

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА Pd И Pd-Cu КОМПОЗИТА, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ ИЗ СРЕДЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂

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

П.В. Марков — Институт органической химии им. Н.Н. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0003-1545-1763. Эл. почта: pm@ioc.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 20.10.2025 г. Прошла рецензирование 07.11.2025 г. Принята к публикации 07.11.2025 г.

В реакции селективного гидрирования ацетилен в этилен исследованы каталитические свойства палладия и палладий-медного композита, нанесенных на γ -Al₂O₃ из среды сверхкритического диоксида углерода (СК-CO₂). В качестве предшественников активного компонента использованы комплексы палладия и меди с гексафторацетилацетоном. Процесс гидрирования ацетилен исследовали в реакционной смеси (в об. %): 1,0 C₂H₂, 93,7 C₂H₄, 5,3 H₂, моделирующей смесь, используемую в промышленном процессе удаления ацетилен из этилена, получаемого пиролизом углеводородного сырья. Показано, что образец Pd/Al₂O₃, полученный нанесением палладия из среды СК-CO₂ с последующим восстановлением в водороде, имеет «корочковый» тип распределения активного компонента — он концентрируется в тонком (около 0,07 ± 0,01 мм) внешнем слое сферической гранулы носителя диаметром ~1 мм. В случае композита PdCu/Al₂O₃ наблюдается неравномерное, но на значительную глубину по диаметру гранулы, распределение нанесенного компонента. Образец Pd/Al₂O₃ проявил высокую активность и умеренную селективность в процессе гидрирования ацетилен в этилен. Тот же образец после дробления и загрузки в реактор (фракция 0,2—0,4 мм) демонстрирует более высокие значения селективности при сохранении высокой активности. Образец PdCu/Al₂O₃ проявил более низкую активность и селективность в целевом процессе. Показана зависимость свойств катализатора от метода получения нанесенных палладийсодержащих систем и выявлено существенное влияние процессов переноса в зерне и слое катализатора на показатели процесса гидрирования ацетилен в ацетилен-этиленовой смеси.

К л ю ч е в ы е с л о в а: палладий, медь, гексафторацетилацетон, гидрирование ацетилен, биметаллические катализаторы, сверхкритический CO₂.

ВВЕДЕНИЕ

Этилен является важнейшим полупродуктом в промышленности нефтехимического и основного органического синтеза [1–4]. В настоящее время основные способы его получения — пиролиз жидких ископаемых углеводородов и т.наз. «жирных» компонентов природных газов (углеводородов C_{2+}) [5–7]. Все эти процессы протекают неселективно, что приводит к образованию наряду с этиленом иных продуктов, некоторые из которых представляют собой каталитические яды в процессах дальнейшей переработки этилена, в том числе — в процессах полимеризации [8, 9]. Одна из наиболее нежелательных групп примесей такого рода — алкины, в первую очередь — ацетилен, от которого этилен трудно очистить как ввиду близости их физических свойств; так и в связи с весьма жесткими требованиями по количеству остаточного ацетилена в товарном продукте (необходимо понизить концентрацию ацетилена с исходных 0,5–2 об. % до единиц ч./млн). В связи с этим в качестве основного метода очистки этилена применяют селективное гидрирование ацетилена (СГА), протекающее при относительно низкой температуре (около 100 °С) в присутствии катализаторов, главным образом — палладийсодержащих [10–16]. Несмотря на то, что этот процесс реализован в промышленности и имеется многолетний опыт его эксплуатации, усилия по совершенствованию как технологии процесса в целом, так и применяемых в нем катализаторов, не прекращаются.

В числе основных тенденций в совершенствовании Pd-содержащих катализаторов селективного гидрирования ацетилена можно указать:

— оптимизацию состава активного компонента, включающего помимо палладия второй металл-модификатор, который сам по себе не имеет каталитической активности в условиях реакции, но способен модифицировать состояние палладия, увеличивая, в первую очередь, его селективность в гидрировании ацетилена до этилена [17–20];

— получение катализатора с заданным распределением активного компонента в гранулах носителя (т. наз. «корочкового», или «egg-shell» в англоязычной литературе, катализатора), при котором селективность дополнительно повышается за счет оптимизации процессов массопереноса внутри зерна [21].

Один из путей влияния на структуру активного компонента и морфологию катализатора в целом — варьирование способа его получения. В настоящее время основным методом получения моно- и биметаллических Pd-содержащих катализаторов остается пропитка носителя (как правило — оксидного) растворами солей предшественников из водных растворов. Недавно был предложен альтернативный метод нанесения палладия и металлов-модификаторов на носители путем адсорбции из растворов их комплексных соединений в растворителях (в частности, CO_2) в сверхкритическом (СК) состоянии [22]. Преимуществами такого метода могут быть:

— возможность одновременного нанесения комплексов нескольких металлов, если при их разложении не происходит сегрегация компонентов;

— образование зародышей биметаллических частиц уже в ходе разложения комплексов до стадии их восстановления в водороде;

— возможность нанесения каталитически активных компонентов на гидрофобные материалы с развитой поверхностью (например, углеродные или полимерные, в частности — сверхсшитый полистирол, ССП), которые

рассматриваются как перспективные носители катализаторов различных процессов.

Кроме того, анализ формы изотерм адсорбции комплексов металлов на носителях из среды СК-CO₂ показал, что они удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра [22, 23]. Это позволило полагать, что адсорбция происходит равновесно и равномерно по всей поверхности носителя. Это, в свою очередь, дало основание полагать, что варьированием параметров процесса адсорбции (температура, плотность СК-CO₂, концентрация комплексов в растворе) можно добиться высокой (вплоть до атомной) дисперсности наносимого компонента при относительно низком его содержании на носителе. В случае палладиевых катализаторов селективного гидрирования ацетилена (СГА), в которых содержание активного компонента, как правило, низкое (< 1 мас. %) и требуется его высокая дисперсность, такой метод нанесения представлялся перспективным. Также обнадеживающими были первые результаты экспериментов по жидкофазному гидрированию фенилацетилена в стирол на катализаторе, полученном адсорбцией комплекса палладия с гексафтороацетилацетоном (HFA) на ССП [22], в которых была продемонстрирована возможность осуществления селективного гидрирования тройной С≡С-связи на катализаторах, полученных этим методом.

