

Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты

С.А.Николаев, Л.Н.Занавескин, В.В.Смирнов, В.А.Аверьянов, К.Л.Занавескин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–8846

Государственный научный центр Российской Федерации

«Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова»

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, факс (495) 735–6539

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н.Толстого

300600 Тула, просп. Ленина, 125, факс (4872) 24–7364

Рассмотрены каталитические системы гидрирования высоконасыщенных примесей (диенов и ацетиленов) в углеводородных потоках. Показано, что наиболее перспективными каталитическими системами являются наноразмерные биметаллические катализаторы на основе палладия или золота.

Библиография — 162 ссылки.

Оглавление

I. Введение	248
II. Катализаторы селективного гидрирования	249
III. Селективное гидрирование ацетилена	250
IV. Влияние различных факторов на скорость и селективность гидрирования ацетиленов	252
V. Проблема организации кинетически контролируемого режима процесса гидрирования и пути ее решения	256
VI. Критерии выбора параметров процессов гидрирования	258
VII. Влияние степени дисперсности нанесенного металла на его активность и селективность в процессе гидрирования ацетиленов и диенов в углеводородных потоках	259
VIII. Заключение	263

С.А.Николаев. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории гомогенно-каталитических реакций химического факультета МГУ. Телефон: (495) 939–3498, e-mail: serge2000@rambler.ru

В.В.Смирнов. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (495) 939–3498, e-mail: akagi@hotmail.ru

Область научных интересов авторов: гетерогенный катализ; синтез, строение и реакционная способность элементоорганических соединений; криохимия.

Л.Н.Занавескин. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии и технологии хлорорганических продуктов ГНЦ РФ НИФХИ. Телефон: (495) 735–6539, e-mail: zanaveskin@list.ru

К.Л.Занавескин. Младший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495) 735–6539, e-mail: zakon82@mail.ru
Область научных интересов авторов: химия и технология процессов хлорорганического синтеза.

В.А.Аверьянов. Доктор химических наук, профессор кафедры органической и биологической химии ТГПУ.

Телефон: (4872) 35–7808, e-mail: pilgrim.tula.ru@gmail.com
Область научных интересов: кинетика, катализ и механизмы органических реакций.

Дата поступления 1 августа 2008 г.

I. Введение

Олефины (прежде всего этилен, пропилен, 1- и 2-бутены, изобутилен, изопентен, стирол и α -метилстирол) являются важнейшим сырьем для промышленного органического синтеза. Основные области применения этилена — многотоннажные процессы производства полиэтилена, поливинилхлорида, этиленоксида, этилового спирта, ацетальдегида, винилацетата и полимеров на его основе, этилбензола и др.^{1–4} Пропилен используется для производства полипропилена и новых материалов на его основе, в синтезе пропиленоксида, акрилонитрила, изопропилового спирта и других продуктов.^{1–4}

О возрастающей потребности промышленности в этилене и пропилене свидетельствует динамика роста их мирового производства. Так, в 1950 г. было получено около 1 млн т этилена,⁵ в 1998 г. — уже 80.5 млн т,^{6,7} а в 2010 г. прогнозируется получить 120 млн т.⁸ Нарастание мирового производства пропилена идет еще более быстрыми темпами — 5% в год против 3.5% для этилена. В 1998 г. его производство составило 47 млн т, а прогноз на 2010 г. составляет 82 млн т.⁸

1- и 2-Бутены, изобутилен и изопентен также являются важным углеводородным сырьем, используемым в различных областях промышленного органического синтеза.

В частности, 1-бутен используется в качестве сомономера в производстве линейного полиэтилена низкой плотности и является реагентом в синтезе вторичного бутилового спирта, малеинового ангидрида, полибутилена; 2-бутен — прекрасный алкилирующий агент для получения высокооктановых бензинов, метилэтилкетона и малеинового ангидрида.^{3,9} Основной областью применения изобутилена и изопентена является синтез *трет*-бутилметилового и *трет*-амилметилового эфиров соответственно — компонентов, повышающих октановое число бензина и исключающих образование высокотоксичных продуктов при его сжигании.^{3,9} Изобутилен широко используется также для получения различных марок полиизобутилена, бутилкаучука; является исходным соединением в синтезе изопрена, *трет*-бутилового спирта, *трет*-бутиламина и других ценных продуктов.^{1,9,10} Стирол применяется при производстве полистирола, его сополимеров и синтетических каучуков.^{1,5}

Промышленный синтез ненасыщенных углеводородов обычно включает крекинг алканов нефти, начиная с легких газообразных фракций C₂—C₃ и заканчивая тяжелыми жидкими фракциями, такими как нафта и газойль.^{3,4} В зависимости от типа сырья, наличия энергетических ресурсов и технологических традиций используют термический, паровой или каталитический крекинг и дегидрирование. Так, процесс получения стирола основан на дегидрировании чистого этилбензола. При этом подавление нежелательных реакций деструкции углерод-углеродных связей обуславливает выбор каталитического варианта процесса. В то же время крекинг тяжелых фракций углеводородов осуществляется некаталитически при высоких температурах, что способствует деструкции молекул тяжелых углеводородов, приводящей, в конечном счете, к образованию ценных низкомолекулярных алкенов, таких как этилен и пропилен. Неизбежно образующиеся при этом примеси ацетиленовых и диеновых соединений крайне нежелательны, поскольку оказывают необратимое дезактивирующее действие на катализаторы последующих процессов переработки полученных олефинов. Например, при стереорегулярной полимеризации этилена и стирола эти примеси быстро отравляют катализаторы Циглера–Натта и резко снижают качество образующихся полимеров. Аналогичным образом они действуют на каталитические системы, используемые в других процессах.⁹ В связи с этим содержание ацетиленовых и диеновых примесей в исходном алкене должно быть снижено до минимально допустимого значения. По разным данным этот минимум, в зависимости от конечного продукта переработки, составляет 10, 5, 2 и даже 1 млн^{–1} (см.^{11–20}). Подобная задача возникает при синтезе 1,3-бутадиена, когда в продуктах дегидрирования бутан-бутиленовой фракции, помимо целевого диена, присутствуют нежелательные примеси высоконасыщенных соединений — 1- и 2-бутина, винилацетилена и др.^{21,22}

Удаление подобных примесей методом фракционной перегонки невыгодно, так как требует больших энергетических и капитальных затрат.^{21–25} Для выделения ацетилена из потока этилена предлагалось использовать селективную адсорбцию ацетилена на цеолитах,¹⁹ однако это предложение не было подкреплено данными испытаний. Наиболее перспективным и, в известной мере, апробированным методом очистки алкеносодержащих углеводородных потоков от примесей ацетиленовых и диеновых углеводородов является их селективное каталитическое гидрирование без вовлечения в реакцию самих алкенов.^{11–19,26} Достоинство этого процесса — превращение примесных алкинов и диенов в

целевые алкены; в этом случае после стадии гидрирования не требуется осуществлять какие-либо дополнительные технологические операции.

Для повышения эффективности селективного гидрирования высоконасыщенных примесей в углеводородных потоках необходим целенаправленный подход к выбору каталитической системы, которая должна удовлетворять определенному комплексу требований. К ним относятся:

1. Высокая активность катализатора в процессе гидрирования, позволяющая доводить конверсию примесей практически до 100%.
2. Высокая селективность катализатора по алкену (не ниже 80%, а желательно — 95–99%).
3. Стабильность работы катализатора.
4. Нечувствительность катализатора к отравлению продуктами реакции.
5. Простота получения, легкость регенерации и низкая себестоимость катализатора.

II. Катализаторы селективного гидрирования

Исследования последних десятилетий показали, что процессы гидрирования высоконасыщенных соединений в углеводородных потоках могут быть более или менее успешно реализованы на нанесенных металлических катализаторах, причем в качестве активного компонента используют d-металлы. К металлам, проявляющим активность в селективном гидрировании, относятся палладий,^{14,15,17,20,25–42} никель,^{13,21,27,28,43} платина,^{13,27,28,44} медь,^{13,21,23,28,45} серебро,^{13,21,28,46} золото,^{13,47,48} родий,^{13,28,49} иридий,²⁸ олово,²⁸ кобальт,^{13,21,45} хром,^{13,21} марганец,²¹ железо,¹³ рутений.¹³

В последние годы все большее внимание уделяется каталитическим системам на основе биметаллических композиций, что связано с их более высокой активностью, избирательностью, а также устойчивостью к различным видам дезактивации. В качестве биметаллических композиций были испытаны системы Pd—Ag,^{11,12,17,27,28,38–40,46–60} Pd—Au,^{20,27,28,39,46,55,60,61} Pd—Co,^{28,39,55} Pd—Ni,^{28,40,45,55} Pd—Cr,^{40,62,63} Pd—Cu,^{22,27,28,39,40,46,55} Pd—Sn,^{28,53,55} Pd—Zn,^{13,20,27,28,53} Pd—Pb,^{40,53,64} Pd—Fe,²⁸ Pd—Si,^{39,40,65} Pd—Cd,⁵³ Pd—Hg,⁵³ Pd—Te,⁴⁰ Pd—Ga;[†] сплавы никеля с хромом, золотом, родием, рутением, медью, палладием и кобальтом,^{13,21,66–68} а также сплавы платины с серебром, кобальтом, никелем, медью, оловом и золотом.^{21,22,27,55} В качестве носителей металлических и биметаллических систем использовались различные модификации оксида алюминия (γ, β, η, δ, θ, α) и их смеси;^{11,18,21–36,44,45,51,50,66–70} оксид кремния;^{19,21,26,32,38,45–47,61} алюмосиликаты;^{22,33,52} оксид титана;^{21,26,38–40,46–48,66,71,72} оксид циркония;^{22,27,32,51,70,72} алюминаты цинка, магния, кальция, бария, стронция, натрия, калия, рубидия и лития;^{21,22,27,33,52,69} Nb₂O₅;⁴⁵ различные шпинели;^{12,25,27,32,64} CaCO₃;⁷³ MgO;^{26,66,72} цеолиты;⁶⁶ диатомит;^{12,13} углеродные^{37,51,66} и полимерные носители;^{4,49} титанат цинка;^{22,33} силикат калия;¹⁶ оксиды цинка,²⁵ церия⁵³ и тория;⁵³ сульфат бария;⁷⁴ смеси различных оксидов металлов,^{22,27,33,51,70} а также стекловолокнистые материалы.^{28,55}

Каталитические свойства нанесенных металлов могут быть улучшены под действием промоторов и добавок.⁴

† J.Osswald, K.Kovnir, M.Armbrüster, R.Giedigkeit, R.E.Jentoft, U.Wild, Y.Grin, R.Schlögl. *J. Catal.*, **258**, 219 (2008)

