

УДК 544.478; УДК 544.478.13

ГАЗОФАЗНОЕ И ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА В ОБЕДНЕННЫХ И ОБОГАЩЕННЫХ СМЕСЯХ НА НАНЕСЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Д. В. Глыздова, Н. С. Смирнова, Д. А. Шляпин, П. Г. Цырульников

ДАРЬЯ ВЛАДИМИРОВНА ГЛЫЗДОВА – младший научный сотрудник лаборатории катализаторов газохимических реакций Института –проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, приготовление и исследование катализаторов для превращения углеводородов. E-mail: omsk-glyzdova@mail.ru

НАДЕЖДА СЕРГЕЕВНА СМИРНОВА – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории металлокомплексного катализа Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, приготовление и исследование катализаторов для превращения углеводородов.

ДМИТРИЙ АНДРЕЕВИЧ ШЛЯПИН – кандидат химических наук, заведующий лабораторией катализаторов газохимических реакций Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, приготовление и исследование катализаторов гидрирования на основе платиновых металлов, нанесенных на углеродный композит Сибунит.

ПАВЕЛ ГРИГОРЬЕВИЧ ЦЫРУЛЬНИКОВ - доктор химических наук, профессор. Область научных интересов: гетерогенный катализ, приготовление и исследование катализаторов для высокотемпературных процессов.

644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. (3812)67-22-75.

119991, Москва, ул. Ленинский проспект, 31, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, тел. (495) 952-12-03.

В представленном обзоре обобщены результаты исследований, посвященных селективному гидрированию ацетилена в этилен на биметаллических палладиевых катализаторах. Проанализированы общие закономерности и особенности их действия в газофазном гидрировании следов ацетилена в ацетилен-этиленовой смеси, получаемой пиролизом нефтяного сырья, а также в процессе жидкофазного гидрирования смесей, обогащенных ацетиленом и водородом. Показаны преимущества получения этилена путем гидрирования ацетилена в жидкой фазе и рассмотрены способы повышения селективности этого процесса.

Ключевые слова: жидкофазное гидрирование ацетилена, газофазное гидрирование ацетилена, палладиевый катализатор, Pd-Ag, Pd-Zn, Pd-Ga, модифицирование катализаторов.

GAS-PHASE AND LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF ACETYLENE IN LEAN AND ENRICHED MIXTURES OVER SUPPORTED MODIFIED PALLADIUM CATALYSTS

D. V. Glyzdova, N. S. Smirnova, D. A. Shlyapin, P. G. Tsyurul'nikov

In the presented review the results of studies devoted to the selective hydrogenation of acetylene to ethylene over bimetallic palladium-containing catalysts are systematized. General regularities and peculiarities of the catalysts action in gas-phase hydrogenation of traces of acetylene in the acetylene-ethylene mixture obtained by pyrolysis of petroleum raw materials, as well as in the process of liquid-phase hydrogenation of mixtures enriched with acetylene and hydrogen are analyzed. The advantages of obtaining ethylene by hydrogenation of acetylene in the liquid phase are shown and ways of increasing the selectivity of this process are considered.

Keywords: liquid-phase hydrogenation of acetylene, gas-phase hydrogenation of acetylene, palladium catalyst, Pd-Ag, Pd-Zn, Pd-Ga, modification of catalysts.

Введение

Этилен является важнейшим сырьём для промышленного органического синтеза. Он используется в многотоннажных процессах производства полиэтилена, поливинилхлорида, окиси этилена, этилового спирта, этилбензола, ацетальдегида и других веществ [1]. Большую часть производимого в настоящее время этилена получают пиролизом нефтяного сырья (этана, C_3 - C_4 углеводородов, широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), прямогонного бензина и т.д.) [2]. При этом важным технологическим процессом является очистка этилена от образующихся небольших количеств ацетилена (<2 об. %) [3-6], т.к. последний может оказывать необратимое дезактивирующее действие на катализаторы последующих процессов переработки олефинов [3, 7]. С целью снижения концентрации ацетилена до уровня ниже 10 ppm (ГОСТ 25070-2013) применяют газофазное селективное гидрирование ацетилена ($C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$) на нанесённых наноразмерных биметаллических катализаторах, содержащих в качестве активного компонента сплав на основе металла платиновой группы (чаще палладий) и металла-модификатора [3-6, 8]. Модификатор может быть каталитически неактивным, но при этом влиять на геометрию активного центра («разбавлять» соседние атомы палладия) и электронное состояние палладия вследствие образования биметаллических фаз [3, 6]. Каталитические системы на основе биметаллических композиций отличаются более высокой активностью, избирательностью, а также устойчивостью к дезактивации. В частности, широкое применение в промышленности получили Pd-Ag катализаторы, нанесённые на Al_2O_3 (G83, G58B). В литерату-

ре также описаны и другие системы, включающие сплавы палладия с золотом, кобальтом, никелем, хромом, медью, оловом, цинком, железом, галлием, индием и другими металлами [3].

Вместе с тем, весьма важным является новый процесс получения больших количеств этилена селективным гидрированием ацетилена – продукта пиролиза природного газа – при высоких температурах и малых временах контакта. Так, разработаны опытно-промышленные технологии окислительного пиролиза легких углеводородов (природного газа и попутного нефтяного газа (ПНГ)) с последующим каталитическим гидрированием ацетилена в этилен ($C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$) [9-16]. Гидрирование газовых смесей, содержащих высокие концентрации ацетилена, безопаснее проводить в жидкой фазе в силу высокой экзотермичности рассматриваемой реакции. При этом выбор растворителя позволяет дополнительно влиять на селективность процесса за счёт большой разницы в растворимости ацетилена, этилена и водорода [4, 17], поэтому предпочтение отдают жидкостям с большой ёмкостью по ацетилену, таким как N-метил-2-пирролидон (NMP), ацетон, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, ионные жидкости и др. [9, 10, 13, 18, 19]. Преимущество таких технологий перед традиционными – возможность получать чистый и относительно дешёвый этилен. Кроме того, расширение сырьевой базы за счёт использования ПНГ уменьшает долю сжигаемого газа, что, соответственно, исключает потери ценных углеводородов и снижает загрязнение окружающей среды опасными продуктами горения. Стоит отметить, что, как и в описанном выше случае, перспективным катализатором жидкофазного гидрирования ацетилена также выступает нанесённый пал-

ладий, модифицированный Mn, Zn, Ag, In, Ga [9-16]. Вместе с тем, литературные данные по жидкофазному гидрированию ацетилену в этилен ограничены и представлены преимущественно патентами [9-16].

Из прежде проводившихся исследований следует отметить работы Сокольского, Бальяна, Залькинда по исследованию гидрирования ацетилену и ацетиленовых соединений в присутствии палладия в водных и спиртовых растворах [20]. В работах Ирандуста [21, 22] описан процесс жидкофазного гидрирования ацетилену в проточном реакторе с использованием блочного палладиевого катализатора. При этом в качестве растворителя применяли н-гептан. Преимущество жидкофазного процесса в среде селективного растворителя NMP по сравнению с газофазным гидрированием показали Хоу и Ванг. Рост селективности гидрирования в зависимости от выбранного растворителя при 100 °С на катализаторе Pd/SiO₂ был зафиксирован в ряду: без растворителя (~30 %) < растворитель н-декан (~70 %) < растворитель NMP (>90 %) [18, 19].

Интересные результаты получены в работах сотрудников ИОХ им. Н.Д. Зелинского, посвященных жидкофазному гидрированию замещенных алкинов (фенилацетилену, дифенилацетилену) на биметаллических палладиевых катализаторах в среде н-гексана [23-31].

С 2007 года разработка научных основ процесса каталитического селективного жидкофазного гидрирования ацетилену в этилен в обогащенных ацетиленом и водородом газовых смесях стала предметом исследования коллектива сотрудников Института проблем переработки углеводородов СО РАН [17, 32-41].

В представленном обзоре обобщены и проанализированы имеющиеся на сегодняшний день данные по исследованию биметаллических катализаторов на основе платиновых металлов, прежде всего, палладия, с сопоставлением их действия в газофазном и жидкофазном процессах селективного гидрирования ацетилену.

Закономерности протекания каталитического селективного гидрирования ацетилену

В качестве активных компонентов нанесенных катализаторов гидрирования кратных углерод-углеродных связей в промышленности, в основном, используют металлы платиновой группы, нанесенные на α- [42], δ- [43], γ-Al₂O₃ [44], TiO₂ [45], активированный уголь, SiO₂ [46], цеолиты [47]; реже: CaCO₃, CeO₂, BaSO₄ [4], углеродные нанотрубки [48], стекловолнистые материалы [49]

и другие носители. По уменьшению селективности нанесенные платиноиды располагаются в следующем порядке: Pd>Rh>Pt>Ru>Os>Ir [50], при этом удельная активность нанесенных металлов снижается в ряду: Pd>Pt>Ni>Rh>Cu [4]. Лучшие каталитические свойства по обоим параметрам проявляют палладиевые катализаторы [5]. Предполагается, что большая избирательность процесса на палладии связана с большей разницей в энергии адсорбции и десорбции ацетилену (112 кДж/моль) и этилену (76 кДж/моль) [51]. Кроме того, большая прочность связи палладий-водород (по сравнению с Pt, Rh и др.) также препятствует дальнейшему гидрированию олефинового интермедиата и обуславливает высокую селективность реакции [52].

В настоящее время известен ряд обширных обзорных работ [5, 6, 8, 53], в том числе, и российских [3], где подробно разобраны вопросы, связанные с механизмом гидрирования ацетилену. За счёт наличия доступной электронной плотности (p-электронных облаков) алкины закрепляются на поверхности нанесенных металлических частиц (путём передачи электронов на свободные d-орбитали платиноида) и далее, последовательно присоединяя атомы водорода, гидрируются до алкена или алкана (в случае исчерпывающего гидрирования). Стоит отметить, что этан может образовываться и путём реадсорбции десорбированных молекул алкена на свободных активных центрах [5, 6]. Термодинамические характеристики гидрирования ацетилену и этилену приведены в табл. 1.

Таблица 1
Термодинамические характеристики реакций гидрирования ацетилену и этилену [54]

Схема процесса	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔS°_{298} Дж/моль·К	ΔG°_{298} кДж/моль
$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	-174,5	-111,9	-141,1
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	-136,9	-120,6	-101,0

Вместе с тем, не исключено протекание побочных реакций образования олигомеров. Адсорбированный на поверхности катализатора ацетилен способен димеризоваться с образованием ненасыщенных C₄ углеводородов (в частности, бутадиена-1,3), дальнейшая олигомеризация которых приводит к образованию C₆-C₂₄ молекул парафинового и олефинового ряда – так называемого «зеленого масла» (с соотношением Н/С ~1,9) [55]. Опасность этого пути связана с блокированием активных центров катализатора слоем тяжёлых углеводородов и, соответственно, быстрой дезактивацией катализатора [4].

Бородзинский и Бонд, опираясь на кинетические расчёты, развили представления о существовании на поверхности палладиевого катализатора А1, А2 и Е типов реакционных центров, формирующихся в ходе зауглероживания катализатора в процессе протекания реакции [6, 56]. А-центры отвечают за гидрирование ацетилена («Acetylene»), Е – за гидрирование этилена («Ethene»). А1-участки характеризуются малыми размерами и представляют собой «островки» доступной поверхности палладия, окружённые слоем углеродных отложений. В ходе конкурентной адсорбции ацетилена и водорода на этих «островках» протекает гидрирование ацетилена в этилен. В противоположность, А2-центры локализованы на углеродных отложениях C_xH_y : ацетилен сорбируется на углеводородной C_xH_y фазе и гидрируется водородом, который передаётся к C_2H_2 из C_xH_y слоя углеродных отложений. Однако авторы не объясняют, как этот водород образуется и накапливается в слое углеродных отложений и какова роль катализатора в такой «передаче» водорода из слоя C_xH_y на гидрирование ацетилена. Е-участки по природе идентичны А1-центрам, но имеют большие размеры, в связи с чем могут сорбировать молекулы всех реагирующих веществ, в том числе, и этилена. На этих центрах помимо образования этилена протекает его гидрирование в этан, а также превращение бутадиена в бутен и бутан. Стоит отметить, что вклад каждого из этих трех типов участков (А1, А2, Е) в процесс гидрирования можно варьировать, в частности, подбором условий реакции. Так, при повышенной температуре (более 87 °С) и давлении водорода больше 1.3 кПа адсорбированные углеводороды частично удаляются с поверхности металла, и возникает возможность появления более крупных активных Е-центров, ответственных за образование этана [6]. В то же время, снижение селективности процесса при повышенной температуре может быть связано со стабилизацией на поверхности катализатора ди-σ-связанного ацетилена (2) (рис. 1) – интермедиата, гидрирование которого ведёт к образованию этана и олигомеров [57, 58].