Последующие эксперименты по нанесению комплекса Cu(HFA)₂·H₂O на образцы оксида алюминия различной кислотности показали, однако, более сложный характер поведения изотерм адсорбции в зависимости от характеристик носителя и диапазона концентраций адсорбируемого вещества в СК-CO₂ [23]. Наблюдался резкий рост величины адсорбции на начальном участке изотермы, что свидетельствует о высоком сродстве комплекса к поверхности носителя и/или ее гетерогенности и наличии центров с высокой энергией адсорбции. Кроме того, было зафиксировано сложное поведение растворимости комплекса в зависимости от температуры и плотности СК-CO₂.

В настоящей работе была поставлена задача синтеза образцов композитов на основе γ-Al₂O₃ адсорбцией комплексов Pd(HFA)₂ и Cu(HFA)₂·H₂O из среды СК-CO₂ и получения данных об их каталитических свойствах в процессе газофазного гидрирования ацетилена. При синтезе образцов были использованы ранее полученные данные о растворимости указанных комплексов в СК-CO₂ и их адсорбции на выбранном носителе [23–25]. Выбор меди в качестве металла-модификатора был сделан на основании литературных данных [26–30]. В литературе рассматривается значительное число Pd-содержащих биметаллических систем в качестве катализаторов СГА [21]. Выбор меди в данном случае был обусловлен ее доступностью по сравнению, например, с серебром и золотом, а также наличием данных по растворимости ее комплекса с HFA в СК-CO₂ и адсорбции на ряде носителей [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для нанесения комплексов палладия и меди на образец сферического γ-Al₂O₃ (производство «Sorbis Group НКС Corp.», Гонконг; сферические гранулы, диаметр частиц около 1 мм, предварительно прогрет на воздухе при 650 °С; величина удельной поверхности 203 м²/г) были использованы ранее подробно описанные установка и методика, позволяющие контролировать количество комплекса, переходящего в среду СК-CO₂ и затем адсорбирующегося на твердом

носителе [22, 23]. С использованием полученных ранее данных о равновесиях в системах $\text{Pd}(\text{HFA})_2\text{—СК—CO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}(\text{HFA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O—СК—CO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ [23—25] были получены образцы, содержащие 0,2 мас. % Pd и 0,2 мас. % Pd + 1 мас. % Cu на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (далее эти образцы обозначаются как Pd/Al₂O₃ и PdCu/Al₂O₃). Количество нанесенного комплекса контролировали взвешиванием образцов до и после загрузки в автоклав. Как было показано ранее [22, 23], этот метод дает величины адсорбции, хорошо согласующиеся с полученными методом СК-флюидной хроматографии по величине остаточной концентрации комплекса в среде СК-CO₂.

После нанесения комплексов на носитель образцы выгружали из автоклава и восстанавливали в токе водорода при 150 °С (нагрев 1,5 °С/мин) в течение 1 ч. Повторную обработку водородом проводили непосредственно в реакторе перед проведением гидрирования ацетилена в токе смеси 5 об. % H₂ в аргоне при 150 °С в течение 1,5 ч.

Процесс гидрирования ацетилена вели при атмосферном давлении в кварцевом реакторе (внутренний диаметр 4 мм), обогреваемом электрической печью сопротивления. После повторной обработки водородом катализатор охлаждали до комнатной температуры в токе азота (чистота 5,0, АО «МГПЗ», Россия) и переключали газовый поток на реакционную смесь состава (в об. %): 1,0 C₂H₂, 93,7 C₂H₄, 5,3 H₂, которая моделирует рабочие смеси в промышленном процессе СГА. Процесс вели при ступенчатом повышении температуры в диапазоне 30—110 °С и суммарном потоке 60 мл/мин.

Состав газовой смеси на выходе из реактора определяли на хроматографе Кристаллюкс-4000М (производство ООО НПФ «Метахром», Россия), снабженном капиллярной колонкой СР7518 (СР-Al₂O₃/KCl, 50 м/0,53 мм, 10 мкм) и пламенно-ионизационным детектором.

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

$$X(\text{C}_2\text{H}_2) = ([\text{C}_2\text{H}_2]_0 - [\text{C}_2\text{H}_2])/[\text{C}_2\text{H}_2]_0, \quad (1)$$

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.

В литературе используют два способа расчета величины селективности в процессе гидрирования ацетилена:

— по формуле, отражающей образование и расходование этилена [30, 31]:

$$S(\text{C}_2\text{H}_4) = 1 - \Delta[\text{C}_2\text{H}_6]/\Delta[\text{C}_2\text{H}_2], \quad (2)$$

где $\Delta[\text{C}_2\text{H}_2]$ — количество прореагировавшего ацетилена, $\Delta[\text{C}_2\text{H}_6]$ — количество образовавшегося этана;

— по формуле [21, 32], отражающей, по сути, расходование водорода в основном (СГА) и побочном (гидрирование этилена в этан) процессах:

$$S(\text{H}_2) = \Delta[\text{C}_2\text{H}_2]/(\Delta[\text{C}_2\text{H}_2] + \Delta[\text{C}_2\text{H}_6]). \quad (3)$$

Вычисление по формуле (2) приводит к отрицательным значениям при превышении расхода этилена над его образованием; переход через «0» в область отрицательных значений величины $S(\text{C}_2\text{H}_4)$ свидетельствует о значительном перерасходе водорода на побочный процесс. Вычисления по формуле (3) не приводят к отрицательным величинам даже при значительном

превышении выхода этана над конверсией ацетилена, но также свидетельствуют о балансе расходования водорода на целевой и побочный процессы. Очевидно, что $S(\text{H}_2) = 0,5$ при $S(\text{C}_2\text{H}_4) = 0$. Далее приводятся величины селективности, рассчитанные по обоим методикам.