Различие между этими группами определяется их принадлежностью либо к каталитической системе (промоторы), либо к реакционной массе (добавки). Функцию промоторов выполняют металлы, некоторые неметаллы, оксиды металлов, соли и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Среди металлов-промоторов следует отметить Zn,^{12, 27, 28, 60, 72} Al,^{11, 28} Mo,^{12, 21, 28} Ti,^{28, 40} Zr,^{12, 21, 28} Ge,¹² Bi,^{12, 21} Sc,¹² In,^{22, 60} Pb,^{12, 20, 21, 40, 53, 64} Ga,^{22, 60} Cd и Ag,⁵³ Te,⁴⁰ группу редкоземельных элементов (La, Ce, Nd, Pm, Eu и Y),^{12, 28} а также оксиды некоторых 3d-металлов. Так, введение в каталитическую систему Pd/SiO₂ оксидов титана, ниобия и церия увеличивает ее активность и селективность в реакции гидрирования ацетилена при одновременном подавлении процессов спекания дисперсных палладиевых частиц, что приводит к увеличению времени жизни катализатора.^{19, 38, 40}

Отдельную группу промоторов составляют производные щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) металлов, в частности их гидроксиды и соли (гидрокарбонаты, карбонаты, нитраты, гидросульфаты, фториды и иодиды).^{12, 15, 21, 27, 28, 33, 40, 70} При этом фториды щелочных металлов относятся к сложным промоторам, поскольку и ион фтора, и ион металла осуществляют промотирующую функцию. Известны промоторы, в которых атомы щелочного металла и фтора входят в состав комплексной соли XYF_n (X — щелочной металл; Y — элемент, выбранный из группы Sb, P, B, Al, Ge, In, Tl и As; n — число атомов F в анионе YF_n[–]). Иногда для введения в катализатор фторсодержащего компонента используют фтористоводородную кислоту или фторид аммония.³²

Среди неметаллов, оказывающих промотирующее действие на катализаторы гидрирования алкинов и алкадиенов, следует отметить серу,^{28, 32, 66} фосфор,³² кремний^{40, 65} и бор;⁷⁵ причем сера и фосфор могут входить в каталитические системы как в элементной форме, так и в виде соответствующих соединений, таких как фосфаты, гидро- и дигидрофосфаты калия, натрия и аммония, сульфаты калия, натрия и аммония и их различные комбинации.³² Особое место среди неметаллов-промоторов занимает фтор,^{11, 32, 51, 70, 72} хотя эпизодически упоминаются и другие галогены.^{10, 33, 70}

Примеры использования добавок, влияющих на функционирование катализатора гидрирования, немногочисленны. Наиболее часто для этой цели применяется газообразный CO,^{11, 23, 27, 31, 50, 51, 60} содержащийся в газах крекинга, которые направляются на гидрирование без предварительного разделения на фракции (так называемое гидрирование «головной фракции»);^{24, 25, 36, 60} Основные эффекты от использования CO — заметное увеличение селективности гидрирования ацетиленовых и диеновых примесей в олефиновых потоках при одновременном подавлении побочных реакций исчерпывающего гидрирования и олигомеризации.^{24, 25, 28, 36, 50, 60, 76}

На селективность процесса жидкофазного гидрирования ацетилена в потоке этилена при катализе Pd/Al₂O₃ положительное влияние оказывают добавки аминов (*n*-бутил-, этил-, диэтил-, триэтиламинов, пиперидина, морфолина, пиперазина, этилендиамина, триэтилендиамина и этаноламина).¹⁴ Аналогичный эффект наблюдается при селективном гидрировании 1,3-бутадиена в 1-бутен на Cu/SiO₂ в присутствии *n*-бутиламина.³⁸ Можно также предположить, что амины, сорбируясь на льюисовских и бренстедовских кислотных центрах таких носителей, как оксид алюминия и алюмосили-

каты, будут блокировать их каталитическое действие в побочных реакциях олигомеризации.

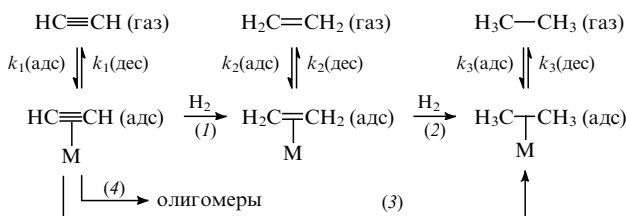
Общеизвестно отравляющее действие серосодержащих соединений, таких как H₂S, COS, CS₂, меркаптаны, тиофенолы, сульфиды и полисульфиды, на катализаторы гидрирования ацетилена и других ненасыщенных соединений.^{31, 51, 77} Сера снижает активность катализатора, но повышает его селективность, блокируя наиболее активные реакционные центры катализатора и тем самым подавляя нежелательные процессы гидрирования этилена и образования углеродистых отложений на поверхности катализаторов.⁴ Поскольку в настоящее время разработаны катализаторы гидрирования ацетилена, малочувствительные к отравляющему эффекту серосодержащих соединений, последние вполне могут быть использованы как добавки к реакционным системам для подавления процессов карбонизации каталитической поверхности и увеличения селективности гидрирования по алкенам. Примерами таких каталитических систем являются оксиды или сульфиды цинка, галлия, меди, кадмия, хрома, молибдена, вольфрама, кобальта, никеля, рутения, железа либо их смеси,⁷⁸ а также Pd/Al₂O₃, Pd/TiO₂, Pd/ZrO₂, промотированные гидроксидами, гидрокарбонатами, карбонатами, нитратами, гидросульфатами и фторидами щелочных металлов, HF и NH₄F.⁵¹

Из приведенных каталитических систем наиболее активными и селективными по отношению к целевому алкену и наиболее стабильными в условиях длительной эксплуатации являются Pd-содержащие нанесенные катализаторы. Как следствие, большинство публикаций по механизму каталитического действия, влиянию промоторов и добавок, влиянию структуры и морфологии каталитических систем на их активность, селективность и стабильность посвящено именно этим катализаторам (см. обзор⁴² и ссылки в нем). В этой связи анализ современных представлений о механизме реакций гетерогенно-каталитического гидрирования ацетиленов и диенов сделан главным образом на основе имеющихся данных по функционированию Pd-содержащих катализаторов.

III. Селективное гидрирование ацетилена

В соответствии с имеющимися представлениями гидрирование ацетилена и его гомологов может быть представлено схемой 1.^{4, 8, 42}

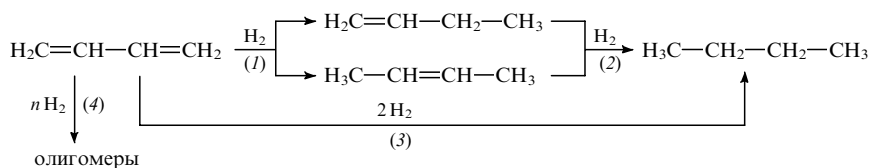
Схема 1



Аналогичным образом протекает последовательное гидрирование 1,3-алкадиенов (схема 2).⁴

При разработке высокоэффективных каталитических систем очистки алкенсодержащих реакционных потоков от ацетиленовых и диеновых соединений необходимо найти компромисс между двумя разнонаправленными требованиями. С одной стороны, катализатор должен быть высокоактивен в процессе гидрирования ацетиленовых и диеновых примесей (степень конверсии по ацетилену или

Схема 2



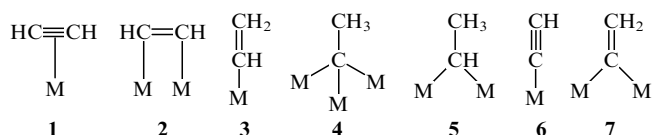
диену должна превышать 99%),^{17, 18} что диктуется жесткими нормативами по содержанию этих примесей на выходе из реактора ($1-5 \text{ млн}^{-1}$), а с другой стороны, его активность должна быть не очень высокой, чтобы предотвратить нежелательное гидрирование целевых алкенов. Задача количественной очистки реакционных потоков от указанных примесей осложняется высоким содержанием в этих потоках алкена, являющегося объектом очистки. Нежелательное гидрирование алкена приводит не только к его потерям, но и к риску возникновения неконтролируемой экзотермической реакции, приводящей к лавинообразному росту температуры реакции и исчерпывающему гидрированию.^{25, 42, 60, 77} В этой связи катализатор селективного гидрирования ацетилена и его гомологов должен обладать тщательно подобранным комплексом химических, сорбционных и текстурных свойств, обеспечивающих максимальную скорость реакции (1) при предельной минимизации скоростей побочных реакций (2), (3) и (4) (см. схему 1).

Положительным фактором является то, что Pd-содержащие катализаторы больше благоприятствуют протеканию основной реакции (1), чем побочной (2) (это подтверждается большими значениями коэффициентов адсорбции алкинов по сравнению с соответствующими им алкенами^{79, 80}). В случае установления сорбционных равновесий гидрирование алкина в алкен будет доминировать над гидрированием алкена в алкан практически во всем диапазоне степеней конверсии алкина. Кроме того, более высокое сорбционное сродство алкина к Pd по сравнению с алкеном способствует быстрой десорбции алкена с поверхности Pd в момент его образования и подавлению побочной реакции (2) с его участием.⁸¹ На самом деле для Pd-содержащих катализаторов отмечена монотонно убывающая зависимость селективности по алкену от степени конверсии алкина.^{40, 54, 61} Тем не менее значительный вклад сорбционного фактора в скорость и селективность гидрирования алкинов подтверждается различием в поведении алкинов, алкадиенов и алкенов в условиях конкурирующего и раздельного гидрирования. Так, в смесях алкен + алкин + алкадиен алкины и алкадиены проявляют значительно более высокую реакционную способность по сравнению с алкенами,^{38, 40, 46} в то время как в условиях раздельного гидрирования быстрее реагируют алкены.⁸¹

Исследования последних лет показали, что селективность Pd-катализаторов по алкену не может быть интерпретирована без детального рассмотрения всего многообразия реакционных центров и их поведения в условиях гидрирования. В этой связи заслуживает внимания факт гидрирования этилена на Pd-содержащих катализаторах при высоких парциальных давлениях ацетилена,^{82, 83} что свидетельствует о существовании на каталитической поверхности небольшой группы реакционных центров, ответственных преимущественно за гидрирование этилена. В то же время эксперименты с меченым атомом углерода C^{14} продемонстрировали существование прямого маршрута превращения ацетилена в

этан.^{83, 84} На схеме 1 этот маршрут представлен обобщенной реакцией (3). Последовательность реакций (1) и (2) представляет собой гидрирование адсорбированного ацетилена в этилен, сопровождающееся десорбцией и реадсорбцией этилена с последующим его гидрированием в этан.^{50, 54} Наконец, обобщенная реакция (4) представляет собой олигомеризацию ацетилена, протекающую параллельно с образованием этилена и этана.⁸⁵

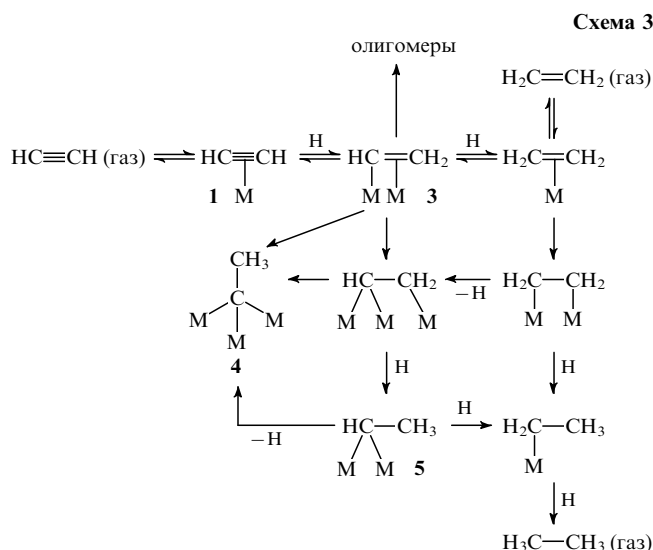
Результаты системных исследований эволюции каталитической поверхности с использованием современной инструментальной техники и кинетики гидрирования алкинов^{76, 84, 86-91} позволили постулировать образование целого ряда адсорбированных частиц, выступающих в роли интермедиатов (или свидетелей) в поверхностных реакциях гидрирования ацетилена. Детальный анализ работ по изучению изменения поверхности Pd-катализатора в процессе гидрирования ацетилена дан в обзоре⁴².