В ходе адсорбции компонентов реакционной смеси на поверхности палладия образуются различные формы адсорбированных частиц. Предполагается, что в роли промежуточного соединения, ведущего к образованию этилена, могут выступать π-связанный ацетилен (1), который располагается параллельно поверхности палладия, или винилиден (4) (рис. 1), который сорбируется перпендикулярно [59]. Однако результаты исследования [60] с дейтерированием ацетилена показывают, что вероятнее всего интермедиатом образования этилена

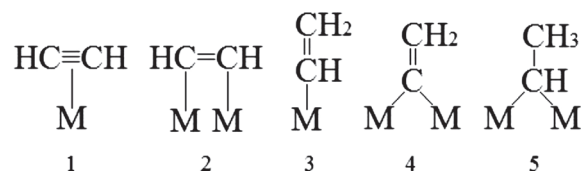


Рис. 1. Интермедиаты в поверхностных реакциях гидрирования ацетилена (М – поверхность катализатора)

1 – адсорбированный в виде π-комплекса ацетилен; 2 – ди-σ-адсорбированный ацетилен; 3 – винильный (σ-адсорбированный) поверхностный интермедиат; 4 – винилиден; 5 – этилиден [3]

служит π-связанная частица, которая последовательно присоединяет отдельные атомы водорода.

Подробные схемы, отражающие механизм гидрирования ацетилена, можно найти в обзорных работах [3, 6]. В данной статье приведена лишь краткая характеристика механизма реакции. Предполагается, что первично адсорбированный на А-центрах катализатора в виде π-комплекса ацетилен (1) присоединяет атом водорода, адсорбированный на соседнем активном центре, и превращается в винильный (σ-адсорбированный) поверхностный интермедиат (3). Стадия присоединения следующего атома водорода к винильной частице определяет скорость всего процесса гидрирования ацетилена в этилен и может протекать по двум механизмам:

- по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, если гидрирующей частицей выступает конкурентно адсорбированный водород (наряду с адсорбированным алкином);

- путём передачи водорода винильной частице через слой углеродных отложений (рис. 2) [6].

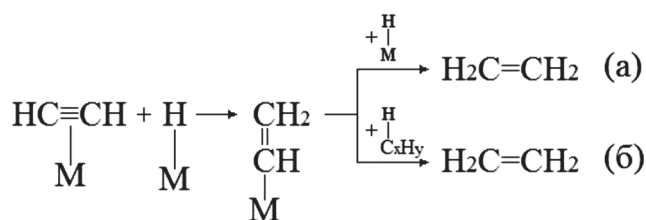


Рис. 2. Схема превращения адсорбированного в виде π-комплекса ацетилена в этилен

Вместе с тем, винильный (σ-адсорбированный) поверхностный интермедиат (3) также может участвовать в образовании побочных продуктов. В частности, возможен вариант присоедине-

ния к $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Pd}$ (3) адсорбированного водорода с формированием этилидена $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{Pd}$ (5) и, соответственно, продукта полного гидрирования – этана. Имеются сведения, что вклад в избыточное гидрирование могут вносить и атомы водорода, растворенные в палладии, которые мигрируют к поверхности частицы палладия и атакуют адсорбированные непредельные углеводороды, способствуя их превращению [61, 62]. Другой значимый побочный процесс – реакции олигомеризации и, в частности, димеризации молекул ацетиленов с образованием бутадиена и других углеводородов C_{4+} . Возможность его протекания на небольших по размеру А-центрах, исключающих одновременную адсорбцию двух органических молекул (в силу стерических затруднений), связана с взаимодействием π -связанного ацетиленов, адсорбированного на металлическом палладии (А1-центр), и винилидена, адсорбированного на прилегающем к А1-центру поверхностном слое углеводородных отложений (А2-центр) [6]. Образующиеся C_{4+} углеводороды могут последовательно взаимодействовать с ацетиленом, этиленом и другими ненасыщенными углеводородами с образованием олигомеров C_6-C_{24} («зелёное масло»), часть которых улавливается в специальном поглотителе, а другая часть может удерживаться на поверхности катализатора. Это приводит к постепенному снижению активности и селективности гидрирования, а также к сокращению рабочего цикла катализатора [52, 63].

Таким образом, росту селективности по этилену и подавлению образования «зелёного масла» способствует стимулирование превращения π -адсорбированного интермедиата в этилен при одновременном подавлении других путей процесса. Одним из таких способов может быть контроль дисперсности активного компонента катализатора, так как изменение размера наночастиц металла существенно сказывается на геометрии активного центра и на его энергетическом состоянии (размерный эффект) [64-70]. Как известно, с увеличением дисперсности частицы металлов становятся более электронодефицитными из-за частичного переноса электронной плотности на носитель. При этом для активного компонента катализатора увеличивается кислотность Льюиса и возрастает прочность адсорбции алкенов и алкинов, выступающих в роли оснований Льюиса. Очевидно, это приводит к блокированию рабочей поверхности катализатора хемосорбированными молекулами органического субстрата и тормозит их последующие превращения [3, 70]. На поверхности крупных частиц палладия более вероятна мультиплетная сорбция ацетиленов, преимущественно в виде ди- σ -адсорбированного

ацетиленов (2), винилидена (4) и этилидена (5) (рис. 1) – интермедиатов, ведущих к образованию олигомеров и этана, что неприемлемо с точки зрения практического применения. Тем не менее, в ходе анализа литературы также были найдены работы, где авторы не отмечали заметного влияния размера частиц на селективность реакции [68, 70].

Одновременно, значительное влияние на селективность процесса оказывает присутствие растворенного в палладии (объемного) водорода, который проявляет высокую активность и приводит к протеканию исчерпывающего гидрирования ацетиленов в этан [58, 62]. Так, уменьшение количества образующегося этана (от 49,7 % до 11,5 %) с увеличением дисперсности палладия (от 7,2 % до 57,2 %) Саркани с сотр. [65] связывают с ингибированием образования объёмной фазы гидрида палладия $\beta\text{-PdH}$, исходя из известного факта о том, что увеличение дисперсности нанесённого палладия сопровождается линейным уменьшением растворимости в нём водорода. При близкой к 100 % дисперсности растворимость водорода в палладии приближается к нулю, что тем самым исключает образование $\beta\text{-PdH}$ [62].

Ещё одним важным фактором, определяющим направленность процесса в сторону образования целевого продукта, служит морфология наночастиц активного металлического компонента [58, 64]. Экспериментальные исследования, проведённые Ким и др. [58] показали, что наибольшая активность и селективность гидрирования следов ацетиленов в этан-этиленовой смеси достигается на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, содержащем частицы палладия кубической формы по сравнению со сферическими частицами (при близких величинах дисперсности нанесённого палладия). Наблюдаемый эффект авторы связали с преимущественным присутствием граней (100) на поверхности кубических частиц, которые, по их представлениям, в противоположность граням (111), облегчают десорбцию C_2 мультиплетно адсорбированных поверхностных интермедиатов, увеличивая выход этиленов. В то же время в исследованиях, проводимых Ярулиным [64], наибольшую активность проявили октаэдрические частицы палладия, характеризующиеся преимущественным присутствием граней (111). Сложившееся противоречие было разрешено Йанг и др. [71, 72]. Методом теории функционала плотности (density functional theory, DFT) [71] они показали, что чистая поверхность $\text{Pd}(111)$ характеризуется более высокой активностью и селективностью образования целевого продукта по сравнению с $\text{Pd}(100)$. А закономерности, наблюдаемые в [58], вероятнее всего связаны с карбидизацией палладиевых частиц вследствие растворе-

ния в палладии углерода адсорбированных органических субстратов [62]. Согласно [72], кристаллографические грани (100) карбида палладия более активны и селективны по сравнению с гранями (111). Однако, авторы [58] не приводят экспериментальных доказательств выдвинутой гипотезы. Стоит отметить, что возможность образования твёрдого раствора PdC_x (где $x \leq 0,13$) в процессе гидрирования ацетилена определяется многими факторами и, в частности, температурой реакции, составом реакционной газовой смеси, а также дисперсностью нанесенного палладия [5].

В ряде работ [6, 64, 65, 68, 73] утверждается, что реакция гидрирования ацетилена обладает отрицательной структурной чувствительностью, т.е. удельная каталитическая активность возрастает с увеличением размера частиц. При этом вопрос о том, какой размер частиц является предельным (после которого изменения активности катализатора становятся незначительными) остается спорным.

В работе [65] отмечалось увеличение активности (TON) для палладиевых образцов, размер частиц которых варьировался от ~1,5 до 62,4 нм. Однако эти данные расходятся с результатами ряда последующих работ. В частности, авторы [68] отмечали, что максимальный диаметр, выше которого дальнейший рост активности не наблюдается, составляет 11 нм. По другим данным, зависимость от размера частиц исчезает, когда их диаметр превышает 20 нм [64]. Согласно [73], увеличение частоты оборотов (TOF) с возрастанием диаметра наблюдается для частиц в интервале 2 – 3,5 нм и TOF не изменяется для более крупных частиц. Данное заключение согласуется с результатами [64], где показано, что наибольшей активностью обладают частицы палладия размером ~3 нм. Авторы [3] пришли к выводу, что наиболее сильно активность катализаторов изменяется при переходе от частиц с $d \sim 1$ нм к частицам с $d \sim 3-5$ нм; дальнейшее увеличение размера частиц почти не влияет на их активность. Относительно низкая активность катализаторов, содержащих дисперсные ($d \leq 3$ нм) кластеры палладия, объясняется электронной дефицитностью последних [73]. Для частиц диаметром ≤ 8 нм важную роль играет изменение общего вклада реберных и вершинных атомов с изменением дисперсности частиц [3]. Постоянная активность частиц с $d \geq 30$ нм обусловлена незначительным вкладом атомов на ребрах и вершинах по сравнению с числом атомов Pd, расположенных в плоскости граней на поверхности. Таким образом, на основании вышеизложенного можно полагать, что оптимальными являются частицы палладия с размером 3–4 нм, обладающие развитыми плоскими гранями, на которых и происходит гидрирование.

Не менее важно для достижения максимальной активности в гидрировании и наибольшей селективности по этилену подобрать оптимальные условия проведения процесса (температуры, давления, времени контакта, объёмной скорости реакционного потока, молярного соотношения водород : алкин) [3]. Также влиять на характеристики катализатора можно введением в реакционную среду газофазных добавок-модификаторов (CO, NH_3 , соединений серы [4, 6]) или модифицированием активного компонента катализатора путем добавления элемента-модификатора [6, 74-76].

Каталитические системы Pd-M/носитель для гидрирования ацетилена

Влияние введения второго металла в палладиевый катализатор

В последнее время всё большее внимание уделяется каталитическим системам на основе биметаллических композиций, что связано с их более высокой активностью, избирательностью, а также устойчивостью к дезактивации [3]. Среди модификаторов наиболее часто применяют элементы IB, IIВ [13, 63, 74, 77- 82], IIIА [13, 15, 33, 37, 57, 65, 83] подгрупп, а также некоторые другие элементы Периодической системы, в т.ч. Pb, Sn, Si, и щелочные металлы [3, 55, 84].

Современное объяснение свойств биметаллических катализаторов гидрирования ацетилена основано на двух подходах, связывающих каталитические свойства с геометрическим и электронным эффектами.

Геометрический эффект представляет собой уменьшение числа многоатомных активных центров («ансамблей»), состоящих из атомов одного металла, за счет замещения части атомов исходного металла на другой (в определенном смысле – увеличение дисперсности активного металла [67]). Очевидно, снижение поверхностной концентрации палладия сопровождается снижением активности катализатора. Однако, при этом, активные центры преимущественно представлены А-типом, что, соответственно, увеличивает селективность процесса [3, 47, 67, 77, 78, 85-87]. В ряде работ [57, 88] показано, что модифицирование может приводить к формированию уникальных поверхностных структур с изолированными активными центрами, где одиночные атомы палладия окружены атомами модификатора. Такая конфигурация поверхности благоприятствует адсорбции ацетилена преимущественно в π -форме и, следовательно, заметному увеличению селективности по этилену.

Электронный эффект характеризуется изменением электронных свойств частиц активного металла за счёт введенных атомов модификатора, выступающих в роли лигандов [89]. Электронные промоторы (или модификаторы [53]) изменяют химический состав катализатора, состав и структуру активных центров, и, соответственно, кажущуюся энергию активации реакции. Природа электронного модифицирования заключается в перераспределении электронной плотности между атомами модификатора и палладия [3, 4]. Известно, что в металлическом Pd с $4d^{10}5s^0$ конфигурацией внешних слоев атома возможен переход электронов с 4d на свободный 5s-подуровень, вследствие чего его 4d-орбитали содержат вакансии (концентрация электронных дырок на 4d-оболочке составляет 0,36 на атом) [76, 90, 91]. Наличие вакансий способствует хемосорбции непредельных соединений (в том числе, олигомеров «зеленого масла»), которые выступают в роли доноров электронов. Это, в свою очередь, приводит к понижению селективности, во-первых, за счёт образования этана в ходе нежелательных процессов избыточного гидрирования ацетилена или этилена и, во-вторых, за счёт протекания побочных реакций олигомеризации ацетилена, что ведёт к блокированию активной поверхности катализатора слоем тяжёлых углеводородов и его дезактивации. Модифицирование электроположительными элементами способствует заполнению вакансий на 4d-орбиталях палладия. Как правило, в таких сплавах валентные орбитали Pd заполнены, а энергии электронов на орбиталях находятся ниже уровня Ферми [92]. Это приводит к ослаблению прочности адсорбции этилена и других олефинов [76, 85, 93], при этом адсорбция ацетиленовых углеводородов практически не изменяется [85]. Очевидно, увеличение относительного соотношения констант адсорбции ацетилена и этилена [47] сопровождается ростом селективности реакции.