Помимо процессов гидрирования ацетилена и этилена в системе протекают реакции гидрогенолиза с образованием метана (или метанирование), а также олигомеризации и образования уплотнений на катализаторе. Их интенсивность можно оценить, соответственно, по определяемой хроматографически концентрации образующегося метана и по величинам дебаланса по углероду. В ходе описанных экспериментов как концентрация метана в реакционной смеси, так и дебаланс по углероду были незначительными и в расчетах не учитывались.

Наряду с исходными частицами образцов сферической формы в качестве катализаторов испытывали частицы дробленого образца Pd/Al₂O₃. После дробления образец подвергали рассеву, и в реактор загружали фракцию 0,2—0,4 мм. Варианты загрузки реактора исходными и измельченными гранулами образца Pd/Al₂O₃ представлены на рис. 1а и 1б (см. цв. вкладку) соответственно.

В качестве образца сравнения использовали катализатор марки DM-2 (предоставлен ИОХ РАН) с содержанием 0,04 мас. % палладия на сферических гранулах оксида алюминия (фракция 2,5—3 мм). Этот катализатор имеет оптимизированные морфологические характеристики, в частности — пористую структуру носителя и «корочковое» распределение палладия по глубине гранулы, которое признано оптимальным с точки зрения получения высокой селективности в процессе СГА [21]. В этом случае использовали также кварцевый реактор, но имеющий внутренний диаметр 6 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 (см. цв. вкладку) приведены фотографии сколов сферических гранул образцов Pd/Al₂O₃ (а) и PdCu/Al₂O₃ (б). Снимки показывают, что нанесенный компонент в обоих случаях распределен крайне неравномерно по глубине гранул. Это требует пересмотра ранее сделанных выводов о характере адсорбции комплексов палладия и меди с НФА из среды СК-CO₂ и вернуться к исследованию и интерпретации равновесий в системах «НФА-комплексы металлов—СК-CO₂—Al₂O₃». Однако с точки зрения целей данной работы тот факт, что в полученных образцах нанесенные компоненты распределены неравномерно, а образец Pd/Al₂O₃ имеет ярко выраженную «корочковую» структуру, можно воспринимать как положительный [21]. Определенная по изображениям частиц, приведенным на рис. 2а, толщина сферического слоя, в котором сосредоточен активный компонент в образце Pd/Al₂O₃, составляет $0,07 \pm 0,01$ мм.

В случае образца PdCu/Al₂O₃ распределение нанесенного компонента более сложное (рис. 2б). Наблюдается его проникновение на существенно большую глубину, составляющую 70—80 % радиуса гранул носителя. При этом распределение концентрации металлов после восстановления также крайне неравномерное, но существенно более сложное, а образование, как в случае Pd/Al₂O₃, выраженной «корочки» не наблюдается. Кроме того, цвет подповерхностного слоя гранул, имеющего голубой оттенок, указывает на то, что в ходе обработки в водороде происходит неполное восстановление меди, возможно

за счет образования устойчивого к восстановлению алюмината CuAl_2O_4 , либо ионов Cu^{2+} , интеркалированных в шпинельную структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В целом, можно констатировать, что имеет место явно выраженное влияние второго компонента (меди) на распределение активного металла (палладия) в грануле носителя.

На рис. 3 (см. цв. вкладку) представлены результаты испытаний полученных образцов в процессе гидрирования ацетилена — зависимость степени превращения ацетилена от температуры при постоянной скорости подачи реакционной смеси, а также селективности, рассчитанной по формулам (2) и (3) от степени превращения в тех же экспериментах. Можно отметить высокую активность образца $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, для которого величины конверсии ацетилена во всем исследованном диапазоне температур были выше, чем для модельного катализатора ДМ-2 (рис. 3а). Даже с учетом различий в количестве нанесенного активного компонента можно считать, что удельные активности (на единицу массы палладия в образце) для $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и ДМ-2 сопоставимы. При этом селективность оптимизированного катализатора ДМ-2 по гидрированию ацетилена существенно выше во всем диапазоне степеней превращения.

Обращает на себя внимание существенный рост селективности по этилену и использованию водорода на фракции 0,2–0,4 мм дробленого образца $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3, б и в) при сохранении неизменной величины активности. Этот результат может быть интерпретирован так: в данном случае активность образца определяется свойствами частиц активного компонента (палладия), нанесенных на оксидный носитель. Селективность имеет более сложную зависимость от характеристик катализатора, что определяется не только структурой и свойствами частиц нанесенного компонента, но и процессами переноса, а, следовательно, морфологией зерна катализатора и слоя его частиц.

В подаваемой в реактор реакционной смеси протекает целый ряд превращений. При этом, как указано выше, в соответствии с полученными данными, можно в первом приближении не рассматривать процессы метанирования (глубокого гидрирования углеродсодержащих молекул до метана) и образования олигомеров непредельных углеводородов, а ограничиться реакциями гидрирования ацетилена и этилена



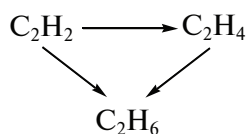
и



Реакция (5) 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:



Вкладка к статье М.Ю. Синёва, П.Р. Васютина, Ю.А. Гордиенко, П.В. Маркова, М.О. Костенко, Я.И. Зуева «Каталитические свойства в реакции селективного гидрирования ацетилена Pd и Pd-Cu композита, нанесенных на оксид алюминия из среды сверхкритического CO₂»