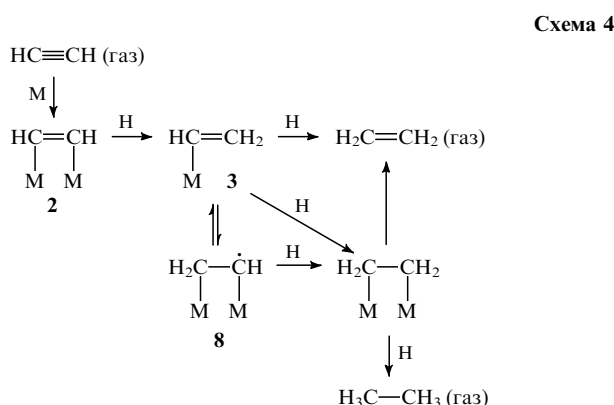
M — поверхность катализатора.

В частности, полагают, что первично адсорбированный на поверхности в виде π -комплекса ацетилен (1) превращается в ассоциативно хемосорбированный (ди- σ -адсорбированный) на поверхности катализатора ацетилен (2). После присоединения одного атома H хемосорбированный ацетилен (2) превращается в винильный (σ -адсорбированный) поверхностный интермедиат (3), который считается ключевой частицей в процессе парциального гидрирования ацетилена в этилен.⁵⁴ Связанный с поверхностью этилиден (5) квалифицируется как интермедиат гидрирования винильной частицы 3 в этан,⁵⁴ а диссоциативно адсорбированный ацетилен (6) и винилиден (7) участвуют соответственно в реакциях олигомеризации и циклотримеризации.^{4, 92}

Факт образования в условиях гидрирования ацетилена частиц 2, 4 и 6 был подтвержден с использованием техники FTIR-спектроскопии (Fourier Transform InfraRed), SFG (Sum Frequency Generation), а также с применением изотопной (D) метки.⁴ Методом УФ-фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARUPS) установлено образование винилацетилена и 1,3-бутадиена, которые предположительно получаются из винилиденовых поверхностных интермедиатов 7 или хемосорбированного ацетилена 2. В условиях высокого вакуума было зарегистрировано образование бензола как отклонение на маршруте олигомеризации (реакция (4)).⁹² С учетом приведенных данных Молнар с сотр.⁴ предложил многомаршрутную схему образования всех возможных продуктов, кроме аренов (схема 3).



Существует и альтернативная схема гидрирования ацетилена, в которой ключевая роль отводится двум поверхностным интермедиатам — уже известному винильному соединению **3** и свободнорадикальной частице **8** (схема 4).^{4,8}



Селективность реакции, согласно такой трактовке, определяется конкуренцией процессов образования этилена и этана из этих ключевых интермедиатов. Свободнорадикальная форма **8** ответственна также за реакцию полимеризации ацетилена.

Сравнивая схемы 3 и 4, можно заметить их общую особенность: и в том, и в другом случае побочные реакции протекают через интермедиаты большей мультиплетности, чем основная. Обе схемы используются при интерпретации влияния различных факторов (природы поверхностных форм водорода, характера изменения реакционных центров под действием сокатализаторов, промоторов и добавок, дисперсности каталитических частиц) на активность каталитических систем, их избирательное действие и стабильность. Рассмотрим более подробно действие этих факторов.

IV. Влияние различных факторов на скорость и селективность гидрирования ацетиленов

1. Влияние водорода и его поверхностных форм

Данные по каталитическому гидрированию ацетилена на Pd-содержащих катализаторах указывают на участие в этом процессе двух форм водорода — поверхностного (адсорб-

ционного) и объемного (абсорбционного).^{54, 93, 94} Первый обладает более высокой избирательностью в процессе гидрирования ацетиленов в алкены: от его содержания и доступности зависит селективность этой реакции. Увеличение доли адсорбционного водорода и уменьшение доли абсорбционного водорода в гидрировании алкинов может служить инструментом повышения селективности реакции по алкену.

Полученные в последние годы данные по селективному гидрированию ацетилена открывают интересные перспективы для решения проблемы управления селективностью этой реакции. Так, исследования изотерм адсорбции водорода на поверхности Pd-катализаторов, а также температурно-программируемого восстановления (TPR) ацетилена и температурно-программируемой десорбции (TPD) этилена продемонстрировали, что при использовании биметаллического катализатора Pd—Ag вместо чистого Pd удастся добиться значительного снижения концентрации объемного водорода и увеличения температуры десорбции.⁵⁴

Другим способом воздействия на селективность гидрирования алкенов может быть формирование на Pd-содержащих катализаторах субповерхностного углерода и поверхностной фазы Pd/C,⁴² образование которых на ранних стадиях реакции гидрирования было зафиксировано методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS)[‡] и трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM).³⁴ Показано, что эти фазы препятствуют транспорту растворенного в массе «неселективного» водорода к поверхности. Этот вывод подтвержден экспериментально ростом селективности реакции гидрирования 1-пентина в 1-пентен на Pd/θ-Al₂O₃ с увеличением содержания субповерхностного углерода.

Шайхутдинов с сотр.¹⁸ также указывает на участие в реакции гидрирования ацетилена двух форм водорода, находящихся в поверхностной («селективный» водород, участвующий в гидрировании ацетилена в этилен) и субповерхностной (водород, ответственный за исчерпывающее гидрирование ацетилена в этан) областях. Крайне интересными являются обнаруженные авторами увеличение доли «селективного» водорода в поверхностной области катализатора с ростом температуры и количественный переход в эту форму всего водорода при 300°C. Этот факт объясняет обычно наблюдаемый рост селективности реакции гидрирования ацетилена до этилена с ростом температуры.⁸

Однако в ряде случаев имеет место снижение селективности по алкену с ростом температуры (см., например, работы^{17, 46}), что указывает на зависимость соотношения между двумя формами водорода и эффективности спилловера абсорбционного водорода к поверхности от типа катализатора.

Другой подход к увеличению селективности реакции гидрирования ацетиленов предложен Селлерсом с сотр.,⁵⁰ который постулировал наличие двух реакционных маршрутов, различающихся находящимися на поверхности катализатора гидрирующими агентами — атомарным и молекулярным водородом. Используя метод квантово-химического моделирования, Селлерс попытался дать количественное обоснование изменению основных характеристик реакции

‡ D.Teschner, Zs.Révay, J.Borsodi, M.Hävecker, A.Knop-Gericke, R.Schlögl, D.Milroy, S.D.Jackson, D.Torres, P.Sautet. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 9274 (2008); D.Teschner, J.Borsodi, A.Wootsch, Zs.Révay, M.Hävecker, A.Knop-Gericke, S.D.Jackson, R.Schlögl. *Science*, **320**, 86 (2008).

каталитического гидрирования ацетилена: скорости реакции, селективности по этилену, вкладу олигомеризации, роли самоускоряющейся реакции исчерпывающего гидрирования и др. Предлагаемый им подход имеет формализованный характер. В нем игнорируется различие состояний реагентов и интермедиатов в различных фазах и не учитывается возможность протекания реакций по альтернативным механизмам. Тем не менее предложенное авторами объяснение ускорения реакции гидрирования ацетилена в этан поверхностной диссоциацией водорода представляется убедительным.

2. Влияние второго металла в биметаллических каталитических системах

Селективность гидрирования алкинов на палладии или других металлах VIII группы можно увеличить введением второго металла, также обладающего каталитической активностью. Влияние второго металла и других промоторов на эффективность реакции гидрирования связано с их влиянием на геометрические и/или электронные свойства активных центров катализатора.⁹⁵ Геометрический фактор предполагает изменение числа многоатомных активных центров (ансамблей) на поверхности катализатора при замещении атомов основного металла на атомы другого металла. Вытеснение части атомов основного металла с поверхности катализатора атомами другого металла приводит к снижению скорости реакции гидрирования и к увеличению ее селективности. На это указывают авторы работы⁷⁶, посвященной влиянию меди на селективность гидрирования ацетилена, катализируемого системой Pd–Cu. Кроме того, отмечается, что снижение числа многоатомных активных центров, состоящих из атомов основного металла, приводит к снижению вероятности протекания побочных реакций олигомеризации и исчерпывающего гидрирования за счет уменьшения числа мультиплетно сорбированных интермедиатов (см. схему 3). К такому выводу пришли Гучи и соавт.,⁹⁶ изучавшие гидрирование фенилацетилена на Pd–Cu-сплаве. Снижение активности катализатора авторы связывают с разбавлением поверхностных атомов Pd атомами меди, а рост селективности реакции — со снижением среднего размера активных центров.

Увеличение селективности парциального гидрирования алкинов и подавление олигомеризации наблюдались и при использовании таких биметаллических систем как Pd–Ag,^{38–40, 46, 47, 50–60} Pd–Au,^{46, 55, 60} Pd–Cr,^{40, 62} Pd–Sn,^{28, 53, 55} Pd–Zn (см.^{27, 53}) и др. О снижении доли мультиплетно адсорбированных частиц свидетельствуют также данные работы¹⁷, авторы которой отмечают, что при переходе от Pd/SiO₂ к Pd–Ag/SiO₂ доля молекул CO, адсорбированных в линейной форме, увеличивается по сравнению с долей CO, адсорбированных в мостиковой форме.