В общем случае эффекты увеличения селективности по этилену на модифицированных Pd-катализаторах можно объяснить образованием совместных фаз в виде твердого раствора, интерметаллида или сплава, характеризующихся малым размером активных центров палладия, на которых ацетилен сорбируется преимущественно в π -форме, и донорным действием модификатора по отношению к палладию. Вместе с тем, электронный и геометрический эффекты не могут быть выделены как независимые параметры, т.к. их действие симбатно. Как правило, в той или иной степени проявляются сразу оба эффекта. В большинстве случаев введение модификатора увеличивает селективность реакции при одновременном пода-

влении процессов спекания дисперсных палладиевых частиц, что приводит к увеличению времени жизни катализатора.

Каталитическая система Pd–Ag

В качестве модификаторов палладиевых катализаторов селективного гидрирования ацетилена часто используют металлы IV подгруппы. Серебро является наиболее перспективным в этом отношении и находит широкое промышленное применение в составе нанесенных палладиевых катализаторов для газофазной очистки этилена от примесей ацетиленовых и диеновых соединений. Применение серебра в качестве модификатора палладия нашло отражение в широком ряде литературных источников [27, 28, 47, 59, 61, 74, 77, 78, 83, 85, 94-105].

Как было отмечено ранее, добавление к палладию металла-модификатора обычно приводит к увеличению селективности реакции, но не всегда повышает активность катализатора. Этот вывод применительно к металлам IV подгруппы и серебру, в частности, подтверждается в ряде научных работ [59, 61, 63, 74, 77, 78, 105]. Так, согласно [86], на Pd-Ag/TiO₂ катализаторе гидрирования ацетилен-этиленовой смеси образуется в 8 раз меньше этана, чем на Pd/TiO₂. При этом для монометаллического катализатора достигается 100 %-ная конверсия ацетилена при 343 K, а для модифицированного эта величина составляет всего 40-80 % при той же температуре. Эти результаты хорошо согласуются с данными [94], где авторы проводили оценку TOF для Pd- (0,030 с⁻¹) и Pd-Ag- (0,010 с⁻¹) систем, нанесённых на гидротальцит (НТ). Наблюдаемое снижение числа оборотов при введении модификатора сопровождалось значительным от 47 до 79 % ростом селективности образования целевого олефина. Подобные результаты были получены для Pd-Ag систем, нанесенных на углеродные нановолокна [105], а также на Na⁺- β -цеолит [78], SiO₂ [101], Al₂O₃ и другие носители.

Наблюдаемые изменения характеристик Pd-катализатора при его модифицировании серебром обусловлены формированием нового типа активных центров – биметаллических Pd-Ag наносплавов [47, 61, 78, 94, 95, 98, 99, 104, 106]. Стоит отметить, что такие системы характеризуются непрерывной взаимной растворимостью компонентов [107] и, в связи с этим, имеют неупорядоченное строение. Состав палладий-серебряных сплавов варьируется в широких пределах и в первую очередь определяется выбранным мольным соотношением Pd и Ag, используемым при приготовлении образцов. Так, Хи с коллегами [94] на примере Pd-Ag/НТ катализатора с исходным мольным со-

отношением Pd/Ag (1/1), методом рентгенофазового анализа (РФА) подтвердили образование сплава гранецентрированной кубической структуры. Вычисленный параметр решетки ($a=b=c$), равный 0,398 нм, имел промежуточное значение между параметром решётки Pd (0,389 нм) и Ag (0,409 нм). На основании правила Вегарда авторы оценили состав частиц полученного биметаллического сплава $Pd_{53}Ag_{47}$, который хорошо коррелирует с составом, определённым методом рентгеновского микроанализа ($Pd_{52}Ag_{48}$) и заданным мольным соотношением Pd/Ag (1/1).

Изменение структуры активных центров в ходе модифицирования неизбежно отражается на кинетических и адсорбционных характеристиках поверхности. В частности, заметно изменяются величины энергии активации гидрирования [78, 101, 108]: от 50,6 до 37,2 кДж/моль на Pd/SiO₂ и модифицированном Pd-Ag/SiO₂, соответственно [101]. Такая разница напрямую связана с различиями в адсорбционной способности палладиевой и модифицированной серебром поверхности, что возможно за счёт перераспределения электронной плотности между металлическими компонентами Pd-Ag системы. Опираясь на расчёты DFT, Меи с коллегами [96] установили, что энергия хемосорбции ацетилена изменяется от 172 кДж/моль на грани Pd(111) до 126 кДж/моль на поверхности Pd50%-Ag50% сплава, а энергия связи винильных частиц уменьшается от 274 до 214 кДж/моль для Pd(111) и Pd-Ag, соответственно. Очевидно, ослабление прочности адсорбции углеводородов должно облегчать десорбцию продуктов реакции и обуславливать рост селективности процесса. Стоит отметить, что прочность связи «металл-адсорбат» ослабляется и для других углеводородных интермедиатов [76, 85, 93]. Вместе с тем, наблюдаемое при введении серебра снижение активности модифицированных композиций связано с изменением констант скоростей гидрирования ацетилена (k_1) и этилена (k_2). Например, приведённые Хуанг В. с коллегами [47] константы скорости k_2 на моно- и биметаллическом Pd-Ag/ γ -Al₂O₃ катализаторах оказались сопоставимыми, а k_1 существенно уменьшилась на Pd-Ag образце по сравнению с монометаллическим (с 43,4±1,1 до 35,2±1,0 мин⁻¹).

Как известно, состав поверхности неупорядоченных бинарных сплавов Pd_(1-x)Ag_x значительно отличается от состава основной массы сплава из-за сильной поверхностной сегрегации серебра [27, 61, 95, 97, 106]. На основании расчётов DFT [97] было установлено, что этот процесс сопровождается выигрышем в энергии: перемещение одного атома серебра из приповерхностного слоя Pd_{0,8}Ag_{0,2}(111) на поверхность сопровождается

выделением ~15 кДж/моль. Таким образом, на поверхности Pd-Ag катализатора преимущественно присутствуют атомы серебра, а также одиночные атомы палладия Pd₁ (более вероятны) и димеры Pd₂. Однако процесс сегрегации непосредственно связан с составом реакционной атмосферы и прочностью адсорбции промежуточных реагентов. В частности, в процессе восстановительной обработки катализатора на его поверхности адсорбируется атомарный водород, который значительно уменьшает миграцию серебра вследствие более сильного взаимодействия с палладием, чем с серебром. В результате этого поверхностный слой катализатора формируется, в основном, из атомов палладия. Более сильное взаимодействие водорода с палладием «вынуждает» атомы водорода перемещаться на поверхность катализатора (адсорбционный водород) практически без активационного барьера, что очень важно с точки зрения селективности, так как поверхностный водород обладает более высокой избирательностью в процессе гидрирования ацетиленов в алкены. Описанные теоретические выводы согласуются с практическими заключениями других исследователей [3, 61, 95]. Так, Рахимпур с сотр. [61] показали, что в атмосфере водорода (в зависимости от давления H₂) частицы Pd-Ag на самом деле имеют обогащенную палладием поверхность и обогащенные серебром ядра, которые предотвращают миграцию водорода в центр частицы. Это подавляет образование приповерхностного водорода и, следовательно, ингибирует гидрирование этилена в этан. Таким образом, введением серебра можно изменять форму сорбции водорода на катализаторе, что является инструментом повышения селективности реакции по алкену.

Одновременно, минимизация количества растворённого водорода для Pd-Ag-систем ведёт к уменьшению концентрации β -гидрида палладия, присутствие которого негативно сказывается на селективности реакции [5, 6, 57]. Факт уменьшения содержания β -PdH при введении серебра экспериментально подтвердили Витонска с коллегами [102] методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) водорода с Pd и Pd-Ag катализаторов, нанесенных на Al₂O₃ и SiO₂. Кривые ТПД биметаллических Pd-Ag-систем отличаются от монометаллических отсутствием характерного пика десорбции водорода при T=200 °C, обусловленного разложением фазы β -PdH, что может свидетельствовать о полном подавлении образования гидрида палладия в изучаемых системах.

Концентрирование серебряного компонента на поверхности сплава вследствие поверхностной сегрегации обеспечивает геометрическую модификацию активного компонента и приводит

к появлению небольших «островков» палладия, на которых и протекает гидрирование [64, 95, 98, 99, 101]. Для изучения этого эффекта Ли с коллегами [99] одновременно применили два метода: температурно-программируемую десорбцию монооксида углерода (ТПД-СО) и инфракрасную (ИК) спектроскопию адсорбированного СО. Кривая ТПД-СО для Pd/Al₂O₃ катализатора имеет два пика: при 78 °С и 100 °С, которые отвечают за десорбцию линейно-связанного СО на изолированных атомах палладия и за десорбцию СО, адсорбированного на соседних атомах Pd в мостиковой форме, соответственно. Кривая ТПД Pd-Ag/Al₂O₃ образца, напротив, характеризуется отсутствием пика десорбции при 100 °С и может свидетельствовать об эффективном «разбавлении» соседних атомов палладия серебром, т.к. такие структуры исключают возможность многоцентровой адсорбции монооксида углерода. Аналогичные выводы следуют из ИК-спектров адсорбированного СО, где в системе Pd-Ag/Al₂O₃ отсутствует полоса поглощения в области 2000–1800 см⁻¹, ответственная за мостиковую форму адсорбции СО.

В работах отечественных исследователей [27] также отмечается изменение положения полосы линейно-адсорбированного СО при переходе от ИК-спектров монометаллического Pd/γ-Al₂O₃ (2080 см⁻¹) катализатора к биметаллическому Pd-Ag/γ-Al₂O₃ (2047 см⁻¹). Наблюдаемый сдвиг в сторону более низких частот авторы интерпретируют с двух позиций: как следствие вероятного уменьшения степени диполь-дипольного взаимодействия между молекулами СО, адсорбированными на соседних атомах Pd (в результате разбавления Pd атомами Ag), и как результат увеличения донирования электронной плотности от атома Pd на π-разрыхляющую орбиталь молекулы адсорбированного СО, что косвенным образом свидетельствует о повышении электронной плотности на атомах Pd при образовании Pd-Ag сплава. Более детально электронная природа модифицирования палладия серебром была раскрыта в работе Хуанга и др. путем анализа ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) [85]. В качестве объектов исследования были выбраны промышленные образцы Pd/Al₂O₃ и Pd-Ag/Al₂O₃ катализаторов. В спектрах PdL₃ края поглощения Pd/Al₂O₃ наблюдали более сильное окологороговое поглощение, чем в модифицированных серебром образцах, что указывает на наличие вакансий на d-подуровне атомов палладия. Наблюдаемое различие интенсивностей белых линий Pd- и Pd-Ag- катализаторов авторы связали с частичным переносом электронной плотности от Ag на d-орбитали палладия, что согласуется с литера-

турными данными [74, 94]. Вместе с тем, в работе не проанализировано влияние дисперсности, которая также может изменять электронное состояние нанесенных металлов. Высокодисперсные частицы в большей степени способны взаимодействовать с алюмооксидным носителем [109], передавая электронную плотность более электроотрицательным атомам кислорода, что может приводить к дополнительному появлению вакансий на d-подуровне палладия.

В литературе имеются сведения о том, что введение серебра также способствует замедлению процесса дезактивации палладиевого катализатора за счёт облегчения десорбции олигомеров (бутадиена-1,3 и др.), блокирующих активные центры [74, 103]. Однако в процессе эксплуатации Pd-Ag катализатор неизбежно претерпевает изменения, которые проявляются в постепенном снижении селективности по этилену и увеличении скорости образования этана. Применив метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО к отработанным в промышленных условиях Pd-Ag/Al₂O₃ катализаторам, Ламберов с сотр. [63] показали, что в сравнении со свежими катализаторами концентрация комплексов СО с Pd⁺ (2167 см⁻¹) в отработанных образцах меняется незначительно (частицы остаются высокодисперсными), в то время как количество фрагментов Ag⁺-СО (2110–2128 см⁻¹) существенно падает, т.е. снижается их доступность для молекул адсорбата. Уменьшение соотношения Ag⁺-СО/Pd⁺-СО позволило авторам предположить, что число ионов серебра уменьшается именно в ближайшем окружении иона палладия. Очевидно, это отражается на модифицирующем влиянии атомов серебра и их способности компенсировать избыточный положительный заряд, возникающий на высокодисперсных атомах палладия. Миграция серебра из состава сплава усиливает степень взаимодействия ненасыщенных углеводородов с атомами палладия, вызывая снижение селективности процесса по этилену и увеличение скорости образования этана.