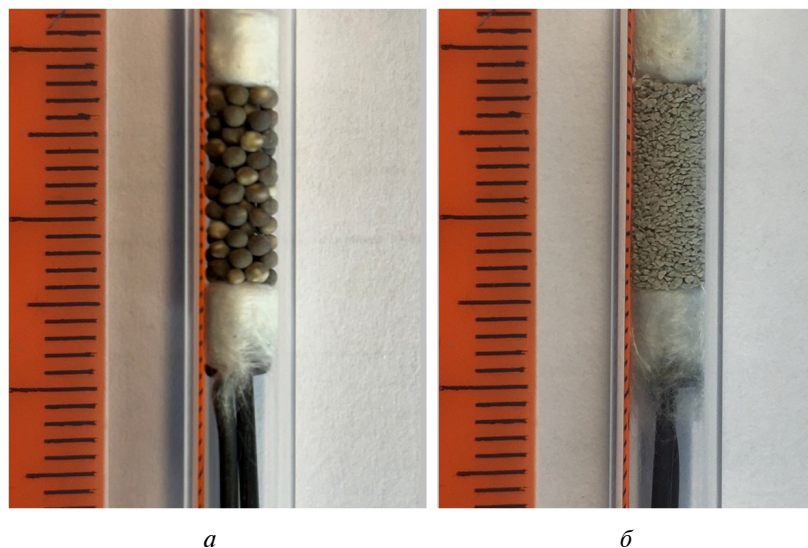


Рис. 1. Варианты загрузки реактора:
a — исходные частицы образца Pd/Al₂O₃; *б* — фракция 0,2—0,4 мм предварительно размолотого того же образца

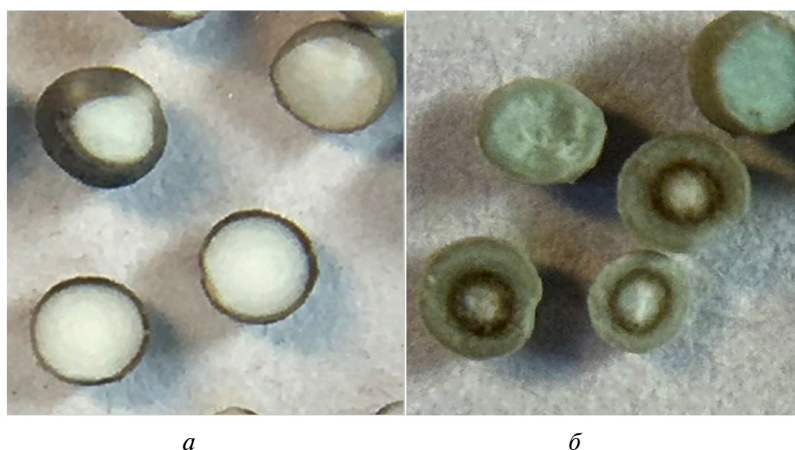


Рис. 2. Фотографии сколов сферических гранул образцов:
a — Pd/Al₂O₃, *б* — PdCu/Al₂O₃

Вкладка к статье М.Ю. Синёва, П.Р. Васютина, Ю.А. Гордиенко, П.В. Маркова, М.О. Костенко, Я.И. Зуева «Каталитические свойства в реакции селективного гидрирования ацетилена Pd и Pd-Cu композита, нанесенных на оксид алюминия из среды сверхкритического CO₂»

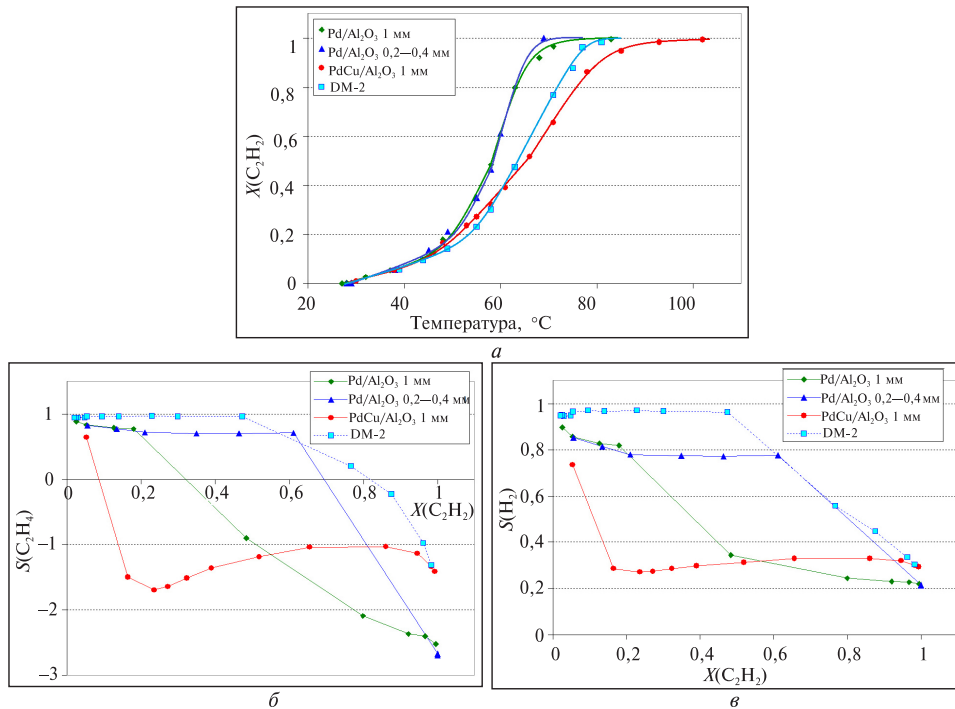


Рис. 3. Зависимость конверсии ацетилена от температуры (а) и величин селективностей $S(C_2H_4)$ (б) и $S(H_2)$ (в) от конверсии для образцов Pd/Al₂O₃ различного зернения, PdCu/Al₂O₃ и катализатора сравнения DM-2