Известно, что добавление к палладию элементов IB группы обычно приводит к увеличению селективности реакции гидрирования ацетилена в этилен, но не всегда повышает активность катализатора. Наиболее детально изучена активность систем Pd–Ag на неорганических носителях.^{17, 18, 36, 50, 54, 97, 98} В частности, рентгенофазовый анализ (XRD) Pd–Ag-катализатора, нанесенного на Al₂O₃, свидетельствует о формировании на поверхности Al₂O₃ сплава Pd–Ag.⁵⁴ Об образовании сплава Pd–Ag на поверхности Pd–Ag/Na⁺-β-цеолита сообщается также в работе⁹⁷, где поверхность катализатора была изучена с помощью методов TEM, EXAFS и FTIR. Исследование спектров XANES Ag–Pd-катализаторов показало,⁵⁴ что при добавлении вто-

рого металла имеет место смещение электронной плотности от атомов Ag к Pd, благодаря чему адсорбция этилена и ацетилена на поверхности катализатора ухудшается, причем адсорбционная способность этилена снижается в большей степени, чем ацетилена. Рассмотренный эффект имеет энергетическую природу и отражает вклад электронного фактора в селективность гидрирования ацетилена и подавление олигомеризации.

Как отмечалось выше, введение в Pd-содержащий катализатор атомов серебра снижает количество абсорбционного водорода.⁵⁴ Водород, растворенный в объеме Pd–Ag-катализатора, удерживается более прочно, чем растворенный в объеме монометаллического Pd, поэтому он мало подвержен спилловеру.^{54, 99} Растворенный в системе Pd–Ag водород практически не достигает поверхности и не принимает участия в гидрировании. В этой ситуации в гидрировании будет участвовать только адсорбированный на поверхности катализатора «селективный» водород, что обуславливает высокую селективность гидрирования ацетилена до этилена.

Оба фактора — снижение коэффициентов адсорбции органических реагентов и участие в реакции гидрирования «селективного» адсорбционного водорода — имеют энергетическую природу. Действие этих факторов легко интерпретируется схемой 3. Так, предпочтительное образование этилена по сравнению с этаном в реакции гидрирования ацетилена является следствием более легкой десорбции поверхностного этилена по сравнению с десорбцией ацетилена, что приводит к увеличению доли поверхности, занятой ацетиленом.

Вклад реакции олигомеризации в суммарный процесс уменьшается из-за снижения концентрации π,σ-адсорбированного винила, находящегося в равновесии с π-адсорбированным этиленом (см. схему 3). Снижение концентрации последнего связано со снижением способности Pd-центров к образованию π-комплексов. Поскольку порядок реакции олигомеризации по винильному поверхностному интермедиату выше, чем порядок реакции гидрирования, снижение концентрации интермедиата приводит к уменьшению доли олигомеризации в суммарном процессе.

Как правило, введение второго металла приводит не только к увеличению селективности катализатора гидрирования, но и повышает его стабильность. Благодаря подавлению реакции олигомеризации уменьшается количество адсорбированных на активных центрах олигомеров, блокирующих каталитическое действие, что замедляет отравление катализатора. Кроме того, рассредоточение активных центров на поверхности катализатора за счет разбавления поверхностных атомов основного металла атомами второго компонента снижает вероятность агломерации этих центров и спекания катализатора.⁹⁵

3. Влияние промоторов

Подходы, основанные на действии электронного и геометрического факторов, могут быть использованы для интерпретации промотирующего влияния металлов, неметаллов и их соединений, не обладающих собственной активностью, на активные центры катализатора.

Промотирующий эффект щелочных и щелочноземельных металлов, выражающийся в увеличении селективности и в повышении стабильности Pd-содержащих катализаторов, а также в снижении их чувствительности к присутствию S-содержащих соединений,^{15, 20, 21, 51} объясняют переносом электрона от металла-промотора к Pd. Это приводит к

снижению адсорбции алкинов и алкенов,^{63, 100, 101} причем сорбция последних подавляется в большей степени, что способствует их замещению на поверхности ацетиленом.

Несмотря на неоднократно отмечаемое промотирующее действие анионов фтора,^{11, 32, 51, 70, 72} в литературе отсутствуют какие-либо объяснения их влияния на селективность гидрирования алкинов, подавление олигомеризации и повышение устойчивости к отравлению серосодержащими соединениями.

Очевидно, что в силу высокой электроотрицательности аниона фтора его координация с палладиевым центром должна привести к смещению электронов от палладия к фтору и повышению положительного заряда на атоме Pd. Как следствие, это приведет к увеличению сорбционного сродства алкинов и алкенов к каталитической поверхности и снижению селективности по алкену. Вместе с тем представляется, что анион фтора следует рассматривать не в качестве изолированной частицы, а как компонент ионной пары, в которой жесткая кислота (катионы H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) связана с жестким основанием (F^-) ионной связью.¹⁰² Такие ионные пары могут входить в ближайшее окружение палладиевых центров и в известной степени снижать количество и размер многоатомных активных центров, участвующих в мультиплетном связывании субстратов на поверхности катализатора, что приведет к подавлению реакций олигомеризации и образования алканов. Кроме того, катионные компоненты таких ионных пар будут связывать серосодержащие соединения, имеющие выраженный нуклеофильный характер, и блокировать их взаимодействие с палладиевыми центрами. Наиболее эффективными промоторами являются соли общей формулы XYF_n .¹¹

На рис. 1 и 2 представлены результаты гидрирования смеси 1.28% C_2H_2 + 95.22% C_2H_4 + 3.5% C_1 с использованием катализаторов $Pd-Ag/Al_2O_3$, непромотированных и промотированных соединениями KF , $KSbF_6$ и KPF_6 (данные получены фирмой «Phillips Petroleum»¹¹). Из представленных данных видно, что введение KF снижает селективность катализатора по этилену, что согласуется с электроноакцепторным действием аниона фтора на Pd-центры, в то время как при введении небольших количеств KPF_6 и $KSbF_6$ селективность реакции гидрирования ацетилена увеличивается на

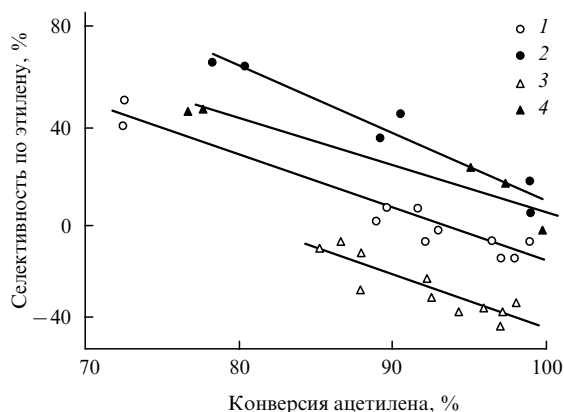


Рис. 1. Гидрирование ацетилена на непромотированном (прямая 1) и промотированных солями $KSbF_6$ (прямая 2), KF (прямая 3) и KPF_6 (прямая 4) катализаторах $Ag-Pd/Al_2O_3$ (по данным работы¹¹).

Условия реакции: проточная установка, состав смеси $H_2:C_2H_2 = 2:1$.

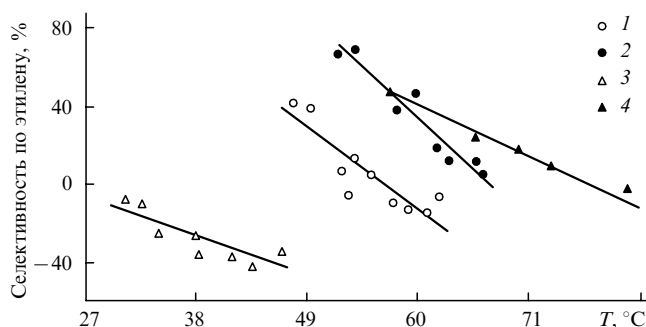


Рис. 2. Температурная зависимость селективности гидрирования ацетилена до этилена на непромотированном (прямая 1) и промотированных солями $KSbF_6$ (прямая 2), KF (прямая 3) и KPF_6 (прямая 4) катализаторах $Ag-Pd/Al_2O_3$ (по данным работы¹¹).

Условия реакции: проточная установка, состав смеси $H_2:C_2H_2 = 2:1$.

15–20%. Действие солей $KSbF_6$ и KPF_6 основано на координации комплексных анионов SbF_6^- и PF_6^- Pd-центрами. Соли KPF_6 и $KSbF_6$ представляют собой пары жесткая кислота – мягкое основание, а Pd-центр следует рассматривать как мягкую кислоту,¹⁰² поэтому анионы SbF_6^- и PF_6^- легко покидают своего партнера (K^+) и координируются с Pd-центром. Вновь образовавшиеся связи $Pd-SbF_6^-$ и $Pd-PF_6^-$ являются достаточно прочными, поэтому адсорбированные на поверхности катализатора молекулы этилена легко вытесняются с реакционных центров указанными анионами. Это приводит к подавлению реакции исчерпывающего гидрирования. Аналогичное влияние, по-видимому, оказывают и другие комплексные соли, такие как KBF_4 , $KAlF_4$, K_3InF_6 , K_3GeF_6 , $KTeF_6$ и $KAsF_6$.

Некоторые элементы, являющиеся в чистом виде полупроводниками и не обладающие собственной каталитической активностью, при сплавлении с палладием также оказывают воздействие на его каталитические свойства. Так, сплавы $Pd-Si$ и $Pd-Ge$ проявляют высокую селективность при парциальном гидрировании фенилацетилена, 1-октина¹⁰³ и 1-гексина.¹⁰⁴ Авторы объясняют высокую селективность реакции по алкену действием геометрического фактора: разбавление поверхностных атомов палладия кремнием или SiO_2 приводит к снижению вероятности образования мультиплетно сорбированных этилидиновых и этилиденных поверхностных интермедиатов, что снижает вероятность протекания побочных реакций.⁶⁵

Сплав палладия с бором характеризуется заметным хемо- и стереоселективным действием. При изучении модельной системы $Pd-B$ (см.⁹⁵) было найдено, что частицы бора, блокируя Pd-центры, снижают общее число активных центров, главным образом тех из них, которые участвуют в мультиплетном связывании органических молекул, что приводит к снижению удельного веса побочных реакций.

Выше отмечалось, что при гидрировании ацетиленов на Pd-катализаторах, в том числе на бинарных, наблюдается образование субповерхностного углерода и поверхностной фазы Pd/C , препятствующих транспорту растворенного в массе «неселективного» водорода к поверхности,^{42, 77} но образование сплавов в случае бинарных катализаторов приводит еще и к снижению концентрации (растворимости) «неселективного» абсорбционного водорода.^{93, 94} Эти факторы, а также эффект снижения количества активных центров

дают общую картину влияния промоторов на активность и селективность нанесенных палладиевых катализаторов.

Влияние добавок редкоземельных элементов на активность Pd-катализаторов, изученное на примере гидрирования 1-бутина, авторы работы¹⁰⁵ объясняют образованием интерметаллических соединений Pd_3Ln ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Авторы обнаружили, что стабильность Pd_3Ln -фаз зависит от природы РЗЭ. Так, фазы LaPd_3 и особенно CePd_3 распадаются при обработке H_2 , а $\text{Pr}(\text{Nd}, \text{Sm})\text{Pd}_3$ не распадаются. Высокая активность и низкая селективность гидрирования 1-бутина на палладий-цериевом катализаторе трактуется авторами как результат частичного распада интерметаллидов CePd_3 с образованием активных Pd-центров. Нераспавшиеся частицы CePd_3 , окружающие Pd-центры, действуют как акцепторы электронов, что приводит к дефициту электронов на атомах Pd. Сорбционное сродство алкенов к электронодефицитным атомам Pd увеличивается, что способствует вовлечению последних в реакцию вторичного гидрирования.

