zhanaveskin K.L.* // Rus. Chem. Reviews. 2009. Vol. 78. No 3. P. 231. DOI: 10.1070/RC2009v078n03ABEH003893
3. *Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Novotortsev V.M.* // Rus. Chem. Reviews. 2014. Vol. 83. No 8. P. 718. DOI: 10.1070/RC2014v083n08ABEH004432
4. *Liao F., Lo T.W.B., Tsang S.Ch.E.* // ChemCatChem. 2015. No 7. P. 1998.
5. *McCue A.J., Anderson J.A.* // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. Vol. 9. No 2. P. 142. DOI: 10.1007/s11705-015-1516-4
6. *Glyzdova D.V., Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Tsyurulnikov P.G.* // Rus. Chem. J. 2018. Vol. 62. No 12. P. 89.
7. *Takht Ravanchi M., Sahebdehfar S., Komeili S.* // Rev. Chem. Eng. 2018. Vol. 34. No 2. P. 215. DOI: 10.1515/revce-2016-0036
8. *Shlyapin D.A., Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Temerev V.L., Lavrenov A.V.* // Kataliz v promyshlennosti. 2022. Vol. 22. No 6. P. 51. DOI: 10.18412/1816-0387-2022-6-51-67
9. *Deng X., Wang J., Guan N., Li L.* // Cell Reports Physic. Science. 2022. Vol. 3. P. 101017. Doi: 10.1016/j.xcrp.2022.101017
10. *Shlyapin D.A., Yurpalova D.V., Afonassenko T.N., Temerev V.L., Lavrenov A.V.* // Kataliz v promyshlennosti. 2023. Vol. 23. No 6. P. 17. DOI: 10.18412/1816-0387-2023-6-17-51
11. *Xie K., Xu K., Liu M., Song X., Xu Sh., Si H.* // Materials Today Catalysis. 2023. Vol. 3. P. 100029. DOI: 10.1016/j.mtcata.2023.100029.
12. *Lazhko A.E., Kostenko M.O., Lagunova E.A., Parenago O.O., Bragina G.O., Parenago O.P.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2021. Vol. 16. No 4. P. 4. DOI: 10.34984/SCFTP.2021.16.4.001.
13. *Kostenko M.O., Zuev Ya.I., Novikov K.S., Parenago O.O.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2024. Vol. 19. No 2. P. 27. DOI: 10.34984/SCFTP.2023.19.2.003.
14. *Kostenko M.O., Zuev Ya.I., Ovechkina A.A., Kurykin M.A., Parenago O.O.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2024. Vol. 19. No 4. P. 96. DOI: 10.34984/SCFTP.2024.19.4.006.
15. *Sinev M.Y., Vasyutin P.R., Gordienko Yu.A., Markov P.V., Kostenko M.O., Zuev Ya.I.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2025. Vol. 20. No 3. P. 77. DOI 10.34984/SCFTP.2025.20.3.007
16. *Mashkovsky I.S., Melnikov D.P., Markov P.V., Baeva G.N., Smirnova N.S., Bragina G.O., Stakheev A.Y.* // Doklady Chemistry. 2023. Vol. 512. No 1. P. 65. DOI: 10.31857/S2686953523600356
17. *Sinev M.Y.* // Kin. Cat. 2019. Vol. 60. No 4. P. 450. DOI: 10.1134/S045388111904021X