Таким образом, серебро, выступая в роли электронного и геометрического модификатора палладия, улучшает каталитические характеристики Pd катализатора в реакции гидрирования ацетилена в этилен (за исключением активности). Это происходит вследствие изменения адсорбционных характеристик поверхности промотированного катализатора, что, в свою очередь, облегчает десорбцию этилена, препятствует образованию «неселективного» приповерхностного водорода и фазы β-гидрида палладия, присутствие которых способствует дальнейшему превращению этилена в этан. Кроме того, за счет упрощения десорбции

компонентов «зелёного масла» с поверхности катализатора значительно замедляется процесс дезактивации.

Каталитическая система Pd–Zn

В последние годы значительно возрос интерес к биметаллическим катализаторам на основе Pd-Zn [25, 26, 41, 81, 110-116], которые находят широкое применение для ускорения процессов превращений углеводородов и характеризуются высокими выходами целевых продуктов и стабильной работой в условиях реакции [114]. В литературе также имеются сведения об использовании цинка в качестве эффективного модификатора палладия для промышленного процесса газофазной очистки этилена от примесей ацетиленовых соединений [25, 26, 79, 80], а также селективного жидкофазного гидрирования ацетилена [9, 10] и его производных [26]. Модифицирующий эффект от введения цинка, как правило, связывают с изменением кислотности носителя (Al_2O_3) вследствие формирования структур шпинельного типа $ZnAl_2O_4$ или с образованием биметаллических Pd-Zn фаз [79, 117, 118]. Фазовая диаграмма Pd-Zn содержит пять биметаллических Pd_xZn_y структур [107]. Термодинамически стабильной является тетрагональная фаза β 1-PdZn, содержание цинка в которой колеблется от 37 до 56 ат. % [114, 119]. Также в интервале концентраций цинка 57–82 ат. % установлено образование низкотемпературной фазы $PdZn_2$ с орторомбической структурой и нескольких метастабильных фаз [107].

Как и в случае Pd-Ag систем, большинство исследователей связывают указанные преимущества катализаторов на основе Pd-Zn сплавов с геометрическими и электронными эффектами, возникающими вследствие взаимодействия цинка с палладием. Проявление геометрического эффекта можно наглядно наблюдать в ИК-спектрах адсорбированного CO, где подтверждением образования биметаллической структуры служит различие соотношения интенсивностей полос валентных колебаний молекул CO, адсорбированных в линейной ($2080 - 2050 \text{ см}^{-1}$) и мостиковой формах ($1800 - 2000 \text{ см}^{-1}$) [113]. Согласно [114], введение 1,8 масс. % цинка в 2% Pd/SiO₂ катализатор приводит к разрушению поверхностных ансамблей палладия вследствие замещения части атомов палладия атомами цинка. Для такой поверхностной структуры резко снижается вероятность многоцентровой адсорбции молекулы зонда, в связи с чем значительно возрастает доля линейной формы адсорбции CO. Соотношение линейной и мостиковой форм адсорбции изменяется от 0,2:1 на Pd- до 2,1:1 на Pd-Zn-

катализаторе и увеличивается до 2,5:1 при дальнейшем введении цинка (до 10 масс. %).

С применением спектроскопии EXAFS для Pd-Zn-образцов, нанесённых на разные типы носителей, авторами ряда работ [112, 114-116] было доказано, что «разбавление» соседних атомов палладия атомами цинка приводит к формированию тетрагональной PdZn-интерметаллической структуры. Для такого соединения (температура восстановления в водороде 300 °С) характерно увеличение межатомного расстояния первой координационной сферы Pd-Pd с 2,75 (в металлическом палладии) до 2,90 Å (в структуре PdZn интерметаллида), что влияет на форму адсорбции ацетилена и усиливает избирательность процесса в направлении образования этилена. Межатомное расстояние между соседними атомами палладия и цинка в такой структуре соответствует 2,60–2,63 Å, а координационные числа (КЧ) по Pd-Pd изменяются с 12-ти (в металлическом палладии) до 4 (КЧ_{Pd-Pd}) и 8 (КЧ_{Pd-Zn}) для Pd-Zn интерметаллида [114, 115].

Наряду с геометрическим эффектом в Pd-Zn катализаторах также наблюдается изменение электронных свойств палладия. По данным разных исследователей, электронная составляющая модифицирования палладия цинком подтверждается химическим сдвигом значений энергий связи (в РФЭ-спектрах) на подуровне Pd3d от +0,4 до +1,0 эВ относительно монометаллического Pd-образца сравнения [25, 41, 81, 111]. В работе Машковского с сотр. [25] это показано на примере 3 % Pd- и 3 % Pd-1,8 % Zn-образцов, нанесённых на α -модификацию оксида алюминия. РФЭ-спектр модифицированного Pd-Zn/ α -Al₂O₃ катализатора, восстановленного в токе водорода при температуре выше 200 °С, характеризуется присутствием энергии связи Pd3d_{5/2} ~335,6 эВ, что на 0,5 эВ выше энергии связи, характерной для стандартного Pd⁰ (335,1 эВ). Одновременно, в фотоэлектронном спектре данного образца, записанном в диапазоне энергий связей для Zn2p, также проявляется химический сдвиг состояния Zn2p_{3/2} от ~1021,5 эВ (для металлического нульвалентного цинка) до ~1020,9 эВ. Наблюдаемые сдвиги авторы связывают с перераспределением электронной плотности между металлическими компонентами катализатора, находящимися в единой структуре PdZn-интерметаллида и, соответственно, проявлением электронной составляющей модифицирования. Вместе с тем, авторы [81] сообщают, что обнаружение химического сдвига в РФЭ-спектрах нанесённых Pd-Zn-систем возможно только при высоком содержании цинка в образце. В частности, для Pd-Zn/ γ -Al₂O₃ им удалось зафиксировать сдвиг на +0,4 эВ лишь в Pd-Zn₆/ γ -Al₂O₃ системе с избыточным содержанием цинка. Стоит от-

метить, что отсутствие изменений в РФЭ-спектрах образцов с меньшим содержанием модификатора может быть вызвано частичной миграцией цинка в структуру оксида алюминия с образованием твердого раствора шпинельной структуры $ZnAl_2O_4$ [80].

Формирование структуры биметаллических Pd-Zn-частиц происходит в процессе высокотемпературной обработки катализатора в восстановительной среде. На первом этапе молекулярный водород активируется на металлическом палладии и далее перемещается на цинк, восстанавливая его. Находящиеся в тесном контакте Zn^0 и Pd^0 образуют биметаллическое соединение [81, 113, 121]. Для получения максимального каталитического эффекта (высоких выходов целевых продуктов) важно выбрать оптимальные температуры синтеза, достаточные для полного перевода предшественников активного компонента в биметаллическое состояние. С другой стороны, необходимо учитывать, что высокотемпературная обработка может приводить к агломерации (спеканию) высокодисперсных частиц и, соответственно, отражаться как на активности, так и на селективности реакции. Исследования по изучению влияния температуры восстановительной обработки Pd-Zn/носитель катализаторов на состав и количество образующегося PdZn соединения широко представлены в научной литературе [25, 81, 110, 111, 113-116, 121, 122]. В частности, динамика формирования PdZn интерметаллида в составе 3%Pd-1,8%Zn/ α - Al_2O_3 катализатора при варьировании $T_{восст.}$ от 200 до 800 °C была исследована в [25] методом РФА. При температуре 200 °C преимущественно формируются высокодисперсные частицы металлического палладия (широкий рефлекс при $2\theta=40^\circ$), а также некоторое количество неупорядоченного твердого раствора замещения на базе ГЦК решётки палладия, на присутствие которого указывает ряд широких низкоинтенсивных пиков при $2\theta=41-43^\circ$. При повышении температуры до 400 °C и более дифракционные пики сдвигаются в направлении больших углов дифракции ($41,5^\circ$ и $44,5^\circ$) – решётка палладия сжимается и формируется тетрагональная структуры интерметаллида [112, 123]. Окончательная перестройка кристаллической решётки твердого раствора замещения в тетрагональную решётку Pd-Zn и появление дополнительного сверхструктурного пика PdZn(110) при $2\theta\sim 31^\circ$ происходит при 600 °C. Последующее повышение $T_{восст.}$ сопровождается укрупнением частиц Pd-Zn и упорядочиванием их структуры, что значительно отражается на селективности гидрирования тройной связи: $S_{C_2H_4}$ достигает 91–93 % (при конверсии ~ 90 %), тогда как для образцов, восстановленных при 200 °C, этот параметр не превышает 85–86 % [26].

Применение 0,93%Pd-0,58%Zn/ γ - Al_2O_3 катализатора для гидрирования ацетилен-этиленовой смеси с содержанием 1,26 об. % C_2H_2 , 98,74 об. % C_2H_4 и мольным соотношением $H_2:C_2H_2=2:1$ значительно улучшает селективность образования этилена (48,1 %) по сравнению с монометаллическим 0,93%Pd/ γ - Al_2O_3 катализатором (31,3 %) при близких величинах степеней превращения ацетилена 47–49 % и активностей, отнесенных к единице веса палладия $0,033-0,034\times 10^3$ (моль C_2H_2) (мкмоль Pd) $^{-1}$ с $^{-1}$ [113]. Для дальнейшего улучшения селективности и активности палладиевых катализаторов в [79] и в ряде других работ [112, 113, 116, 124] Pd-Zn/носитель предложено синтезировать из высокоупорядоченных биметаллических комплексов, в структуре которых изначально имеется связь Pd-Zn. Согласно [113], применение предшественника состава $PdZn(OAc)_4(OH_2)$ при синтезе 0,93%Pd-0,58%Zn/ Al_2O_3 катализатора позволяет значительно улучшить селективность реакции по этилену в области высоких ~ 80 % конверсий ацетилена. Данный образец демонстрирует ~ 55 % селективность по этилену относительно 22 % для катализатора, синтезированного из совместного раствора монометаллических ацетатов палладия и цинка, и ~ 18 % – для 0,93%Pd/ Al_2O_3 . Следует отметить, что значительный рост селективности реакции при использовании $PdZn(OAc)_4(OH_2)$ комплекса обусловлен преимущественным формированием в таких катализаторах частиц Pd-Zn сплава (доказано методом рентгеновского микроанализа в [79]). В то время, как для Pd-Zn/ Al_2O_3 катализаторов, получаемых из индивидуальных соединений–предшественников палладия и цинка, вероятность контакта двух металлов значительно уменьшается и, соответственно, наряду с биметаллическими частицами присутствуют отдельные дисперсные металлические частицы, не вошедшие в состав интерметаллида [107].

Таким образом, опираясь на литературные данные, можно сделать вывод, что в каталитической системе Pd-Zn/носитель в ходе восстановительной термообработки уже при ~ 200 °C наблюдается образование Pd-Zn структуры, где степень перехода палладия в биметаллическую фазу зависит от времени и температуры восстановления катализатора. При приготовлении катализатора на основе PdZn важно выбрать условия, при которых максимальное количество палладия образует совместную фазу с цинком, т.к. именно за счёт образования PdZn интерметаллида значительно улучшаются характеристики палладиевого катализатора. Рост селективности, в частности, обусловлен изменением электронного состояния пал-

ладия, а также геометрической модификацией его поверхности.

Каталитическая система Pd–Ga

Как известно, галлий является перспективным модификатором палладия как для газофазного [83, 125], так и для жидкофазного [9–16] гидрирования ацетилена в этилен. Механизм действия металломодификаторов IIIA подгруппы, в частности, галлия, связан с образованием высокоупорядоченных кристаллических биметаллических фаз – интерметаллических соединений [57, 83, 126–128]. По данным фазовой диаграммы в системе «палладий-галлий» могут образовываться девять интерметаллических соединений: Ga_5Pd , Ga_7Pd_3 , $GaPd$, Ga_4Pd_5 , Ga_3Pd_5 , $GaPd_2$, Ga_3Pd_7 , Ga_2Pd_5 , Ga_5Pd_{13} [107]. В ряде литературных источников [57, 83, 126–129] широко обсуждается образование интерметаллидов $PdGa$ и Pd_3Ga . Научный интерес к фазам данного состава возник благодаря уникальным особенностям их структуры. В отличие от сплавов со случайным распределением компонентов, в соединениях $PdGa$ и Pd_3Ga атомы палладия в первой координационной сфере окружены только атомами галлия и, следовательно, являются эффективно отделенными друг от друга и могут быть описаны в рамках концепции изолирования активных центров [57]. В кристаллической решётке $PdGa$ каждый атом палладия координирует вокруг себя семь атомов Ga на расстояниях 2,537 и 2,704 Å. При этом наименьшее расстояние между двумя атомами палладия увеличивается на 10 % по сравнению с монометаллическим образцом и составляет 3,01 Å (в металлическом палладии координационное число равно 12 и расстояние между атомами составляет 2,744 Å). Каждый атом Pd в интерметаллиде Pd_3Ga координирует вокруг себя восемь атомов галлия, где среднее расстояние между атомами двух металлов составляет 2,5804 Å и между ближайшими атомами палладия – 2,7317 Å [57, 83, 128, 129]. В случае более термодинамически стабильного соединения Pd_2Ga полного изолирования атомов палладия друг от друга не происходит. Тем не менее, расстояние между атомами палладия в Pd_2Ga заметно увеличивается (2,82–2,99 Å) по сравнению с металлическим Pd [130].