Интерметаллические соединения палладия с Sm, Pr и Nd достаточно стабильны и характеризуются низкой активностью в реакциях гидрирования и высокой селективностью по алкену. Такое поведение Pd–Pr-, Pd–Nd- и Pd–Sm-биметаллических катализаторов авторы объясняют переносом электрона от редкоземельного металла к палладию. Избыток электронов на атомах Pd способствует быстрой десорбции алкена с поверхности катализатора. Соединение LaPd_3 по активности и селективности занимает промежуточное положение между двумя рассмотренными типами интерметаллических соединений палладия. Этот интерметаллид в условиях реакции количественно распадается, и его можно рассматривать как гетерогенно-каталитическую систему $\text{Pd}_3\text{—La}_2\text{O}_3$; поведение такого катализатора близко к поведению палладия, нанесенного на пемзу.¹⁰³

Промотирование палладийсодержащих катализаторов гидрирования ацетилена — Pd/SiO_2 и Pd/TiO_2 — оксидами переходных металлов способствует заметному увеличению селективности реакции по этилену и увеличению конверсии ацетилена.^{19, 38, 40} Показано, что высокая стабильность промотированных оксидами переходных металлов катализаторов обусловлена двумя факторами: подавлением спекания катализатора и снижением степени коксообразования на его поверхности. Канг с сотр.,¹⁹ используя технику рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), установил, что оксиды Ce, Nb и Ti в ходе восстановления Pd-катализаторов при 500°C рассредоточиваются по поверхности палладия, модифицируя ее. Входя в ближайшее окружение палладиевых центров, оксиды препятствуют агломерации Pd-частиц, подавляют побочные реакции, протекающие с участием мультиплетно адсорбированных интермедиатов, и облегчают десорбцию этилена с поверхности катализатора. Ряд дополнительных фактов подтверждает это. В частности, степень покрытия поверхности палладия, нанесенного на SiO_2 , оксидами Ce, Nb и Ti согласуется с рядом их воздействия на селективность $\text{Pd}/\text{SiO}_2 < \text{Pd—Ce}/\text{SiO}_2 < \text{Pd—Nb}/\text{SiO}_2 < \text{Pd—Ti}/\text{SiO}_2$. Отмечается также, что активность промотированного катализатора Pd—Ti/ SiO_2 после очередного цикла регенерации снижается в значительно меньшей степени, чем непротированного.⁴⁰ Эти данные согласуются с меньшей потерей дисперсности промотированного катализатора в ходе реакции гидрирования по сравнению с непротированным катализатором: по данным рентгеновской дифракции, средний размер частиц Pd в случае Pd/ SiO_2 в процессе гидрирования увеличивался в 3 раза

(с 45 до 120 Å), в то время как для Pd—Ti/ SiO_2 изменение составило лишь 27% (с 48 до 61 Å).³⁸

Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров непротированного и промотированных оксидами металлов катализаторов Pd/ SiO_2 продемонстрировал смещение пика палладия в промотированном Pd/ SiO_2 в сторону низких энергий. Это смещение интерпретировано авторами как результат переноса электронов от оксидов металлов к палладиевым центрам после парциального восстановления катализаторов при 500°C. Оксиды переходных металлов выступают по отношению к палладиевым центрам как доноры электронов. Повышение электронной плотности на атомах Pd, естественно, приводит к большему снижению его адсорбционной способности к этилену по сравнению с ацетиленом¹⁹ и увеличению селективности гидрирования. Сдвиг пика этилена при температурно-программируемой десорбции в область низких температур¹⁹ является прямым подтверждением такой трактовки.

Недавно было показано, что ключевую роль в электронном эффекте TiO_2 играют ионы Ti^{3+} (см.³⁹). Результаты TPD-исследований свидетельствуют о снижении числа активных центров многоцентровой адсорбции на поверхности палладия под действием оксидов-промоторов.¹⁹ Это является следствием блокирования части поверхностных атомов палладия атомами металла-промотора, что согласуется с приведенными выше данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и результатами измерений хемосорбции CO методом FTIR,^{19, 38} продемонстрировавшими снижение количества мультиплетно сорбированного CO под действием оксидов-промоторов. Аналогичная ситуация имеет место при сорбции этилена. Идентифицированный авторами работы⁴⁰ при температурно-программируемой десорбции этилена высокотемпературный пик (125°C), который относится к ди-σ-связанному этилену, ответственному за образование этана, в случае Pd—Ti/ SiO_2 был значительно менее интенсивным, чем в случае непротированного Pd/ SiO_2 . Таким образом, снижение сорбционной способности этилена при добавлении оксидов переходных металлов, являющееся следствием влияния электронного фактора, дополняется геометрическим фактором, связанным с подавлением образования мультиплетно сорбированного ди-σ-связанного этилена.

Подавление олигомеризации при введении оксидных промоторов подтверждено данными термогравиметрического анализа,³⁸ продемонстрировавшими снижение выхода так называемого «зеленого масла» и средней молекулярной массы олигомеров при переходе от Pd/ SiO_2 к Pd—Ti/ SiO_2 . Эти данные хорошо согласуются со снижением скорости дезактивации промотированного оксидом титана катализатора Pd/ SiO_2 и объясняются уменьшением доли Pd-центров, участвующих в мультикоординации, при добавлении в каталитическую систему Pd/ SiO_2 оксида титана.³⁸

Систематизируя данные по влиянию различных групп промоторов (металлов IV группы, оксидов переходных металлов, неметаллов) на селективность и стабильность Pd-катализаторов, нанесенных на SiO_2 , в реакции гидрирования ацетилена, Мун с сотр.³⁸ выбрал из каждой группы промоторов наиболее эффективного представителя, а именно, Ag, TiO_2 и Si, и показал, что промотированные этими элементами катализаторы по рассматриваемым показателям располагаются в следующий ряд: Pd—Ag/ $\text{SiO}_2 > \text{Pd—Ti}/\text{SiO}_2 > \text{Pd—Si}/\text{SiO}_2$. Уместно отметить, что влияние Ag связано, главным образом, с энергетическим фактором,³⁶ Si — с геометрическим,¹⁰⁶ а TiO_2 — с обоими факторами.⁴⁰ Таким образом, катализатор

Pd — Ag/SiO₂ по таким показателям, как время жизни и селективность, является наилучшим, хотя по активности он уступает TiO₂- и Si-промотированным катализаторам.

На данный момент модифицированные серебром Pd-содержащие катализаторы являются наиболее перспективными в реакциях гидрирования. Кроме того, имеются дополнительные ресурсы их усовершенствования посредством промотирования щелочными и щелочноземельными металлами, комплексными солями щелочных металлов XYF_n (см.^{11, 21, 27, 32, 51}) и редкоземельными элементами,¹² а также за счет оптимизации текстуры и распределения активных компонентов и модификаторов по ядру катализатора,^{15, 22, 25–28, 52, 53} улучшения показателей процесса при его проведении в присутствии CO,^{11, 24, 27, 78} и путем предварительной обработки катализаторов кислородсодержащими соединениями (CO, CO₂, NO и N₂O).^{107, 108}

4. Эффект добавок

Добавление в реакционную среду азотистых оснований (хинолина, пиридина, пиперидина, алифатических аминов и др.) приводит к блокированию кислотных центров на поверхности носителя и подавлению олигомеризации, происходящей на этих центрах. Более универсальной является точка зрения, которая учитывает нуклеофильное взаимодействие азотсодержащих добавок не только с носителем, но и с активными Pd-центрами, имеющими вакантные d-орбитали. Такое взаимодействие в большей степени ослабляет сродство палладия к алкену, чем к алкину,^{38, 109, 110} что способствует десорбции алкена с реакционных центров и подавлению побочной реакции его гидрирования до насыщенного углеводорода. Дополнительным аргументом в пользу высказанной трактовки промотирующего действия органических оснований является высокая селективность Pd-катализаторов, нанесенных на полиамиды, в гидрировании высоконасыщенных соединений.¹¹¹ В этом случае каждый амидный фрагмент полимерного носителя выполняет функцию нуклеофила, который, координируясь с ближайшими Pd-центрами, повышает их электронную плотность и облегчает десорбцию с них алкенов.

Азотистые основания, сорбируясь на активных центрах металлов (Pd, Cu и др.),^{14, 38} блокируют реадсорбцию алкена на поверхность катализатора, в то время как молекулы алкина легко замещают амины на Pd-центре, поскольку Pd как мягкая кислота слабо взаимодействует с жестким основанием — амином.^{38, 102} Это, в конечном счете, приводит к увеличению селективности по алкену. Аналогично ведут себя спирты³⁸ и различные серосодержащие соединения (сероводород, органические сульфиды, тиоспирты, полисульфиды, тиофен и др.). Нуклеофильная активность серосодержащих соединений определяется, в первую очередь, высокой поляризуемостью атома серы.¹¹²

Серосодержащие молекулы большого размера блокируют активные центры катализаторов, мультиплетно связывая молекулы алкинов. Основной эффект от введения этих добавок — подавление коксообразования.^{8, 77} Иногда в состав катализаторов гидрирования (Ni, Cu, Pd) специально вводят серосодержащие модификаторы, которые, незначительно уменьшая активность катализаторов, существенно увеличивают селективность и подавляют коксообразование.^{8, 31, 66, 77, 78} Поскольку в ходе процесса гидрирования происходит потеря части серы за счет гидрогенолиза, для компенсации этой потери в реакционный поток вводят сероводород.⁸

Наиболее изученной добавкой, влияющей на селективность гидрирования ацетиленов, является CO.^{11, 24, 27, 32, 60} Обладая повышенным сорбционным сродством к поверхности катализатора, CO ведет себя как обратимый яд. За счет более высокого сорбционного сродства по сравнению с этиленом он фактически «вытесняет» его с поверхности катализатора в момент образования и подавляет вторичную реакцию его гидрирования. Эта точка зрения была подтверждена специальными экспериментами по дейтерированию ацетилена в присутствии CO.¹¹³

В большинстве случаев селективный эффект CO в реакции гидрирования ацетилена объясняют конкурирующей адсорбцией H₂, этилена и CO. Принципиальным моментом в такой трактовке является снижение под действием CO поверхностной концентрации водорода и этилена.^{114, 115} В области конверсий ацетилена до 90% его содержание в реакционном потоке этилена достаточно высокое, и он занимает большую часть поверхности. По мере приближения конверсии к 100% место ацетилена на поверхности занимает CO, препятствующий сорбции водорода и реадсорбции этилена и предотвращающий таким образом вторичную реакцию гидрирования с участием сорбированных молекул водорода и алкена.