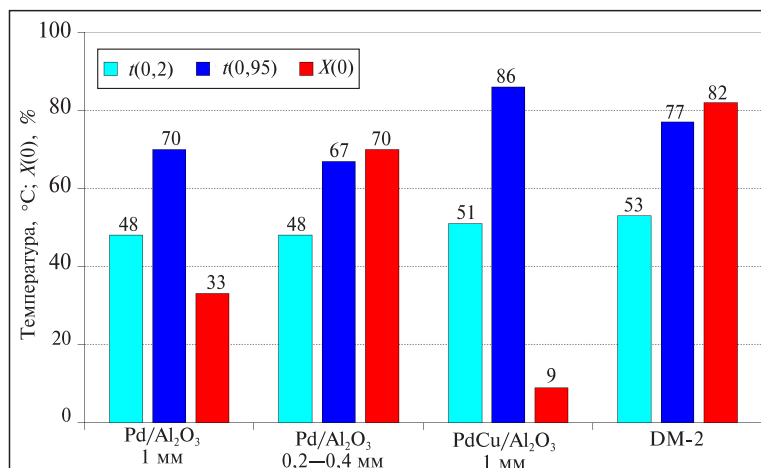


Рис. 4. Значения температуры достижения конверсии ацетилена $X=0,2$ и $0,95$ и величин конверсии ацетилена, при которых селективность $S(C_2H_4)$ переходит в область отрицательных значений $X(0)$ для образцов Pd/Al₂O₃ различного зернения, PdCu/Al₂O₃ и катализатора сравнения DM-2

В этом случае снижение селективности по этилену с ростом степени превращения ацетилена можно рассматривать как нарастание вклада реакции (5) по мере расходования ацетилена и/или накопления этилена в системе. При этом отклонение от 1 величины селективности при малых степенях превращения свидетельствует о существенном вкладе процесса (6) в суммарное превращение, т.к. при $X(C_2H_2) \rightarrow 0$ величина $S(H_2)$ стремится к отношению скорости реакции (4) к сумме скоростей реакций (4) и (6).

Данные, представленные на рис. 3 б и в, показывают, что, согласно приведенным выше соображениям, вклад процесса (6) несущественен для всех исследованных образцов, т.е. главный вклад в неселективное гидрирование до этана вносит последовательная реакция (5). Это означает, что селективность процесса должна в значительной степени зависеть от скорости увода этилена из зоны контакта с активным компонентом катализатора — будь то внутри его гранулы или в объеме реактора.

Ранее этот вопрос активно обсуждался в литературе, что и привело к выводу о предпочтительности использования катализаторов «корочкового» типа [21], поскольку в этом случае нет опасности глубокого гидрирования целевого продукта во внутренних областях зерна катализатора, свободных от активного компонента. Полученные нами данные в некоторой степени подтверждают данный вывод. При близких величинах активности (по крайней мере, при умеренных значениях конверсии ацетилена, не превышающих 0,2), образец PdCu/Al₂O₃, в котором активный компонент присутствует в глубоких слоях гранулы носителя, демонстрирует гораздо более низкую селективность по сравнению с «корочковым» Pd/Al₂O₃. Однако сравнение данных, полученных в присутствии образца Pd/Al₂O₃ в исходном и дробленном состоянии, заставляет полагать, что, возможно, дело обстоит более сложным образом.

Если этилен отсутствует в исходной реакционной смеси, т.е. на начальном этапе происходит гидрирование только ацетилена, то картину процесса, осложненного массопереносом, можно представить следующим образом. Поскольку процесс диффузии определяется градиентом концентраций конкретного компонента газовой смеси, при образовании этилена в тонком слое на поверхности гранулы «корочкового» катализатора возможно его диффузионное проникновение в более глубокие слои гранулы. Несмотря на то, что они не содержат активного компонента, катализирующего побочную реакцию (5), наличие внутреннего объема, представляющего собой некий буферный резервуар, приводит к возрастанию времени пребывания этилена в зерне, а его выход из частицы катализатора неизбежно приводит к контактированию с «корочковым» слоем активного компонента, в котором протекает побочная реакция образования этана.

В первом приближении при дроблении крупных частиц «корочкового» катализатора доля объема, занимаемая носителем с активным компонентом, не изменяется. Однако при этом резко меняется динамика массопереноса в зерне и в слое катализатора, а также время пребывания этилена, образующегося в относительно мелких частицах катализатора по реакции (3), в контакте с активным компонентом катализатора. Он гораздо быстрее попадает в омывающий частицы газовый поток и выносится им из слоя катализатора. Хотя в слое присутствуют «инертные» частицы носителя, которые образовались при размоле из внутренних областей гранул «корочкового» катализатора, имеют исходную пористость и способны быть буферным резервуаром этилена, их

наличие не столь критично, как в рассмотренном выше случае. Продиффундировавший в них этилен при обратном выходе не контактирует с активным гидрирующим компонентом, а выносится непосредственно в газовый поток. Это может быть основным фактором более высокой селективности в случае дробленого катализатора при возрастании конверсии ацетилена и возрастании концентрации этилена в реакционной смеси.

Если же этилен присутствует в исходной смеси в концентрации, существенно превышающей концентрацию ацетилена, его концентрацию во всем объеме реакционной системы можно считать неизменной в ходе процесса. В этом случае ключевым фактором становится связывание двух углеводородов на активном центре катализатора, или конкурентная адсорбция. При постоянстве концентрации этилена эта конкуренция определяется величиной локальной концентрации ацетилена: чем она выше, тем вероятнее протекание целевой реакции (6). В этом случае, возможно, главную роль играет локальное обеднение реакционной смеси ацетиленом в местах контакта крупных гранул «корочкового» катализатора. В случае же каталитического слоя, в котором частицы с высоким содержанием активного компонента разбавлены большим количеством инертного пористого носителя, усреднение концентрации ацетилена происходит более интенсивно, в связи с чем обеднение им локальной зоны протекания реакции не столь выражено.