Увеличение расстояния между атомами палладия очень важно для роста селективности процесса, т.к. приводит к снижению вероятности многоцентровой адсорбции ацетилена и, соответственно, определяет преимущественное направление реакции в сторону образования олефина. Аналогично, многоцентровая адсорбция CO с меньшей вероятностью происходит на комплексах бла-

городных металлов с увеличенным расстоянием «металл-металл» [131]. Это позволяет применять метод ИК-спектроскопии адсорбированного CO, как это уже было показано в предыдущих разделах, для эффективного контроля за степенью изолирования атомов палладия в биметаллических системах, для оценки геометрической составляющей модифицирования, а также предсказания избирательности протекания процесса на конкретном катализаторе.

Так, методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) Ковнир с сотр. показали, что поверхность биметаллического катализатора, содержащего палладий и галлий, имеет только изолированные атомы палладия в составе $PdGa$ интерметаллида [128, 129]. На FTIR спектрах адсорбированного CO для Pd/Al_2O_3 образца наблюдаются пики в интервалах 2130–2070 cm^{-1} , 2000–1930 cm^{-1} и 1900–1850 cm^{-1} , которые соответствуют адсорбции CO в линейной (на одном атоме палладия), мостиковой (на двух атомах палладия) формах, а также в форме, где CO одновременно образует связи с тремя атомами палладия. При переходе к Pd-Ga системе в FTIR спектрах исчезают пики, относящиеся к многоцентровой адсорбции CO, а пик линейно-связанного CO претерпевает bathochromный сдвиг, проявляясь при 2047 cm^{-1} . Красное смещение полосы поглощения линейно-адсорбированного CO авторы связывают с сильной электронной модификацией палладия при введении галлия. Исчезновение полос поглощения мультиплетно-связанного CO в спектре образца, модифицированного галлием, служит прямым доказательством изолирования атомов палладия друг от друга [57]. Как уже указывалось выше, именно на таких центрах через π -связанный интермедиат происходит последовательное гидрирование ацетилена в этилен.

Помимо геометрической модификации палладия галлием, заключающейся в эффективном изолировании атомов палладия друг от друга, в Pd-Ga системах происходит и электронное модифицирование. В исследованиях с использованием метода РФЭС [129] показана четкая разница электронного состояния палладия в интерметаллиде и в металлическом Pd. В РФЭС-спектре интерметаллида $PdGa$ пик, соответствующий связи электрона на $Pd3d_{5/2}$ сдвигается на 1 эВ выше энергии связи на этом подуровне в металлическом палладии ($PdGa$: 336,0 эВ, Pd: 335,0 эВ). При этом атомы палладия в $PdGa$ несут частичный отрицательный заряд. Это происходит вследствие более высокой степени заполнения d-орбиталей палладия в $PdGa$ интерметаллиде по сравнению с чистым Pd и находится в полном соответствии с положением пал-

ладия и галлия в таблице электроотрицательностей элементов. Аналогичные выводы были сделаны и для систем, нанесённых на углеродные нанотрубки (CNT): в соответствующих РФЭ-спектрах $\text{Pd}_2\text{Ga}/\text{CNT}$ наблюдался сдвиг пика $\text{Pd}3d$ на 0,8 эВ в область более высоких энергий связи [132].

Заполнение валентных 4d-орбиталей палладия и снижение энергии связи электронов на этом подуровне ниже уровня Ферми сопровождается появлением локализованной химической связи между галлием и палладием [92, 129]. Такая электронная конфигурация препятствует образованию в биметаллической Pd-Ga-системе приповерхностных гидридов (в частности, β -гидрида палладия), негативно влияющих [5, 6, 61, 129] на селективность процесса. Методами РФА и дифференциальной сканирующей калориметрии *in situ* [133] было зафиксировано лишь незначительное (менее 1 %) увеличение элементарных ячеек интерметаллических соединений GaPd_2 , $\text{Ga}_3\text{Pd}_{13}$ в ходе гидрирования. При этом сохраняется тип структуры соответствующих соединений. Этот факт позволил исследователям предположить, что Pd-Ga интерметаллиды не способны поглощать большие количества водорода, что находит подтверждение и в других работах. В частности, на рентгенограммах PdGa и Pd_3Ga , в [83] также отсутствуют пики, соответствующие образованию β - PdH_x . Аналогичные выводы были сделаны и для нанесённых $\text{Pd}_2\text{Ga}/\text{CNT}$ систем [132], где для монометаллического Pd образца сравнения (в отличие от биметаллического) наблюдали заметное увеличение параметра кристаллической решётки палладия с 3,89 до 4,02 Å, которое авторы объясняют формированием β - PdH , а также углеродистых отложений на палладии (PdC_x). Резюмируя вышеизложенное, стоит, однако, отметить, что отсутствие пиков на дифрактограммах всё же не позволяет с полной уверенностью постулировать отсутствие поверхностной рентгеноаморфной фазы гидрида.

Каталитические данные по массивным GaPd и Ga_7Pd_3 образцам (предварительно растёртым на воздухе) в реакции газофазного селективного гидрирования ацетилену приведены в работе [126]. Максимальные значения активности наблюдаются при 157 °С для GaPd ($0,639 \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})^{-1}$) и при 217 °С для Ga_7Pd_3 ($0,313 \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})^{-1}$). Селективность по этилену при этом составляет ~80 %. Более высокая активность PdGa относительно Pd_3Ga_7 может быть связана с более высоким содержанием палладия в PdGa (60,4 масс. %) по сравнению с Pd_3Ga_7 (39,5 масс. %), что, очевидно, отражается на поверхностной концентрации палладия в этих системах (6 и 2 %, соответственно). В противоположность GaPd и Ga_7Pd_3 , максимальная активность тради-

ционного 5 % $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора была зафиксирована при 177 °С и составила $64,07 \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})^{-1}$, при этом селективность по этилену имела значение 72 %, а в продуктах реакции увеличивалась доля этана. Кроме того, с целью выяснения вопроса о стабильности катализаторы GaPd (размолотый интерметаллид) и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ были испытаны в изотермических условиях в течение 17 ч при 120 °С. В течение первых двух часов степень превращения ацетилену на GaPd снизилась от 55 до 45 % и в дальнейшем медленно увеличивалась до 50 %; селективность оставалась постоянной – на уровне 80 %. На используемом для сравнения $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, напротив, наблюдалось снижение степени превращения ацетилену от 95 до 30 % и селективности по этилену от 70 до 60 %. Следует отметить, что массивные палладий-галлиевые фазы по каталитическим свойствам, вероятно, правильнее сопоставлять с палладиевой чернью, чем с нанесённым катализатором, т.к., представленные выше величины УКА, сравниваемых в [126] образцов, отличаются на несколько порядков. При этом вклад в каталитическую активность нанесённого катализатора может дополнительно вносить превращение ацетилену на изначально неактивной поверхности носителя в результате переноса на неё путём спилловера активных частиц адсорбированного водорода [134]. Вместе с тем, сопоставление нанесённых $\text{Pd}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd-Ga}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ систем в [87], привело к аналогичным выводам: в случае биметаллического $\text{Pd-Ga}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора заметного увеличения активности обнаружено не было, но значительно улучшилась селективность реакции, причём свойства образца оставались неизменными на протяжении 48 часов работы.

Структура Pd-Ga-интерметаллидов характеризуется высокой стабильностью и остаётся неизменной даже при нагревании до 300 °С в окислительной среде (20 % O_2 в атмосфере аргона) [135, 136]. В то же время, несмотря на высокую устойчивость объёмной структуры, поверхность интерметаллидов, напротив, характеризуется высокой чувствительностью и способностью к окислению. В литературе имеются сведения о том, что поверхность массивных интерметаллических соединений (измельчённых на воздухе), а также нанесённых систем на их основе претерпевает изменения даже при нахождении образца на воздухе при комнатной температуре. Согласно результатам РФЭС [130], галлий на воздухе способен сегрегировать из приповерхностных слоев интерметаллида на поверхность, окисляться и покрывать частицы активного компонента. Так, для свежеприготовленного GaPd образца соотношение Pd:Ga (на глубине 1,5 нм

от поверхности) составляет 0,9, что близко к теоретическому мольному отношению Pd:Ga=1 [125]. Вместе с тем, приповерхностные слои измельченных на воздухе GaPd и Ga₇Pd₃ материалов преимущественно содержат кислород и галлий, концентрация Pd составляет всего 6 ат. %. Атомное отношение Ga:O на поверхности фазы интерметаллида близко к 2/3, что свидетельствует об образовании оксида галлия Ga₂O₃. На поверхности Ga₇Pd₃ концентрация палладия составила 2 ат. % и практически не изменялась даже в условиях обработки водородом при 300 °С.

Таким образом, повышение селективности гидрирования при использовании модифицированных галлием палладиевых катализаторов связано с образованием интерметаллических Pd-Ga структур, выступающих в роли активного компонента. В случае PdGa и Pd₃Ga₇ галлий эффективно «изолирует» атомы палладия с образованием одиночных активных центров. Кроме того, в таких системах вследствие электронного модифицирования увеличивается степень заполнения d-орбиталей палладия электронами, что затрудняет процесс растворения водорода с образованием его «неселективных» приповерхностных форм и формирования фазы β-гидрида палладия, способствующего превращению ацетилена в этан. Вместе с тем, нельзя не отметить нестабильность поверхности палладий-галлиевых интерметаллидов и её повышенное сродство к кислороду. Избыток окисленного модификатора может блокировать активные центры палладия вплоть до полной потери катализатором активности [36].

Жидкофазное гидрирование ацетилена в обогащенных ацетиленом и водородом газовых смесях

Разработка и исследование нанесенных палладиевых катализаторов для реакции жидкофазного гидрирования обогащенных ацетиленом газовых смесей в ИППУ СО РАН началась с 2007 года [17, 32-41]. Изначально носителем для палладиевых катализаторов послужил Сибунит – синтетический углерод – углеродный композиционный материал, разработанный в 80-х годах XX века совместно сотрудниками ВНИИТУ МНХП СССР и Института катализа АН СССР [137-139]. На основе этого материала коллективом сотрудников Института катализа АН СССР (Института катализа СО РАН) под руководством Ю.И. Ермакова и В.А. Лихолобова были разработаны палладиевые и биметаллические (содержащие палладий) катализаторы гидрирования органических соединений [140-151], в том числе ряда алкинов [146], которые были успешно внедре-

ны на промышленные предприятия СССР и России.

В экспериментах коллектива исследователей ИППУ СО РАН Сибунит ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) был выбран как носитель, не содержащий кислотных центров, ответственных за олигомеризацию ацетилена [17, 152]. Кроме того, привлекательной стороной углеродных материалов типа Сибунита является возможность варьировать пористую структуру композита и количество поверхностных функциональных групп, что важно с точки зрения контроля сорбционного взаимодействия предшественника активного компонента с носителем, и, как следствие, дисперсности нанесенного металла и распределения активных частиц по поверхности [37, 152-154].

Проведение экспериментов по определению активности катализаторов в жидкофазном гидрировании ацетилена осуществляли в проточной установке с термостатированным встряхиваемым реактором при атмосферном давлении. В качестве растворителя был выбран полярный апротонный N-метил-2-пирролидон ($T_{кип} = 206 \text{ °С}$), являющийся хорошим абсорбентом для ацетилена, в гораздо меньшей степени растворяющий этилен и другие продукты реакции. Гидрированию подвергали газообразную смесь, которая включала от 2 до 4 об. % ацетилена и водород. В зависимости от задач исследования, в некоторых опытах в реакционную смесь добавляли монооксид углерода как компонент смеси продуктов окислительного пиролиза природного газа и известный газофазный модификатор каталитического селективного гидрирования [17].