Данные по влиянию CO на олигомеризацию противоречивы. В большинстве случаев (Ni-, Pt-, Pd — Cu- и Pd — Ag-катализаторы) наблюдается снижение выхода олигомеров с ростом давления CO,^{16, 24, 27, 76} однако в некоторых случаях отмечается нечувствительность образования олигомеров к давлению CO (см.⁴) и даже возрастание степени карбонизации поверхности катализатора по мере роста P_{CO}.¹¹⁶ Это противоречие легко разрешимо. Поскольку реакция образования олигомеров имеет как минимум второй порядок по винильному интермедиату (см. схему 3), а гидрирование последнего — первый, то следует ожидать снижения концентрации этого интермедиата при увеличении давления CO и, соответственно, снижения скорости реакции олигомеризации. Однако увеличение P_{CO} ведет также к снижению концентрации поверхностного водорода, который участвует в гидрировании, т.е. к снижению скорости гидрирования. Таким образом, происходит выравнивание скоростей конкурирующих реакций олигомеризации и гидрирования.

Следует иметь в виду, что сорбция водорода менее чувствительна к давлению CO, поскольку малый размер атома водорода позволяет ему сорбироваться на практически занятой поверхности,¹¹⁷ в то время как подавление олигомеризации за счет блокирования оксидом углерода мультиплетных центров катализатора наиболее ярко проявляется при высоких парциальных давлениях CO.

V. Проблема организации кинетически контролируемого режима процесса гидрирования и пути ее решения

Анализ имеющихся данных по селективному гидрированию высоконасыщенных соединений в углеводородных потоках показывает, что высокая селективность и стабильная работа катализатора в значительной степени определяются четким контролем температурного режима процесса.²⁶ Этого можно добиться, проводя реакцию в кинетически контролируемом режиме, когда быстрый массоперенос обеспечивает снятие температурных возмущений, возникающих из-за высокой экзотермичности процесса гидрирования.⁶² Уникальность проблемы состоит в том, что скорость основной реакции образования олефина должна быть на 2–3

порядка выше скоростей побочных реакций исчерпывающего гидрирования и олигомеризации.

Переход процесса в неконтролируемую диффузионную область скажется в первую очередь на скорости основной реакции. В этом случае соотношение между скоростями основной (контролируемой диффузией) и побочных (контролируемых скоростью химического превращения) реакций уменьшится, что приведет к снижению селективности реакции гидрирования по алкену. Реакционные центры, на которых протекает основная реакция, в условиях диффузионно-контролируемого процесса будут подвержены местным перегревам. Эти перегревы распространятся и на центры, ответственные за побочные реакции, что приведет к лавинообразному ускорению последних. Помимо прямого проигрыша в селективности развитие этих процессов приведет к карбонизации каталитической поверхности и, в конечном счете, к дезактивации катализатора.^{28, 29, 34, 35}

Возможность диффузионного контроля зависит в значительной степени от текстуры катализатора.^{22, 95} Наличие микропор в зернах катализатора способствует возникновению медленной кнудсеновской диффузии и переходу реакции во внутридиффузионную область пор. Это приводит к коксообразованию в микропорах и дезактивации значительной части поверхности катализатора,²⁹ поэтому зерна катализатора должны содержать преимущественно макро- и мезопоры, в которых транспорт реагентов и продуктов посредством кнудсеновской диффузии исключен. Синтез таких катализаторов описан в ряде патентов (см, например, патенты^{20, 26, 28, 29}).

Еще одним требованием, предъявляемым к катализаторам гидрирования, является оптимальное распределение активного компонента по поверхности зерна катализатора, что должно обеспечивать его максимальную активность при гарантированном подавлении побочных реакций. В настоящее время разработаны методы получения корочковых Pd-катализаторов (skin-catalyst), в которых Pd — основной активный компонент — сконцентрирован во внешней оболочке зерна, чему способствует наличие широких транспортных пор и мезопор в таких катализаторах.^{15, 16, 27, 52, 64} Второй компонент, выполняющий функцию промотора (как правило, Ag), может быть равномерно распределен по всему объему зерна. Очевидно, что в таких катализаторах отношение Ag: Pd, ответственное за селективное действие катализатора, будет возрастать по мере удаления от поверхности зерна вглубь пор. Учитывая снижение активности катализатора с увеличением этого отношения, можно ожидать, что скорость химической реакции будет «подстраиваться» к снижающейся скорости диффузии таким образом, что кинетический контроль будет сохраняться и в области узких пор.

Следующее важное решение, нацеленное на сохранение кинетического контроля реакции на всей поверхности катализатора, связано с расширением диапазона между нижним пределом температуры, которому соответствует практически количественное связывание высоконасыщенных примесей при максимально высокой селективности, и верхним пределом, при котором утрачивается кинетический контроль и начинается лавинообразное развитие побочных реакций олигомеризации и исчерпывающего гидрирования.¹⁶ Очевидно, что чем больше различие между этими температурами, тем меньше вероятность выхода температуры процесса за верхний предел в результате местных перегревов и тем вероятнее осуществление кинетического контроля реакции. Известно, что верхний предел температуры можно существенно увеличить путем промотирования катализатора

серебром и другими металлами IV группы, редкоземельными элементами,^{12, 16} а также путем изменения условий приготовления катализатора (например, путем обработки катализатора Pd — Ag/Al₂O₃ эффективными восстановительными агентами типа боргидридов щелочных металлов, гидразина, формальдегида, муравьиной кислоты, аскорбиновой кислоты, алюминиевой пудры в нейтральной или щелочной среде⁷⁰).

Важным фактором контроля температурного режима является фазовое состояние реакционных систем. В тех случаях, когда это возможно и экономически целесообразно, желательно осуществлять жидкофазное гидрирование, поскольку теплофизические свойства жидкостей⁸ позволяют организовать более эффективный отвод тепла реакции. Такой подход используется при гидрировании высокомолекулярных углеводородных фракций (> C₄), смесей легких фракций (C₂, C₃) с тяжелыми (газойль, нефтя) или при гидрировании в среде инертных растворителей,^{13, 14, 17, 23, 27, 60, 66} когда не требуется высоких давлений для поддержания большей части реакционной массы в жидком состоянии.

В случае газофазных процессов, протекающих, как правило, в адиабатическом режиме, во избежание возникновения больших температурных градиентов и выхода в неконтролируемую диффузионную область гидрирование осуществляют в многоступенчатых реакторах с посекционной подачей охлажденных реагентов (обычно водорода) между ступенями.^{14, 22, 24} Это позволяет рассредоточить суммарное тепло процесса по большему реакционному объему и снять часть тепла подачей свежих порций холодного реагента. Подобный прием используется и в жидкофазных процессах, только в этом случае применяют каскад реакторов.^{23, 60, 66} Чтобы создать мягкий тепловой режим процесса гидрирования, в качестве гидрирующего агента иногда используют водород, разбавленный инертными газами (N₂, N₂ + CO).^{60, 66} Такой прием оправдан, когда объектом гидрирования являются высококипящие алкины типа фенилацетилена, легко отделяемые от абгазов.

Использование катализаторов со значительным количеством макро- и мезопор неизбежно приводит к уменьшению их удельной поверхности, а следовательно, и производительности единичного реакционного объема. При этом весомый вклад в производительность будет вносить внешняя поверхность катализатора. В этой связи для обеспечения необходимой мощности установки потребуется достаточно большой объем катализатора и турбулентный режим движения реакционного потока. Эти требования обуславливают форму гранул катализатора, обеспечивающую, с одной стороны, относительно небольшое гидравлическое сопротивление, а с другой, — турбулентный режим движения реакционного потока. Традиционно используемые формы катализатора — сферы, таблетки и цилиндры — не всегда удовлетворяют этим требованиям.^{25, 28, 51} Частицы катализатора в форме червяков, шестеренок, лент являются более подходящими.¹² В последнее время все чаще используют катализаторы с сотовой структурой, а также катализаторы в форме волокон и мембран.^{28, 118 — 120}

Выбор носителя имеет принципиальное значение для обеспечения высокой производительности, селективности,

§ Из-за высокой теплоемкости жидкостей зависимость подъема температуры от тепловыделения имеет более пологий характер, что делает достижение верхнего предела температур менее вероятным.^{14, 60}

механической прочности и долговечности катализатора.¹²¹ Среди известных носителей наиболее подходящими оказались различные модификации оксида алюминия и диоксида кремния. Следует отметить, что при использовании оксидов алюминия возникает ряд проблем. Во-первых, присутствие на поверхности Al_2O_3 кислотных центров способствует образованию олигомеров, а следовательно, карбонизации поверхности катализатора.²⁹ Во-вторых, оксид алюминия непригоден при гидрировании сырья, содержащего влагу, поскольку он подвержен разрушению под действием водяного пара.⁶⁴ В-третьих, оксид алюминия хрупок и имеет относительно высокую плотность, что обуславливает быстрый износ реакторов со стационарным или движущимся слоем катализатора.⁶⁹ Эти проблемы можно решить, получая на основе оксидов алюминия алуминаты цинка, кальция, магния или лития, которые являются достаточно прочными, устойчивыми к действию влаги и характеризуются низким содержанием кислотных центров.^{32, 52, 69} Этих недостатков лишены низкокислотные формы диоксида кремния. Диоксид кремния обладает химической инертностью (он пассивен по отношению к олигомеризации), превосходной механической прочностью и низкой плотностью и успешно используется в реакции гидрирования ацетиленов и алкадиенов (см., например, работы^{17, 19–21, 26, 27}). Имеются многочисленные примеры носителей, представляющих собой композиции родственных по природе веществ (оксиды, алуминаты, титанаты и др.).^{22, 27, 64, 66, 69, 70}

VI. Критерии выбора параметров процессов гидрирования

Параметры каталитического процесса гидрирования (температура, давление, время контакта и объемная скорость реакционного потока, соотношение реагентов и др.) должны быть оптимальными и учитывать вклад различных факторов в стоимостные показатели процесса, изменяющиеся в результате изменения этих параметров.

Температура. Известно, что повышение температуры способствует достижению полной конверсии примесей в углеводородных потоках. Однако увеличение температуры приводит также к развитию побочных реакций исчерпывающего гидрирования и олигомеризации и увеличивает опасность перехода реакции в диффузионную область с неконтролируемым температурным режимом, при котором удельный вес побочных реакций будет лавинообразно нарастать. Таким образом, выбор оптимальной температуры гидрирования, отвечающей полному превращению высоконасыщенных примесей в углеводородном потоке и минимальному выходу побочных продуктов в условиях контролируемого температурного режима, является одной из наиболее важных задач. В зависимости от выбора каталитической системы и других факторов оптимальная температура гидрирования ацетиленов и диенов может колебаться от 40 до 200°C.

Давление. Повышение давления способствует ускорению газофазного и жидкофазного гидрирования и поддержанию реакционной массы в конденсированном состоянии в случае жидкофазных процессов. Если обработанный водородом газообразный реакционный поток подлежит дальнейшей переработке под давлением, то на стадии гидрирования давление может быть увеличено с целью ускорения реакции и уменьшения объема реактора. Верхний предел давления определяется возрастанием расходов на компримирование. Однако рост давления способствует также олигомеризации. Выбор оптимального значения давления зависит от фазового

состояния системы, типа катализатора и ряда других условий. На практике используют давления от 0.1 до 15 МПа.