Отметим, что ввиду различия в концентрациях ацетилена и этилена в условиях наших экспериментов, эффективные константы скорости реакций (4) и (5) в точке, соответствующей $S(C_2H_4) = 0$, различаются более, чем в ~100 раз — как отношение концентраций C_2H_4 и C_2H_2 в исходной смеси; это отношение еще более возрастает с ростом величины конверсии ацетилена. Что касается скорости гидрирования ацетилена, то она с высокой точностью сохраняется равной для исходного и дробленого образцов Pd/Al₂O₃ практически на всей кинетической кривой. Таким образом, можно утверждать, что различия в селективности образцов Pd/Al₂O₃ в исходном и дробленном состоянии определяется снижением скорости гидрирования этилена, которая тормозится ацетиленом ввиду упомянутой выше конкурентной адсорбции.

Подводя итог рассмотрению кинетических закономерностей гидрирования ацетилена и этилена в смеси, в которой исходная концентрация второго соединения существенно преобладает, можно констатировать, что различия в селективности при одинаковых степенях превращения ацетилена, наблюдаемые на образцах одного и того же брутто-состава, но отличающихся по морфологии, возможны при одновременном соблюдении двух условий:

- при существовании локальных неоднородностей концентрации ацетилена в случае катализа на крупных гранулах «корочкового» катализатора;
- при низком (близком к нулевому) порядке по ацетилену скорости его гидрирования и сильно выраженном торможении ацетиленом гидрирования этилена.

Приведенные рассуждения, безусловно, являются качественными. Для доказательства их справедливости или ошибочности необходимо проведение подробного кинетического исследования на образцах различной морфологии. Существенным образом ситуацию могут прояснить также расчеты с использованием методов вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics, CFD), позволяющих моделировать сложные пространственно-распределенные системы, в которых протекают каталитические превращения [32].

Более наглядно полученные зависимости иллюстрирует график на рис. 4 (см. цв. вкладку), на котором представлены значения температур достижения степеней превращения ацетилена $X = 0,2$ и $0,95$, а также величин конверсии, при которых значение $S(C_2H_4)$ переходит через 0, т.е. потребление водорода по реакциям (4) и (5) становится одинаковым.

Следует отметить некоторое снижение активности, особенно при высоких конверсиях ацетилена, которое выражается в росте температуры достижения величины $X = 0,95$. Одновременно наблюдается резкое падение селективности у образца PdCu/Al₂O₃ по сравнению с Pd/Al₂O₃. Это серьезно расходится с результатами, полученными ранее другими авторами. В частности, в работе [30] показано, что модифицирование медью палладия, нанесенного на SiO₂ и TiO₂, существенно улучшает каталитические свойства в процессе СГА. Можно полагать, что важную роль в снижении селективности играет различие в распределении активного компонента по глубине гранул носителя, которое обсуждалось выше. Кроме того, в этом случае наряду с общей неоднородностью нанесения по глубине гранулы возможно также неравномерное распределение палладия и меди, т.е. их сегрегация внутри гранулы. Это может снижать эффективность действия второго металла-модификатора по механизму образования смешанных металлических частиц и «одноатомных» центров палладия в них [31].

В настоящее время невозможно однозначно определить, на каком этапе синтеза образцов возникает неоднородность распределения нанесенного компонента — в процессе адсорбции комплексов металлов с НФА из среды СК-CO₂, при термообработке образцов с нанесенным комплексом или на завершающем этапе восстановления в среде водорода. Последний вариант представляется наименее вероятным, но более определенные выводы требуют дополнительного исследования.

Следует также отметить, что в цитируемой работе [30] наблюдали зависимость выраженности эффекта при введении меди от типа носителя. Возможно, закономерности, полученные в системах, в которых носителями были SiO₂ и TiO₂, нельзя напрямую переносить на полученные и исследованные нами образцы, в которых в качестве носителя использован γ -Al₂O₃. В частности, негативную роль может играть присутствие меди в образцах в ионной форме, способствующей более прочному связыванию этилена на катализаторе и, как следствие, более интенсивному его гидрированию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты показывают, что нанесение на оксидный (γ -Al₂O₃) носитель палладия адсорбцией его комплекса с гексафторацетилациетоном (НФА) из среды сверхкритического диоксида углерода с последующим восстановлением водородом позволяет получить образцы с преимущественным концентрированием нанесенного металла во внешнем слое гранул носителя.

При одновременном присутствии в среде СК-CO₂ комплексов палладия и меди с НФА распределение нанесенного компонента внутри гранулы Al₂O₃ изменяется: в восстановленном образце существенные количества нанесенного компонента проникают во внутренние области гранул, причем наблюдается их неравномерное распределение по глубине.