По данным предварительных каталитических испытаний жидкофазное гидрирование ацетилена (2 об. % ацетилена и 90 об. % водорода) на 0,5%Pd/Сибунит катализаторе характеризовалось низкой селективностью, находящейся на уровне ~11 %. Основным продуктом реакции в этих условиях являлся этан ($S_{C_2H_6} = 64,6 \text{ %}$) и гидроолигомеры ацетилена ($S_{C_3H_8} = 24,4 \text{ %}$). С целью увеличения избирательности процесса по этилену было решено вводить в реакционную смесь некоторое количество СО. Согласно литературным данным [6], модифицирующий эффект монооксида углерода связан с реализацией механизма конкурентной сорбции СО и С₂Н₂ на поверхности палладиевого катализатора, что возможно за счет близких по величине теплот адсорбции СО (92–176 кДж/моль) и С₂Н₂ (112 кДж/моль). Теплота адсорбции этилена на Pd, напротив, имеет существенно более низкое значение (76 кДж/моль). Наблюдаемое различие резко сокращает вероятность адсорбции этилена на активных центрах катализатора и исключает возможность его дальнейшего гидрирования

в этан. Следует подчеркнуть, что адсорбция этилена подавляется даже на больших по размеру E-центрах катализатора, описанных в рамках концепции Бонда [5, 6].

Шитовой с сотр. впервые было показано [17], что в условиях жидкофазного гидрирования ацетилена CO конкурирует с ацетиленом за активные центры катализатора аналогично механизму, описанному для газофазного гидрирования [6]. Введение в смесь 2 об. % CO позволяет значительно (~в 8 раз – до 89,5 %) улучшить селективность реакции при сохранении высокой, близкой к 96 %, конверсии ацетилена. Наиболее прочно (мультиплетно) адсорбированные молекулы CO остаются на поверхности катализатора даже после прекращения подачи монооксида углерода в реакционную смесь, изменяют электронное состояние палладия и тем самым определяют сохранение повышенной селективности по этилену на уровне ~ 30 %. Это в 3 раза превышает соответствующую величину (11 %), полученную в условиях без участия CO.

Важным результатом исследования Шитовой также является развитие представлений об эффективной концентрации ацетилена в жидкой фазе вблизи поверхности катализатора, как главном факторе, определяющем направление реакций в системе $C_2H_2 - CO - H_2$. Высокая эффективная концентрация ацетилена способствует вытеснению CO с поверхности катализатора, что ведёт к росту селективности по этану и стимулирует протекание процессов гидроолигомеризации. Следовательно, для достижения высокого выхода целевого продукта важно поддерживать низкий уровень содержания ацетилена. Рычагом для регулирования концентрации C_2H_2 в растворителе может выступать температура процесса. Повышая температуру реакции, можно значительно снизить растворимость ацетилена в N-метил-2-пирролидоне [155] и увеличить скорость его превращения. Такие оптимальные условия (2 об. % C_2H_2 , 90 об. % H_2 , 2 об. % CO, $T=90$ °C) для 0,5%Pd/Сибунит катализатора были найдены в [17]: селективность гидрирования ацетилена в этилен составила $89,6 \pm 1,5$ % при высокой конверсии ацетилена, равной $95,8 \pm 1,3$ %.

Подводя итог вышесказанному, можно прийти к выводу, что введение газофазной добавки CO не изменяет природу активных центров катализатора. Это заметно отличает данный способ модификации процесса от описанного выше варианта модифицирования палладия вторым металлом, для которого характерно формирование биметаллических фаз и, соответственно, изменение термодинамики адсорбции основных компонентов реакционной смеси (этана, этилена, ацетилена). Согласно патентам аме-

риканской фирмы Synfuels Int. Inc. [9-16], второй способ открывает дополнительные возможности для повышения выхода этилена в жидкофазном гидрировании богатых ацетиленом продуктов пиролиза природного газа. Среди перечисленных в указанных патентах модификаторов наиболее перспективными оказались металлические галлий и индий. В соответствии с представленными данными [9-16], при использовании опытных образцов 0,3%Pd-0,385%In/ Al_2O_3 и 0,3%Pd-0,26%Ga/ Al_2O_3 (температура процесса 130 °C, давление 1,7 МПа, $X_{C_2H_2} \sim 98,3-99,6$ %) селективность по этилену составила 96,8 и 97,5 %, соответственно [11, 13], в то время как для традиционного 0,3%Pd-0,3%Ag/ Al_2O_3 катализатора это значение не превышало 93,5 % [13]. Основываясь, в том числе, на приведенных литературных данных, в последующих работах ИППУ СО РАН наряду с традиционной системой 1%Pd/ Al_2O_3 ($S_{уд} = 100$ м²/г), исследовали модельные катализаторы на оксидных носителях 1%Pd/ Ga_2O_3 ($S_{уд} = 14$ м²/г) и 1%Pd/ In_2O_3 ($S_{уд} = 5$ м²/г) [34]. Изучение каталитических свойств указанных композиций в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена показало, что, несмотря на существенное отличие величин удельных поверхностей Al_2O_3 и Ga_2O_3 , катализаторы на их основе характеризуются сопоставимыми значениями степеней превращения ацетилена (45 и 35 %, соответственно), селективности образования C_2H_4 (48 и 56 %, соответственно) и близкими величинами выхода этилена на превращенный ацетилен: 21,6 % и 19,6 %, соответственно. Pd/ In_2O_3 катализатор, напротив, оказался малоактивным ($X_{C_2H_2} = 8$ %), что затруднило точную оценку селективности по каждому из продуктов реакции. Необходимо отметить, что несоответствия выводов, полученных исследователями ИППУ СО РАН [34] и авторами патентов [11, 13], связаны с различиями в условиях проведения реакции и составах катализаторов. В частности, в [9, 13] каталитические испытания образцов, нанесённых на Al_2O_3 , проводили в опытно-промышленных условиях под давлением и высоким содержанием в реакционной смеси монооксида углерода ($H_2:CO=2:1$).

Причины ухудшения каталитических свойств Pd/ Ga_2O_3 и Pd/ In_2O_3 заключаются во фрагментарном или даже полном (в случае Pd/ In_2O_3) блокировании частиц палладия частично восстановленным носителем, что в заметной степени подавляет каталитическую активность систем. Высокодисперсные частицы палладия способны активировать молекулярный водород. Образующийся при этом атомарный водород восстанавливает контактирующий с палладием носитель до кластеров металла или промежуточных оксидов M_xO_y , кото-

рые, в свою очередь, могут вступать в адгезионное взаимодействие с частицей палладия с образованием поверхностных нестехиометрических сплавов, а затем и слоёв, блокирующих Pd. Наглядно это отражается в спектрах EXAFS К-края поглощения палладия, в которых присутствуют расстояния 4,93 Å (Pd-Ga) для Pd/Ga₂O₃ и 4,50 Å (Pd-In) для Pd/In₂O₃. Наблюдаемые пути рассеяния проявляются за счёт покрытия палладия галлием или индием, образующимся из оксида. Как было установлено методом ПЭМ, в случае Pd/In₂O₃ нанесенные частицы палладия практически полностью экранируются тонкой плёнкой оксида индия, который, вероятно, образуется при контакте образца с воздухом. Очевидно, оксидная плёнка блокирует частицы активного компонента, резко сокращая долю активных центров, доступных для ацетилена (дисперсность палладия, определённая по хемосорбции CO, при переходе от Pd/Al₂O₃ к Pd/In₂O₃ уменьшается от 25 до 2 %) [34].

В то же время, в случае нанесённого на оксид галлия катализатора снижение доступной поверхности палладия компенсируется образованием некоторого количества активных и селективных палладий-галлиевых центров. Появление пика, соответствующего расстоянию 2,55 Å (Pd-Ga), в спектре EXAFS К-края поглощения Pd (наряду с расстоянием 2,73 Å (Pd-Pd) металлического палладия) позволяет предполагать, что небольшая часть палладия образует нестехиометрический неоднородный сплав с галлием, восстановленный активированным на палладии водородом. На образование биметаллического соединения, близкого к Pd₂Ga, также указывает небольшой по интенсивности широкий пик поглощения водорода в спектре ТПВ с максимумом при 270 °С [156, 157]. Таким образом, более высокая активность, в пересчете на 1 м² поверхности (напомним, для катализатора на оксиде алюминия, при S_{уд}=100 м²/г степень превращения ацетилена составляла 45 %, а для оксида галлия, при S_{уд}=14 м²/г – 35 %), и селективность систем типа Pd/Ga₂O₃ по сравнению с Pd/Al₂O₃ катализатором обусловлена наличием совместной палладий-галлиевой фазы, присутствие которой компенсирует некоторую потерю активности, вызванную блокированием активных центров катализатора компонентами носителя.

Как уже упоминалось ранее, поверхность сплавных Pd-Ga частиц очень чувствительна к действию реакционной среды. Наличие незначительных количеств кислорода или воды может приводить к сегрегации галлия на поверхность биметаллических частиц, его дальнейшему окислению и блокированию активных центров палладия слоем оксида галлия [135, 136]. В услови-

ях жидкофазного гидрирования катализатор неизбежно находится в контакте с растворителем N-метилпирролидоном, что также может приводить к разрушению фазы сплава. Однако, EXAFS-спектр образца после каталитических испытаний остаётся идентичным спектру свежевосстановленного Pd/Ga₂O₃ катализатора [32]. Это означает, что Pd₂Ga сплав сохраняет устойчивость к воздействию реакционной ацетилен-водородной атмосферы в среде органического растворителя, что очень важно с точки зрения поддержания стабильности работы катализатора.

Вместе с тем, недавние исследования палладиевых систем, нанесённых на смешанные оксиды Ga₂O₃-Al₂O₃, показали, что присутствие биметаллического сплава Pd₂Ga не всегда способствует росту селективности жидкофазного гидрирования [39]. Для Ga₂O₃-Al₂O₃ носителей, приготовленных путем пропитки гранул γ-Al₂O₃ раствором нитрата галлия (III) и последующим закреплением галлия прокаливанием, ионы Ga встраиваются в структуру оксида алюминия, располагаясь преимущественно в тетраэдрических катионных вакансиях Al₂O₃ и образуют твёрдый раствор шпинельного типа Ga_xAl_{10-x}O₁₅ (0<x<10). Введение более 50 масс. % Ga₂O₃ оказывается избыточным (вследствие насыщения твёрдого раствора галлиевым компонентом) и приводит к формированию отдельной фазы Ga₂O₃. Очевидно, состояние нанесённого на смешанные оксиды Ga₂O₃-Al₂O₃ палладия зависит от соотношения Ga₂O₃ и Al₂O₃. На носителе с низким содержанием оксида галлия, содержащем поверхностную алюмогаллиевую шпинель, палладий существует в монометаллическом состоянии. В случае системы, обогащённой оксидом галлия (более 50 масс. % Ga₂O₃), палладий вступает во взаимодействие с поверхностным Ga₂O₃ (не вошедшим в структуру оксида алюминия) с образованием фазы интерметаллида Pd₂Ga, аналогично тому, как это происходило в модельной Pd/Ga₂O₃ системе [32]. При этом больший выход целевого продукта (за счёт повышения селективности образования этилена) характерен для катализатора, содержащего всего 10-20 масс. % оксида галлия, в котором активным компонентом выступает не биметаллический сплав, а наночастицы металлического палладия. Следовательно, возрастание селективности для этих систем не связано с наличием интерметаллида и определяющее влияние вносят иные факторы: локальные пограничные контакты между частицами палладия и галлия [32], а также изменение структурных и кислотных свойств Al₂O₃, вызванное введением галлия. Кроме того, необходимо отметить, что в данном исследовании каталитические свойства образцов

определяли в условиях, отличных от описанных ранее. Испытания проводили в проточном режиме при давлении газовой смеси 10 атм и температуре 55 °С, объемное соотношение $C_2H_2 : H_2$ в исходной реакционной смеси составляло 1 : 3.

В отличие от оксидных носителей, применение углеродных материалов типа Сибунит позволяет добиться более выраженного эффекта от введения металла-модификатора. В этом случае исключается внедрение модификатора в структуру носителя (как это было показано для алюмооксидных систем [80]) с образованием твердых растворов на их основе и, соответственно, значительно повышается вероятность контакта модификатора с палладием и образования более активных и селективных биметаллических Pd-M-фаз [37]. В частности, за счет присутствия интерметаллида Pd_2Ga в составе биметаллических Pd-Ga/Сибунит катализаторов удаётся добиться значительно (на 20 отн. %) усиления избирательности жидкофазного гидрирования ацетилена относительно монометаллического Pd/Сибунит образца сравнения [35, 38, 41]. Важно отметить, что в этом случае определяющее влияние на степень проявления модифицирующего эффекта оказывает количество вводимого модификатора [81, 35, 38]. Необходимо, однако, учитывать, что избыток второго металла (при хранении на воздухе) может окисляться и блокировать активные частицы палладия и биметаллического соединения, подавляя активность катализатора вплоть до его полной дезактивации [35, 38]. В случае 0,5%Pd-Ga/Сибунит ($T_{восст} = 500$ °С) максимальные величины селективности по этилену ($S_{C_2H_4} = 53$ % при конверсии ацетилена, близкой к 36 %) достигаются на образцах, в которых палладий по сравнению с галлием (0,08 масс. %) взят в четырёхкратном избытке (молярное отношение Pd:Ga=1:0,25). При большем количестве вводимого галлия образуется отдельная фаза оксида Ga_2O_3 , который в восстановительной среде частично переходит в субоксид (Ga_2O или Ga_2O_x , где $x < 2$) [6, 53, 55]. В условиях термообработки окисленные частицы «наползают» на активный компонент и формируют слой оксидной плёнки, закрывая тем самым часть активных центров Pd-Ga-катализатора [36]. Введение более 1,3 масс. % галлия приводит к практически полной потере активности 0,5%Pd-Ga/Сибунит (Pd:Ga=1:4) катализатора в жидкофазном гидрировании ацетилена [35]. Аналогичный эффект наблюдали и для 0,5%Pd/Сибунит образцов, модифицированных индием [38]. Даже незначительная добавка индия (на уровне 0,03 масс. %) приводит к некоторому снижению активности и селективности образцов, а катализаторы, содержащие двукратный его избыток, не ак-

тивны в изучаемой реакции. Предположительно такое действие индия вызвано изменением электронного состояния палладия или блокированием палладия металлическим индием.