Время контакта и объемная скорость реакционного потока. В связи с определяющей ролью сорбционного фактора в селективном гидрировании ацетиленов и диенов (побочная реакция гидрирования образовавшегося алкена начинается сразу после израсходования высоконасыщенного субстрата) выбор времени контакта имеет важное значение. Обычно выбирается минимальное время, при котором достигается практически полное связывание высоконасыщенного субстрата. Время контакта в процессе гидрирования высоконасыщенных субстратов зависит от типа катализатора и некоторых других параметров и составляет от 0.1 с до нескольких десятков секунд.

Объемная скорость реакционного потока связана со значением фиктивного времени контакта соотношением

$$\tau = \frac{V_c}{W},$$

где τ — время контакта, V_c — объем каталитического слоя, W — объемная скорость реакционного потока. Поскольку время контакта является регламентируемой величиной, необходимо выдерживать четкую пропорцию между объемом катализатора и объемной скоростью потока.

Для организации эффективного гидродинамического режима с целью снятия внешнел диффузионных торможений требуются высокие линейные скорости реакционного потока n , связанные с объемной скоростью соотношением

$$\frac{\pi D_v^2}{4} n = W,$$

где D_v — диаметр реакционного пространства. Из этого соотношения следует, что при заданном значении W высокая линейная скорость потока может обеспечиваться малым сечением реакционного объема $\pi D_v^2/4$, которому соответствует малое значение диаметра реакционного пространства. Так как объем катализатора постоянен, то для снижения сечения реакционного пространства необходимо увеличить длину (l) каталитического слоя.

$$V_c = \frac{\pi D_v^2}{4} l.$$

Это неизбежно приведет к увеличению гидравлического сопротивления реактора и росту энергозатрат на компримирование.

Таким образом, выбор оптимального значения скорости реакционного потока основан на компромиссе между взаимоисключающими требованиями интенсификации гидродинамического режима и экономии затрат на компримирование. Обычно работают при объемных скоростях реакционного потока от 100 до 50 000 ч⁻¹. В случае, когда перемешивание реакционной массы осуществляется механическими устройствами, объемная скорость потока может быть значительно меньше — от 0.1 до 60 ч⁻¹.

Молярное соотношение водород : алкин. Увеличение соотношения водород : алкин благоприятствует количественному связыванию высоконасыщенных примесей в углеводородных потоках, поэтому необходимо использовать большее количество водорода по сравнению со стехиометрическим. Избыток водорода способствует также подавлению образования олигомеров и карбонизации катализатора. В то же

время количество водорода не должно быть чрезмерным во избежание протекания побочной реакции исчерпывающего гидрирования. Кроме того, использование большого избытка водорода приводит к увеличению затрат на выделение целевых продуктов. Таким образом, в каждом конкретном процессе необходимо подбирать такое соотношение водород : алкин, которое бы обеспечивало полное превращение субстратов при отсутствии нежелательных реакций исчерпывающего гидрирования и не удорожало процесс выделения алкенов из реакционного потока.[¶] На практике оптимальные значения отношения водород : алкин колеблются от 1 : 1 до 20 : 1.

VII. Влияние степени дисперсности нанесенного металла на его активность и селективность в процессе гидрирования ацетиленов и диенов в углеводородных потоках

Скорость гетерогенной каталитической реакции определяется суммой скоростей микрореакций на единичных активных центрах катализатора. Число таких центров, отнесенное к общему числу атомов металла, представляет степень дисперсности катализатора.⁹⁵ С увеличением размера частиц катализатора дисперсность уменьшается, так как уменьшается отношение числа поверхностных атомов металла к общему числу атомов.

Степень дисперсности катализатора может оказывать влияние как на его специфическую активность (частота оборотов), так и на его селективность. В случае массивных металлов, а также частиц металлов микронного и субмикронного размеров это влияние пренебрежимо мало. Кардинальные изменения происходят при переходе к частицам нанометрового размера. В этом случае изменение степени дисперсности катализатора сказывается как на геометрии активного центра (геометрический фактор), так и на его энергетическом состоянии (электронный фактор). Таким образом, мы сталкиваемся с проявлениями размерного эффекта. В силу важности последнего для гетерогенного катализа в целом и для каталитического гидрирования в частности рассмотрим размерный эффект в катализе более подробно.

Ниже приведена¹²¹ общепринятая на настоящий момент классификация каталитически активных частиц по Будару.

Массивный металл ($\gg 10^4 \text{ \AA}$) $\longrightarrow$
 $\longrightarrow$ ультрадисперсный металл ($\sim 10^3 \text{ \AA}$) $\longrightarrow$
 $\longrightarrow$ наночастица металла ($\sim 10^2 \text{ \AA}$) $\longrightarrow$
 $\longrightarrow$ молекулярный кластер ($10 \text{ \AA}$) $\longrightarrow$ атом.

Промежуточное положение, которое занимают наночастицы (НЧ) при переходе от массивного металла к отдельному атому, предопределяет особенности физико-химических свойств НЧ. Электронные,^{122, 123} структурные,^{124, 125} магнитные,^{126, 127} оптические^{128, 129} и адсорбционные¹³⁰ свойства наночастиц металлов существенно отличаются от соответствующих свойств массивных металлов.

В качестве яркого примера влияния размера частиц металла на их адсорбционные свойства можно привести

данные работы¹³⁰, авторы которой исследовали адсорбцию алканов и алкенов различного строения на поверхности оксида алюминия и на частицах золота и никеля, нанесенных на оксид алюминия. Оказалось, что иммобилизация наночастиц золота на поверхности Al_2O_3 приводит к росту теплот адсорбции высших алканов и алкенов. Так, прирост теплоты адсорбции (ΔQ) *n*-алканов ($\text{C}_6 - \text{C}_8$) на носителе, содержащем на поверхности частицы золота средним диаметром 3 нм, по сравнению с чистым носителем составляет $23 - 24 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для октена-1 значение ΔQ еще больше — $36 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. С ростом среднего размера частиц золота величина ΔQ снижается, а теплоты адсорбции алканов и алкенов на образцах с ультрадисперсными частицами металла (частицы никеля и золота диаметром 30–50 нм) практически совпадают с теплотами адсорбции на чистом оксиде алюминия. Различие теплот адсорбции алканов и алкенов на наночастицах золота разного размера связано, вероятно, с сильным взаимодействием этих углеводородов с координационно ненасыщенными электронодефицитными металлическими центрами, расположенными на вершинах и ребрах наноразмерных кристаллитов. Доля таких центров на поверхности нанокластера тем больше, чем меньше его размер. К сожалению, в цитированной работе не были измерены теплоты адсорбции ацетилена и его гомологов, однако нет сомнений, что для них эффект будет еще сильнее.

Авторы работы¹³¹ изучили адсорбцию молекул C_2 и C_3 с $\text{C}\equiv\text{C}$ - и $\text{C}=\text{C}$ -связями на наночастицах золота. Используя метод DFT, они рассчитали энергии связывания этих молекул с атомами золота (на примере различных модельных наночастиц золота — поверхность кристаллита $\text{Au}(111)$, Au (нанопроволока), Au_{19} -кластер) и для сравнения с атомами палладия ($\text{Pd}(111)$). На основе полученных данных авторы сделали вывод, что с наночастицами золота связываются только алкины, в то время как с палладием связываются как алкины, так и алкены. Ими же было изучено гидрирование смеси пропин + пропен на катализаторе Au/CeO_2 со средним размером частиц Au 4 нм (разброс 1–11 нм) и показано, что нанесенные на подложку частицы золота проявляют исключительную селективность в реакции гидрирования $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи в смеси алкин + алкен.

Первые попытки установления связи активности катализатора с размером его частиц были предприняты еще Кобозевым¹³² почти 70 лет назад и продолжены Боресковым¹³³ и Бударом^{134, 135} в 60–70-х годах XX столетия. Результатом этих работ стало деление каталитических реакций на два класса: структурно-чувствительные (активность катализатора зависит от размера его частиц) и структурно-нечувствительные (активность не зависит от размера частиц). В ходе дальнейших исследований реакций, проводимых в присутствии традиционных катализаторов — наночастиц металлов (Pd , Pt , Rh , Ru , Ni), — был сделан вывод о том, что реакции гидрогенолиза, скелетной изомеризации и окисления, как правило, являются структурно-чувствительными, а реакции гидрирования олефинов или ненасыщенных альдегидов — структурно-нечувствительными.^{8, 136–140} (Как будет показано ниже, вывод о структурной нечувствительности гидрирования олефинов и, особенно, ацетиленов является не вполне обоснованным.)

Выше уже отмечалось, что размерный эффект связан с электронными свойствами (электронный эффект) и/или геометрией активных центров катализатора — поверхностных атомов металлов с различными координационными числами (геометрический, или ансамбль-эффект).¹¹⁸ Рас-

[¶] О существенном влиянии соотношения $\text{H}_2 : \text{C}_3\text{H}_4$ на селективность гидрирования пропина сообщается, в частности, в работе¹²¹.

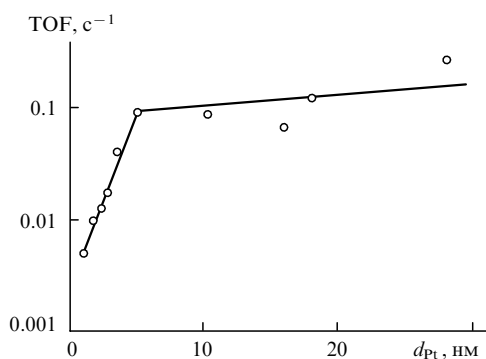


Рис. 3. Зависимость частоты оборотов (TOF) катализатора Pt/SiO₂ от размера частиц платины (d_{Pt}) в гидрировании 3,7-диметил-2,6-октадиенала (по данным работы ¹⁴⁰). Условия реакции: $T = 373\text{ K}$, $P_{H_2} = 20\text{ атм}$, концентрация 3,7-диметил-2,6-октадиенала — $1\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, растворитель — гексан.

смотрим с точки зрения этих эффектов изменение активности металлов VIII группы в гидрировании углеводородов.

Для начала рассмотрим экспериментальные данные, свидетельствующие о зависимости активности наночастиц металлов VIII группы в гидрировании ненасыщенных субстратов от размеров этих частиц.

На рис. 3 приведена зависимость частоты оборотов катализатора Pt/SiO₂ (TOF) в гидрировании 3,7-диметил-2,6-октадиенала от размера частиц Pt, иммобилизованных на SiO₂.¹⁴⁰ Из рис. 3 видно, что при увеличении размера частиц металла от 1 до 5 нм активность катализатора возрастает приблизительно в 25 раз. Дальнейшее изменение размера иммобилизованных частиц Pt от 5 до 30 нм практически не влияет на активность катализатора.