Каталитические свойства образцов Pd/Al₂O₃ существенным образом зависят от их морфологии: для образцов одного и того же состава (усредненно по каталитическому слою в реакторе) селективность в гидрировании тройной связи в ацетилене существенно меняется при изменении гранулометрического состава образца и распределения активного компонента внутри гранул и между отдельными частицами в слое. У полученного в аналогичных условиях образца PdCu/Al₂O₃ наблюдается снижение активности по сравнению с Pd/Al₂O₃ при высоких степенях превращения ацетилена и резкое падение селективности во всем диапазоне конверсий. Установление причины такого изменения каталитических свойств требует дополнительных исследований.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao Y., Neal L., Ding D., Wu W., Baroi C., Gaffney A.M., Li F. // ACS Catal. 2019. Vol. 9, P. 8592.
2. Shen F., Wang X., Huang L., Ye Z., Qian F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. Vol. 58. P. 1686.
3. Sundaram K.M., Shreehan M.M., Olszewski E.F. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 9. John Wiley & Sons, 2000. P. 431.
4. Zimmermann H., Walzl R. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. 13. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. P. 465.
5. Akah A., Williams J., Ghrami M. // Catal. Surv. Asia. 2019. Vol. 23. P. 265.
6. Gholami Z., Gholami F., Tišler Z., Tomas M., Vakili M. // Energies. 2021. Vol. 14. P. 1089.
7. Zakria M.H., Mohd Nawawi M.G., Abdul Rahman M.R., Saudi M.A. // Polyolefins J. 2021. Vol. 8. P. 105.
8. Borodziński A., Bond G.C. // Catal. Rev. 2008. Vol. 50. P. 379.
9. Arnold H., Dobert F., Gaube J. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis / Eds. G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. P. 3266.
10. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Усп. Химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248.
11. Liao F., Lo T.W.B., Tsang Sh.Ch.E. // ChemCatChem. 2015. Vol. 7. P. 1998.
12. McCue A.J., Anderson J.A. // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. Vol. 9. P. 142.
13. Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. // Рос. Хим. Журн. 2018. Т. 62. С. 89.
14. Ravanchi M.T., Sahebdehfar S., Komeili S. // Rev. Chem. Eng. 2018. Vol. 34. № 2. P. 215.
15. Deng X., Wang J., Guan N., Li L. // Cell Rep. Phys. Sci. 2022. Vol. 3. P. 101017.
16. Xie K., Xu K., Liu M., Song X., Xu Sh., Si H. // Mat. Today Catal. 2023. Vol. 3. P. 100029.
17. Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Bragina G.O., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Stakheev A.Yu. // Mendeleev Comm. 2018. Vol. 28. P. 603.
18. Марков П.В., Бухтияров А.В., Машковский И.С., Смирнова Н.С., Просвирин И.П., Винокуров З.С., Панафидин М.А., Баева Г.Н., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 816.
19. Шляпин Д.А., Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Темерев В.Л., Лавренов А.В. // Катализ в промышленности. 2022. № 6. С. 51.
20. Шляпин Д.А., Юрпалова Д.В., Афонасенко Т.Н., Темерев В.Л., Лавренов А.В. // Катализ в промышленности. 2023. № 6. С. 17.
21. Машковский И.С., Мельников Д.П., Марков П.В., Баева Г.Н., Смирнова Н.С., Брагина Г.О., Стахеев А.Ю. // ДАН РАН. Сер. Химия, Науки о Материалах. 2023. Т. 512. С. 65.
22. 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.

23. Костенко М.О., Зуев Я.И., Новиков К.С., Паренаго О.О. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2024. Т. 19. № 2. С. 27.
 24. 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.
 25. Костенко М.О., Восков А.Л., Зуев Я.И., Курыкин М.А., Паренаго О.О. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2024. Т. 19. № 4. С. 62.
 26. Zhang R., Zhang J., Zhao B., He L., Wang A., Wang B. // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121. P. 27936.
 27. McCue A.J., Shepherd A.M., Anderson J.A. // Catal. Sci. Tech. 2015. Vol. 5. P. 2880.
 28. Cao X., Mirjalili A., Wheeler J., Xie W., Jang B.W.-L. // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. Vol. 9. P. 442.
 29. Friedrich M., Villaseca S.A., Szentmiklosi L., Teschner D., Armbruster M. // Materials. 2013. Vol. 6. P. 2958.
 30. Ball M.R., Rivera-Dones K.R., Gilcher E.B., Ausman S.F., Hullfish C.W., Lebron E.A., Dumestic J.A. // ACS Catal. 2020. Vol. 10. № 15. P. 8567.
 31. Стахеев А.Ю., Машковский И.С., Ваулина А.Е., Марков П.В., Баева Г.Н., Смирнова Н.С. В: Сборник тезисов докладов VII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием), 6—10 октября 2025 г., г. Пятигорск. — М.: ИХХС РАН. 2025. С. 122.
 32. Osswald J., Kovnir K., Armbruster M., Giedigkeit R., Jentoft R.E., Wild U., Grin Yu., Schlögl R. // J. Catal. 2008. Vol. 258. P. 219.
 33. Кленов О.П., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2011. № 4. С. 52.
-

**CATALYTIC PROPERTIES IN THE REACTION OF ACETYLENE
SELECTIVE HYDROGENATION OF Pd AND Pd-Cu COMPOSITE
DEPOSITED ON ALUMINUM OXIDE FROM A SUPERCRITICAL CO₂
MEDIUM**

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

P.V. Markov — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0003-1545-1763. E-mail: pm@ioc.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 catalytic properties of palladium and palladium-copper composite deposited on γ -Al₂O₃ from a supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) medium have been studied in the reaction of selective hydrogenation of acetylene into ethylene. Palladium and copper complexes with hexafluoroacetylacetone were used as precursors of the active component. Acetylene hydrogenation was studied in a reaction mixture (in vol. %): 1.0 C₂H₂, 93.7 C₂H₄, 5.3 H₂, simulating a mixture used in the industrial process of acetylene removal

from ethylene obtained by pyrolysis of various hydrocarbons. It is shown that the Pd/Al₂O₃ sample obtained by deposition of palladium from a SC-CO₂ medium with subsequent reduction in hydrogen has an «egg-shell» type of distribution of the active component — it is concentrated in a thin (about 0.07 ± 0.01 mm) outer layer of a spherical carrier granule with a diameter of ~1 mm. In the case of the PdCu/Al₂O₃ composite, an uneven distribution of the deposited component is also observed, but to a considerable depth along the diameter of the pellet. The Pd/Al₂O₃ sample showed high activity and moderate selectivity in the hydrogenation of acetylene to ethylene. After crushing and loading the fraction of 0.2—0.4 mm into the reactor, the same sample shows higher selectivity while maintaining high activity. The PdCu/Al₂O₃ sample showed substantially lower activity and selectivity in the target process. The results obtained demonstrate a high sensitivity of the catalytic properties to the method of deposited palladium-containing systems synthesis and a significant effect of the transfer processes in the grain and in the catalyst layer on the parameters of the acetylene hydrogenation in an acetylene-ethylene mixture.