Наряду с элементами IIIA подгруппы перспективным модификатором палладия в образцах, нанесенных на Сибунит, выступает цинк. Как показали недавние исследования, введение эквимольного палладия количества цинка влечет за собой значительный (~на 25 отн. %) рост селективности образования олефина при практически неизменной степени превращения субстрата в жидкофазном гидрировании [40, 41]. С применением РФА и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) коллективом исследователей ИППУ СО РАН было показано, что наблюдаемый эффект также, как и в случае с Pd-Ga-катализаторами связан с частичным образованием биметаллического PdZn интерметаллида. Необходимо добавить, что в отличие от неупорядоченного твердого раствора Pd_2Ga , PdZn имеет строго упорядоченную структуру, что, по-видимому, способствует изолированию активных центров палладия и, как следствие, большему выходу этилена [12]. Кроме того, цинк выступает электронным модификатором, заметно изменяя электронное состояние нанесенного палладия. Согласно данным РФЭС, в спектре 0,5%Pd-0,31%Zn/Сибунит образца присутствует химический сдвиг E_{cb} на подуровне $Pd3d_{5/2}$ на +0,4 эВ: от 335,5 эВ (в монометаллическом Pd-катализаторе) до 335,9 эВ [41]. Косвенно на изменение электронного состояния палладия при переходе к биметаллическим PdZn центрам указывают и различия в величинах энергии активации для Pd (~ 54 кДж/моль) и Pd-Zn-систем (~ 61 кДж/моль). Рост активационного барьера при переходе к биметаллическому катализатору компенсируется увеличением количества активных PdZn-центров (на что указывает изменение величины предэкспоненциального множителя $\ln A$ от 25 для Pd- до 28 единиц для Pd-Zn-катализатора). Это обеспечивает высокую степень превращения ацетилена Pd-Zn/Сибунит, близкую к таковой для монометаллического Pd/Сибунит катализатора.

Таким образом, накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по применению биметаллических композиций в жидкофазном гидрировании ацетилена в этилен демонстрирует возможность достижения высокой селективности по этилену и в условиях, когда сам состав реакционной газовой смеси способствует протеканию реакций исчерпывающего гидрирования (основной компонент газовой смеси – водород) и олигомеризации (высокое содержание ацетилена в смеси (2–4 об. %), что более чем на по-

рядок выше его количества в этилене, получаемом пиролизом нефтяного сырья). Помимо использования упоминаемых в литературе подходов к повышению селективности за счет введения металлов-модификаторов, для жидкофазного гидрирования также эффективно введение СО в реакционную смесь. В отличие от металлических модификаторов, монооксид углерода не изменяет природу активных центров катализатора, а проявляет свое действие через механизм конкурентной с компонентами реакционной смеси адсорбции, что практически исключает вероятность реадсорбции и последующего нежелательного превращения этилена в этан. Весьма важной является и роль селективного растворителя. С одной стороны, за счёт более высокой растворимости ацетилена в NMP резко нивелируется фактор исходной высокой концентрации водорода, что значительно снижает вероятность протекания исчерпывающего гидрирования. С другой стороны, способность NMP растворять продукты олигомеризации ацетилена обеспечивает их эффективный отвод с поверхности катализатора и, соответственно, повышает устойчивость катализатора к дезактивации.

Заключение

Проведённый анализ литературных данных показал, что модифицирование нанесённых палладиевых катализаторов вторым металлом, в частности, галлием, цинком или серебром значительно улучшает их свойства в реакции газофазного гидрирования примесей ацетилена в этилен-ацетиленовой смеси: значительно увеличивается селективность реакции и повышается устойчивость катализатора к дезактивации. В то же время, поиск эффективных каталитических систем для этого процесса не завершён, и в настоящее время активно ведутся исследования, направленные на разработку новых каталитических композиций или оптимизацию путей синтеза уже известных систем. Сведения о применении биметаллических катализаторов в жидкофазном гидрировании обогащённых ацетиленом газовых смесей представлены ограниченным числом литературных данных, что открывает перспективы для проведения исследований в этой области.

Обобщение результатов работы коллектива исследователей ИППУ СО РАН показало, что подходы к повышению селективности жидкофазного гидрирования ацетилена во многом аналогичны описанным в литературе для газофазного процесса удаления следов ацетилена из ацетилен-этиленовой смеси. Это возможно вследствие сохранения природы и структуры активных центров ката-

лизатора при помещении его в растворитель, а также закономерностей протекания реакции. В частности, для проведения процесса в жидкой фазе не теряют актуальность представления Бороздинского и Бонда о существовании на поверхности катализатора нескольких групп реакционных центров (A1, A2, E – центры). В связи с этим эффективным оказывается введение в палладиевый катализатор модифицирующего элемента (галлия, цинка и др.), который «разбавляет» крупные ансамбли палладия и формирует активные центры иной природы, для которых также стоит учитывать и электронную составляющую модифицирования. Кроме этого, влиять на распределение продуктов реакции жидкофазного гидрирования можно путём введения в реакционную смесь газофазной добавки - монооксида углерода, известного как модификатор гидрирования следовых количеств ацетилена в ацетилен-этиленовой смеси. В отличие от металлических модификаторов, монооксид углерода не изменяет природы активных центров катализатора, а проявляет свое действие за счёт конкурентной адсорбции с компонентами реакционной смеси. Весьма важной является и роль селективного растворителя как среды, нивелирующей фактор исходной высокой концентрации водорода, что значительно снижает вероятность протекания исчерпывающего гидрирования. Помимо этого, растворитель обеспечивает эффективный отвод с поверхности катализатора продуктов олигомеризации ацетилена, повышая устойчивость катализатора к дезактивации.

Таким образом, накопленный к настоящему времени экспериментальный материал открывает перспективы для дальнейшего поиска каталитических систем для жидкофазного гидрирования обогащённых ацетиленом и водородом газовых смесей, обеспечивающих высокую активность, селективность и стабильность работы катализатора в течение длительного времени. Другой актуальной задачей в этой области может являться совершенствование технологического оформления процесса жидкофазного гидрирования.

Литература

1. *Талзи В.П.* Химия и технология органических веществ: учебное пособие. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2007. 280 с.
2. *Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаиш С.Е.* Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия. 1987. с. 147.
3. *Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В. и др.* Успехи химии. 2009. т. 78. №3. с. 248–265.
4. *Темкин О.Н.* Ацетилен - химия, механизмы реакций, технология. М.: Химия. 1991. 416 с.

5. *Borodziski A., Bond G.C.* Catalysis Reviews. 2006. v. 48. p. 91–144.
6. *Borodziski A., Bond G.C.* Catalysis Reviews. 2008. v. 50. p. 379–469.
7. *Довганюк В.Ф., Туркова Т.В., Агаронов В.С. и др.* Катализ в промышленности. 2003. №4. с. 35–38.
8. *McCue A.J., Anderson J.A.* Front. Chem. Sci. Eng. 2015. v. 9. p. 142–153.
9. Патент США №US12712919, 2013.
10. Патент США №US13431964, 2013.
11. Патент США №US12114088, 2010.
12. Патент США №US11383325, 2007.
13. Патент США №US13045346, 2011.
14. Патент США №US11669451, 2007.
15. Патент США №US11383325, 2008.
16. Патент США №US 05792734, 1978.
17. *Шитова Н.Б., Шляпин Д.А., Афонасенко Т.Н. и др.* Кинетика и катализ. 2011. т. 52. №2. с. 259–265.
18. *Hou R., Wang T., Lan X.* Ind. Eng. Chem. Res. 2013. v. 52. p. 13305–13312.
19. *Hou R., Lan X., Wang T.* Catal. Today. 2015. v. 251. p. 47–52.
20. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука. 1979. 364 с.
21. *Edvinsson R.K., Holmgren A.M., Irandoust S.* Ind. Eng. Chem. Res. 1995. v. 34. №1. p. 94–100.
22. *Asplund S., Fornell C., Holmgren A. e. a.* Catal. Today. 1995. v. 24. №1–2. p. 181–187.
23. *Markov P.V., Bragina G.O., Rassolov A.V. e. a.* Mendeleev Commun. 2016. v. 26. p. 502–504.
24. *Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н. и др.* Кинетика и катализ. 2015. т. 56. №5. с. 599–605.
25. *Машиковский И.С., Марков П.В., Брагина Г.О. и др.* Кинетика и катализ. 2017. т. 58. №4. с. 499–507.
26. *Машиковский И.С., Марков П.В., Брагина Г.О. и др.* Кинетика и катализ. 2017. т. 58. №4. с. 508–520.
27. *Рассолов А.В., Марков П.В., Брагина Г.О. и др.* Кинетика и катализ. 2016. т. 57. №6. с. 857–864.
28. *Рассолов А.В., Марков П.В., Брагина Г.О. и др.* Кинетика и катализ. 2016. т. 57. №6. с. 865–873.
29. *Markov P.V., Bragina G.O., Rassolov A.V. e. a.* Mendeleev Commun. 2016. v. 26. p. 494–496.
30. *Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н. и др.* Кинетика и катализ. 2016. т. 57. №5. с. 621–628.
31. *Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н. и др.* Кинетика и катализ. 2016. т. 57. №5. с. 629–635.
32. *Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Mironenko O.O. e. a.* J. Mol. Catal. A: Chem. 2012. v. 358. p. 152–158.
33. *Смирнова Н.С., Мироненко О.О., Шляпин Д.А. и др.* Изв. АН. Сер. физ. 2013. т. 77. №9. с. 1317–1319.
34. *Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Протасова О.В. и др.* Химия в интересах устойчивого развития. 2013. т. 23. с. 99–108.
35. *Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Shitova N.B. e. a.* J. Mol. Catal. A: Chem. 2015. v. 403. p. 10–14.
36. *Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Леонтьева Н.Н. и др.* Изв. АН. Сер. физ. 2015. т. 79. №9. с. 1335–1339.
37. *Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Суровикин Ю.В. и др.* Химия твердого топлива. 2015. №1. с. 17–22.
38. *Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Тренихин М.В. и др.* Химия и химическая технология. 2015. т. 58. вып. 7. с. 31–35.
39. *Афонасенко Т.Н., Смирнова Н.С., Темерев В.Л. и др.* Кинетика и катализ. 2016. т. 57. №4. с. 493–500.
40. *Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Герасимов Е.Ю. и др.* Химия в интересах устойчивого развития. 2017. т. 25. с. 11–18.
41. *Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Леонтьева Н.Н. и др.* Кинетика и катализ. 2017. т. 58. №2. с. 152–158.
42. *Wongwaranon N., Mekasuwandumrong O., Praserttham P. e. a.* Catal. Today. 2008. v. 131. №1–4. p. 553–558.
43. *Ламберов А.А., Халилов И.Ф., Ильясов И.Р. и др.* Журнал прикладной химии. 2011. т. 84. №8. с. 1320–1328.
44. *Shi C., Jang B.W.L.* Ind. Eng. Chem. Res. 2006. v. 45. №17. p. 5879–5884.
45. *Panpranot J., Kontapakdee K., Praserttham P.* Appl. Catal. A. 2006. v. 314. №1. p. 128–133.
46. *Kang J.H., Shin E.W., Kim W.J. e. a.* Catal. Today. 2000. v. 63. №2–4. p. 183–188.
47. *Huang W., McCormick J.R., Lobo R.F. e. a.* J. Catal. 2007. v. 246. №1. p. 40–51.
48. *Augustyn W.G., McCrindle R.I., Coville N.J.* Appl. Catal. A. 2010. v. 388. №1–2. p. 1–6.
49. *Бальжинмаев Б.С., Барелко В.В., Сукнев А.П., и др.* Кинетика и катализ. 2002. т. 43. №4. с. 586–594.
50. *Bond G.C., Webb G., Wells P.B. e. a.* J. Catal. 1962. v. 1. №1. p. 74–84.
51. *Vattuone L., Yeo Y.Y., Kose R. e. a.* Surf. Sci. 2000. v. 447. p. 1.
52. *Аксенов И.А.* Дисс. ... канд. хим. наук, Москва, МГУ. 2014.
53. *Molnar A., Sarkany A., Varga M.* J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. v. 173. p. 185–221.
54. *Wowsnick G.* Дисс. ... доктора наук, Berlin, 2013.
55. *Kim W.J., Shin E.W., Kang J.H. e. a.* Appl. Catal. A. 2003. v. 251. №2. p. 305–313.
56. *Borodziński A., Gołębiowski A.* Langmuir. 1997. v. 13. p. 883–887.
57. *Osswald J.* Diplom. ... Berlin. 2006. 163 p.
58. *Kim S.K., Kim C., Lee J.H. e. a.* J. Catal. 2013. v. 306. p. 146–154.
59. *Komeili S., Ravanchi M.T., Taeb A.* Appl. Catal. A. 2015. v. 502. p. 287–296.
60. *Bond G., Wells P.B.* // Advances in Catalysis. 1964. v. 15. p. 91–226.
61. *Khan N.A., Shaikhutdinov S., Freund H.-J.* Catal. Lett. 2006. v. 108. p. 159–164.
62. *Teschner D., Borsodi J., Wootsch A. e. a.* Science. 2008. v. 320. p. 86–89.
63. *Ламберов А.А., Егорова С.Р., Ильясов И.Р. и др.* Кинетика и катализ. 2007. т. 48. №1. с. 143–149.
64. *Ярулин А.Э., Кресно-Кесада М.Р., Егорова Е.В. и др.* Кинетика и катализ. 2012. т. 53. №2. с. 263–271.
65. *Sárkány A., Weiss A.H., Guczi L.* J. Catal. 1986. v. 98. №2. p. 550–553.
66. *Sárkány A., Horváth A., Beck A.* Appl. Catal. A. 2002. v. 229. p. 117–125.
67. *Zhao L., Wei Zh., Zhu M. e. a.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2012. v.18. p. 45–48. ^{SEP}68.

- Ruta M., Semagina N., Kiwi-Minsker L. J. Phys. Chem. C. 2008. v. 112. №35. p. 13635–13641.
69. Стахеев А.Ю., Марков П.В., Тараненко А.С. и др. Кинетика и катализ. 2015. т. 56. №6. с. 721–728.
70. Adijriz H.R., Bodnariuk P., Dennehy M. e. a. Applied Catalysis. 1990. v. 58. p. 227–239.
71. Yang X., Burch R., Hardacre C. e. a. Chinese Journal of Catalysis. 2013. v. 305. p. 264–276.
72. Zhou H., Yang X., Wang A. e. a. Chinese Journal of Catalysis. 2016. v. 37. p. 692–699.
73. Ryndin Y.A., Stenin M.V., Boronin A.I. e. a. Appl. Catal. 1989. v. 54. №1. p. 277–288.
74. Kim W.-J., Moon S.H. Catal. Today. 2012. v. 185. p. 2–16.
75. Соловьянов А.А., Харатьян В.В., Стыценко В.Д. Химическая технология. 2011. №12. с. 718–723.
76. Coq B., Figueras F. J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. v. 173. №1–2. p. 117–134.
77. Huang W., Pyrz W., Lobo R.F. e. a. Appl. Catal. A. 2007. v. 333. p. 254–263.
78. Huang W., Lobo, R.F., Chen, J.G. J. Mol. Catal. A: Chem. 2008. v. 283. p. 158–165.
79. Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Stakheev A.Yu. e. a. Mendeleev Commun. 2014. v. 24. p. 355–357.
80. Chinayon S., Mekasuwandumrong O., Praserttham P. e. a. Catal. Commun. 2008. v. 9. p. 2297–2302.
81. Wang Z., Yang L., Zhang R. e. a. Catal. Today. 2015. v. 264. p. 37–43.
82. Spanjers C.S., Held J.T., Jones M.J. e. a. J. Catal. 2014. v. 316. p. 164–173.
83. Osswald J., Giedigkeit R., Jentoft R.E. e. a. J. Catal. 2008. v. 258. №1. p. 210–218.
84. Palermo A., Williams F.J., Lambert R.M. J. Phys. Chem. B. 2002. v. 106. p. 10215–10219.
85. Huang D.C., Chang K.H., Pong W.F. e. a. Catal. Lett. 1998. v. 53. p. 155–159.
86. Kontapakdee K., Panpranot J., Praserttham P. Catal. Commun. 2007. v. 8. p. 2166–2170.
87. He Y., Liang L., Liu Y. e. a. J. Catal. 2014. v. 309. p. 166–173.
88. Stakheev A.Yu., Smirnova N.S., Krivoruchenko D.S. e. a. Mendeleev Commun. 2017. v. 27. p. 515–517.
89. Носков А.С. Промышленный катализ в лекциях №2. М.: Калвис, 2005, 128 с.
90. Budhani R.C., Banerjee A., Goel T.C. e. a. J. Non-Cryst. Solids. 1983. v. 55. №1. p. 93–102.
91. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия. 1987. 328 с.
92. Armbrüster M., Schlögl R., Grin Yu. Sci. Technol. Adv. Mater. 2014. v. 15.
93. Fuggle J.C., Hillebrecht F.U., Zeller R. e. a. Phys. Rev. B. 1983. v. 27. №4. p. 2145–2178.
94. He Y., Liu Y., Yang P. e. a. J. Catal. 2015. v. 330. p. 61–70.
95. Yarulina A., Yuranov I., Cárdenas-Lizana F. e. a. Appl. Catal. A. 2014. v. 478. p. 186–193.
96. Mei D., Neurock M., Smith M. J. Catal. 2009. v. 268. p. 181–195.
97. Gonzalez S., Neyman K.M., Shaikhutdinov Sh. e. a. J. Phys. Chem. C. 2007. v. 111. p. 6852–6856.
98. Pachulski A., Schödel R., Claus P. Appl. Catal. A. 2011. v. 400. p. 14–24.
99. Lee J.H., Kim S.K., Ahn I.Y. e. a. Catal. Commun. 2011. v. 12. p. 1251–1254.
100. Han Y., Gu G., Sun J. e. a. Appl. Surf. Sci. 2015. v. 355. p. 183–190.
101. Zhang Y., Diao W., Williams C.T. e. a. Appl. Catal. A. 2014. v. 469. p. 419–426.
102. Witońska I., Karski S., Frajta M. e. a. React. Kinet. Catal. Lett. 2008. v. 93. №2. p. 241–248.
103. Ahn I.Y., Lee J.H., Kim S.K. e. a. Appl. Catal. A. 2009. v. 360. p. 38–42.
104. Cormack D., Pritchard J., Moss R.L. J. Catal. 1975. v. 37. p. 548–552.
105. Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Ismagilov Z.R. Kinetics and Catalysis. 2017. v. 58. №5. p. 649–654.
106. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А. и др. Успехи химии. 2014. т. 83. №8. с. 718–732.
107. Лякишьева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 4 т. М.: Машиностроение. 2001. т. 3. 872 с.
108. Bond G.C., Wells P.B. J. Catal. 1965. v. 5. p. 190–192.
109. Karpiński Z. // Advances in Catalysis. 1990. v. 37. p. 45–100.
110. Conant T., Karim A.M., Lebarbier V. e. a. J. Catal. 2008. v. 257. p. 64–70.
111. Barrios C.E., Bosco M.V., Baltanás M.A. e. a. Appl. Catal. B. 2015. v. 179. p. 262–275.
112. Chistyakov A.V., Gubanov M.A., Murzin V.Yu. e. a. Russ. Chem. Bull. 2014. v. 63. №1. p. 88–93.
113. Машиковский И.С., Ткаченко О.П., Баева Г.Н. и др. Кинетика и катализ. 2009. т. 50. №5. с. 798–805.
114. Childers D.J., Schweitzer N.M., Shahari S.M.K. e. a. J. Catal. 2014. v. 318. p. 75–84.
115. Xua J., Su X., Liu X. e. a. Appl. Catal. A. 2016. v. 514. p. 51–59.
116. Veligzhanina A.A., Zubavichusa Ya.V., Kozitsyna N.Yu. e. a. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013. v. 7. №3. p. 422–433.
117. Tew M.W., Emerich H., van Bokhoven J.A. e. a. J. Phys. Chem. C. 2011. v. 115. №17. p. 8457–8465.
118. Mashkovskii I.S., Tkachenko O.P., Baeva G.N. e. a. Kinetics and Catalysis. 2009. v. 50. №5. p. 768–774.
119. Ota A. Дисс. ... доктора наук, Berlin, 2012.
120. Chen Z.X., Neyman K.M., Gordienko A.B. e. a. Physical Review. 2003. v. 68. p. 68–75.
121. Ota A., Kunkes E.L., Kasatkin I. e. a. J. Catal. 2012. v. 293. p. 27–38.
122. Stadlmayr W., Penner S., Klotzer B. e. a. Surf. Sci. 2009. v. 603. p. 251–255.
123. Komatsu T., Inaba K., Uezono T. e. a. Appl. Catal. A. 2003. v. 251. p. 315–326.
124. Tkachenko O.P., Stakheev A.Yu., Kustov L.M. e. a. Catal. Lett. 2006. v. 112. №3–4. p. 155–161.
125. Kovnir K., Armbrüster M., Teschner D. e. a. Sci. Technol. Adv. Mater. 2007. v. 8. №5. p. 420–427.
126. Osswald J., Kovnir K., Armbrüster M. e. a. J. Catal. 2008. v. 258. №1. p. 219–227.
127. Патент №EP20060005310, 2007.

128. Osswald J., Kovnir K., Armbrüster M. e. a. Science and technology of advanced materials. 2007. №8. p. 420–427.
129. Kovnir K., Armbrüster M., Teschner D., e. a. Surface Science. 2009. v. 603. p. 1784–1792.
130. Haghofer A., Föttinger K., Girsdies F. e. a. J. Catal. 2012. v. 286. p. 13–21.
131. Plummer E.W., Salaneck W.R., Miller J.S. Phys. Rev. B. 1978. v. 18. №4. p. 1673–1701.
132. Shao L., Zhang W., Armbrüster M. e. a. Angew. Chem. Int. Ed. 2011. v. 50. №43. p. 10231–10235.
133. Kohlmann H. J. Solid State Chem. 2010. v. 83. p. 367–372.
134. Розанов В.В., Крылов О.В. Успехи химии. 1997. т. 66. №2. с. 117–130.
135. Wowsnick G., Teschner D., Kasatkin I. e. a. J. Catal. 2014. v. 309. p. 209–220.
136. Wowsnick G., Teschner D., Armbrüster M. e. a. J. Catal. 2014. v. 309. p. 221–230.
137. Авт. свид. СССР №1150941, опубл. 10.09.96.
138. Авт. свид. СССР №1352707, опубл. 10.07.96.
139. Авт. свид. СССР №1706690, опубл. 23.01.92.
140. Yermakov Yu.I., Surovikin V.F., Plaksin G.F. e. a. React. Kinet. Catal. Lett. 1987. v. 33. №2. p. 435–440.
141. Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P. e. a. Carbon. 1997. v. 35. №1. p. 73–82.
142. Plaksin G.V., Semikolenov V.A., Zaikovskii V.I. e. a. React. Kinet. Catal. Lett. 1998. v. 63. №1. p. 157–163.
143. Moroz E.M., Bodanov S.V., Likholobov V.A. React. Kinet. Catal. Lett. 1992. v. 47. №2. p. 311–317.
144. Gurevich S.V., Simonov P.A., Lisitsyn A.S. e. a. React. Kinet. Catal. Lett. 1992. v. 41. №1. p. 211–216.
145. Авт. свид. СССР №1270939, опубл. 15.07.1986.
146. Авт. свид. СССР №1524250, опубл. 22.07.1989.
147. Авт. свид. СССР №1593009, опубл. 15.05.90
148. Патент РФ №2056939, 1996
149. Авт. свид. СССР №1188964, опубл. 20.07.97
150. Авт. свид. СССР №1270939, опубл. 20.07.97
151. Авт. свид. СССР №1476681, опубл. 23.12.90
152. Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H.P. e. a. Carbon. 2000. v. 38. p. 1241–1255.
153. Романенко А.В. Дисс. ... доктора хим. наук, Новосибирск, ИК СО РАН. 2001.
154. Stakheev A.Yu., Tkachenko O.P., Kapustin G.I. e. a. Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. №3. p. 528–537.
155. Гайле А.А., Залищевский Г.Д. N-Метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: ХИМИЗДАТ. 2005. 705 с.
156. Li L., Zhang B., Kunkes E. e. a. Chem. Cat. Chem. 2012. v. 4. №11. p. 1764.
157. Iwasa N., Yoshikawa M., Arai M. Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. v. 4. №21. p. 5414.