Key words: palladium, copper, hexafluoroacetylacetone, acetylene hydrogenation, bimetallic catalysts, supercritical CO₂.

ACKNOWLEDGEMENT

The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.

REFERENCES

1. Gao Y., Neal L., Ding D., Wu W., Baroi C., Gaffney A.M., Li F. // ACS Catal. 2019. Vol. 9. P. 8592.
2. Shen F., Wang X., Huang L., Ye Z., Qian F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. Vol. 58. P. 1686.
3. Sundaram K.M., Shreehan M.M., Olszewski E.F. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 9. John Wiley & Sons, 2000. P. 431.
4. Zimmermann H., Walzl R. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. 13. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2000. P. 465.
5. Akah A., Williams J., Ghrami M. // Catal. Surv. Asia. 2019. Vol. 23. P. 265.
6. Gholami Z., Gholami F., Tišler Z., Tomas M., Vakili M. // Energies. 2021. Vol. 14. P. 1089.
7. Zakria M.H., Mohd Nawawi M.G., Abdul Rahman M.R., Saudi M.A. // Polyolefins J. 2021. Vol. 8. P. 105.
8. Borodziński A., Bond G.C. // Catal. Rev. 2008. Vol. 50. P. 379.
9. Arnold H., Dobert F., Gaube J. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis // Eds. G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. P. 3266.
10. Nikolaev S.A., Zhanaveskin L.N., Smirnov V.V., Aver'yanov V.A., Zhanaveskin K.L. // Usp. Khimii, 2009. Vol. 78. No 3. P. 248.
11. Liao F., Lo T.W.B., Tsang Sh.Ch.E. // ChemCatChem. 2015. Vol. 7. P. 1998.
12. McCue A.J., Anderson J.A. // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. Vol. 9. P. 142.
13. Glyzdova D.V., Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Tsyurulnikov P.G. // Russ. Chem. Engineering. 2018. Vol. 62. P. 89.
14. Ravanchi M.T., Sahebdehfar S., Komeili S. // Rev. Chem. Eng. 2018. Vol. 34. P. 215.
15. Deng X., Wang J., Guan N., Li L. // Cell Rep. Phys. Sci. 2022. Vol. 3. P. 101017.
16. Xie K., Xu K., Liu M., Song X., Xu Sh., Si H. // Mat. Today Catal. 2023. Vol. 3. P. 100029.
17. Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Bragina G.O., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Stakheev A.Yu. // Mendeleev Comm. 2018. Vol. 28. P. 603.
18. Markov P.V., Bukhtiyarov A.V., Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Prosvirin I.P., Vinokurov Z.S., Panafidin M.A., Baeva G.N., Zubavichus Ya.V., Bukhtiyarov V.I., Staheev A.Yu. // Kin. Cat. 2019. Vol. 60. P. 816.

Каталитические свойства в реакции селективного гидрирования ацетилена Pd и Pd-Cu композита, нанесенных на оксид алюминия из среды сверхкритического CO₂

19. Shlyapin D.A., Glyzdova D.V., Afonasenko T.N., Temerev V.L., Lavrenov A.V. // Kataliz v promyshlennosti. 2022. No 6. P. 51 (in Russ.).
 20. Shlyapin D.A., Yurpalova D.V., Afonasenko T.N., Temerev V.L., Lavrenov A.V. // Kataliz v promyshlennosti. 2023. No 6. P. 17 (in Russ.).
 21. Mashkovsky I.S., Melnikov D.P., Markov P.V., Baeva G.N., Smirnova, N.S., Bragina G.O., Staheev A.Yu. // DAN RAS. Chemistry, Materials Science. 2023. Vol. 512. P. 65.
 22. Lazhko A.E., Kostenko M.O., Lagunova E.A., Parenago O.O., Bragina G.O., Parenago O.P. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 16. P. 1253. DOI: 10.1134/S1990793122070119
 23. Kostenko M.O., Zuev Ya.I., Novikov K.S., Parenago O.O. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2024. Vol. 18. P. 1775. DOI: 10.1134/S199079312470132X.
 24. Kostenko M.O., Zuev Ya.I., Ovechkina A.A., Kurykin M.A., Parenago O.O. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2024. Vol. 18. P. 1939. DOI: 10.1134/S1990793124030072.
 25. Kostenko M.O., Voskov A.L., Zuev Ya.I., Kurykin M.A., Parenago O.O. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2024. Vol. 18. P. 1939. DOI: 10.1134/S1990793124030072.
 26. Zhang R., Zhang J., Zhao B., He L., Wang A., Wang B. // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121. P. 27936.
 27. McCue A.J., Shepherd A.M., Anderson J.A. // Catal. Sci. Tech. 2015. Vol. 5. P. 2880.
 28. Cao X., Mirjalili A., Wheeler J., Xie W., Jang B.W.-L. // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. Vol. 9. P. 442.
 29. Friedrich M., Villaseca S.A., Szentmiklosi L., Teschner D., Armbruster M. // Materials. 2013. Vol. 6. P. 2958.
 30. Ball M.R., Rivera-Dones K.R., Gilcher E.B., Ausman S.F., Hullfish C.W., Lebron E.A., Dumestic J.A. // ACS Catal. 2020. Vol. 10. P. 8567.
 31. Staheev A.Yu., Mashkovsky I.S., Vaulina A.E., Markov P.V., Baeva G.N., Smirnova N.S. In: Collection of abstracts of the VII Russian Conference «Actual Problems of Petrochemistry» (with international participation). October 6—10, 2025. Pyatigorsk. Moscow: INHS RAS, 2025. P. 122.
 32. Osswald J., Kovnir K., Armbruster M., Giedigkeit R., Jentoft R.E., Wild U., Grin Yu., Schlögl R. // J. Catal. 2008. Vol. 258. P. 219.
 33. Klenov O.P., Noskov A.S. // Kataliz v promyshlennosti. 2011. No 4. P. 52 (in Russ.).
-