Сходная динамика наблюдалась и при гидрировании бутина-1 на Pd/Al₂O₃, Pd/пемза и Pd/CeO₂ (рис. 4).^{141–143} Из приведенных на рис. 4 данных видно, что с уменьшением дисперсности (D) частиц Pd от 1 до 0.2 наблюдается рост активности катализатора в 10–60 раз, однако при дальнейшем уменьшении дисперсности в интервале от 0.2 до 0.02 активность практически не изменяется.

О зависимости активности катализатора Pd/Al₂O₃ от дисперсности частиц Pd в реакции гидрирования ацетилена сообщается в работе ¹⁴⁴ (рис. 5). Из рис. 5 видно, что при уменьшении дисперсности частиц Pd от 0.8 до 0.1 активность

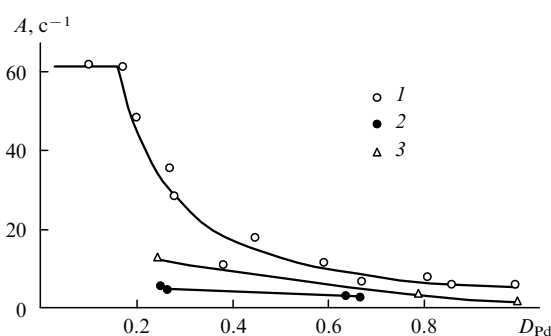


Рис. 4. Зависимость активности (A) катализаторов Pd/Al₂O₃ (кривая 1), Pd/пемза (кривая 2) и Pd/CeO₂ (кривая 3) в гидрировании бутина-1 от дисперсности (D) частиц палладия (по данным работ ^{141–143}).

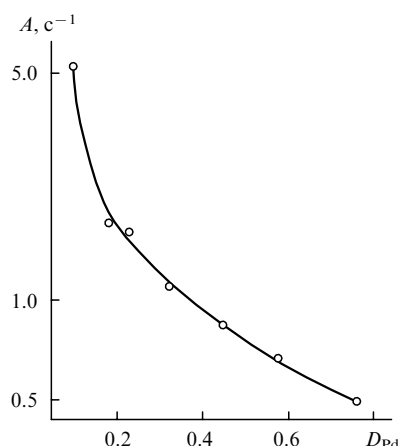


Рис. 5. Зависимость активности иммобилизованных на оксиде алюминия частиц палладия в гидрировании ацетилена от дисперсности частиц Pd (по данным работы ¹⁴⁴).

катализатора возрастает приблизительно в 10 раз. К сожалению, динамика изменения активности катализатора с изменением дисперсности в области <0.1 и >0.8 в работе ¹⁴⁴ не описана. Но, вероятно, она не должна сильно отличаться от динамики изменения активности Pd/Al₂O₃ в гидрировании бутина-1 (см. рис. 4).

Зависимость активности катализатора Pd/C от дисперсности иммобилизованных частиц Pd в гидрировании 2,4-динитротолуола приведена на рис. 6.¹⁴⁵ В этом случае также наблюдается рост активности с уменьшением дисперсности активного компонента в интервале от 0.4 до 0.02.

Из сравнения кривых, приведенных на рис. 4–6, видно, что динамика изменения активности катализаторов от дисперсности частиц Pd в гидрировании различных субстратов слабо зависит от природы субстрата. Во всех случаях при уменьшении дисперсности (т.е. при увеличении размера иммобилизованных частиц) в области от 1.0 до 0.2 активность увеличивается, дальнейшее уменьшение дисперсности (ниже 0.2) практически не влияет на активность катализаторов в гидрировании. Как же эта зависимость объясняется с точки зрения электронного и геометрического эффектов?

Рассмотрим электронный эффект. Известно, что с уменьшением размеров наночастиц металлов растет их электронная дефицитность,^{146,147} а значит и кислотность Льюиса.

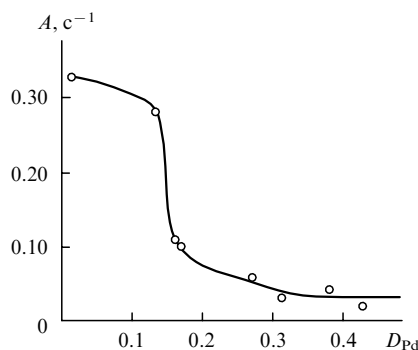


Рис. 6. Зависимость активности катализатора Pd/C в гидрировании 2,4-динитротолуола от дисперсности частиц палладия (по данным работы ¹⁴⁵).

Изменение электронной плотности на атоме металла коррелирует, как известно, с энергией связывания ($E_{\text{св}}$) остовных электронов, экспериментально определяемой из фотоэлектронных спектров. Известно, что при уменьшении размера частиц Pd от 6 до 1 нм $E_{\text{св}}(\text{Pd}(3d5/2))$ увеличивается на 1 эВ.¹⁴⁸ Соответственно, прочность адсорбции оснований Льюиса (в том числе олефинов и, особенно, ацетиленов) на электронодефицитных частицах металлов должна возрастать с ростом дисперсности последних. Эксперименты по адсорбции молекулы CO, изоэлектронной ацетилену, на Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см.¹⁴⁹) и Pt/MgO (см.¹⁵⁰) полностью это подтверждают. Авторами работ^{149, 150} независимо друг от друга было установлено, что интенсивность пика десорбции CO на Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Pt/MgO резко уменьшается с уменьшением размера наночастиц платины. Таким образом, уменьшение активности металлов VIII группы в гидрировании алкенов или алкинов в области малых размеров наночастиц можно объяснить блокированием рабочей поверхности катализатора хемосорбированными молекулами органического субстрата.

Второй фактор, влияющий на снижение активности катализаторов гидрирования в области малых размеров кластеров, — конкуренция между адсорбцией водорода и органического субстрата. Естественно, алкены и алкины, являясь более сильными основаниями Льюиса, будут адсорбироваться первыми, снижая концентрацию адсорбированного на поверхности водорода. Таким образом, отрицательный размерный эффект (снижение активности с ростом дисперсности) в гидрировании алкинов на нанокластерах палладия может быть объяснен чрезвычайно сильной адсорбцией ацетилена и его гомологов на активных электронодефицитных центрах. Видимо, образующиеся при этом поверхностные комплексы настолько прочны, что их разрушение при взаимодействии с водородом протекает с трудом и лимитирует скорость процесса в целом.

В том же направлении действует и геометрический фактор. Его действие можно проиллюстрировать с помощью рис. 7. Из рис. 7 видно, что с уменьшением диаметра частиц доля угловых (КЧ 6, кривая 1) и реберных (КЧ 7, кривая 2) атомов металлов VIII группы немонотонно возрастает, в то время как доля поверхностных атомов с более высокими КЧ (8 (кривая 3) и 9 (кривая 4)) уменьшается. Более детальный анализ позволяет выделить область I (частицы с диаметром 8–14 нм), в которой суммарная доля угловых и реберных атомов практически не меняется, и область II (частицы с диаметром от 8 до 1 нм), в которой их доля резко возрастает с 12 до 75% от общего числа поверхностных атомов. Хемосорбция олефинов и ацетиленов на палладии в области II будет значительно эффективнее, чем в области I, что будет выражаться в большем блокировании поверхности наночастиц размером 1–8 нм по сравнению с частицами размером > 8 нм. Как следствие, частицы переходных металлов VIII группы размером > 8 нм будут характеризоваться большей активностью в гидрировании, чем частицы размером 1–8 нм. Данные рис. 3–6 хорошо согласуются с этими выводами. Интересно отметить, что у частиц размером > 8 нм геометрия поверхности практически не меняется, что находит выражение в наблюдаемом постоянстве активности таких частиц.

Помимо платины и палладия, были изучены также размерные эффекты других металлов VIII группы (Rh, Ru, Ni, Fe) (см. работу¹⁵¹ и ссылки в ней). На основании полученных данных были сделаны следующие выводы: при переходе от частиц размером 1 нм к частицам размером 5–6 нм активность возрастает приблизительно в 10–25 раз, дальнейшее

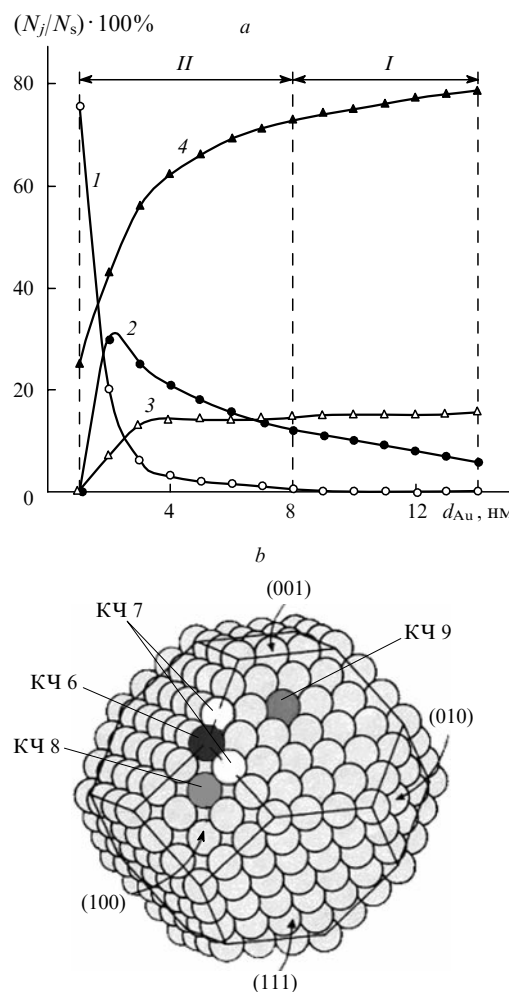


Рис. 7. Относительная концентрация поверхностных атомов золота N_j/N_s с координационными числами 6 (кривая 1), 7 (кривая 2), 8 (кривая 3) и 9 (кривая 4) в зависимости от диаметра наночастиц золота $d(\text{Au})$ (а, по данным С. Mohr, P. Claus. *Sci. Progr.*, **84**, 311 (2001)); для расчета использовалась равновесная кубооктаэдрическая форма частиц Au (b, по данным¹²⁴). N_j — число атомов с КЧ j , N_s — число поверхностных атомов.

изменение размера иммобилизованных частиц от 5–6 нм до 30–40 нм практически не влияет на их активность в гидрировании. Уменьшение активности металлов VIII группы в гидрировании олефинов или ацетиленов в области малых размеров частиц объясняется, как уже отмечалось выше, отравлением катализатора в результате необратимой адсорбции молекул органического субстрата. Постоянство активности частиц размером 5–30 нм обусловлено практически одинаковой природой поверхностных атомов металла.

Специфическое положение в изученном ряду металлов занимают нанокластеры золота.¹⁵¹ На рис. 8–12 приведены зависимости активности Au-катализаторов в гидрировании некоторых ненасыщенных углеводородов от размера иммобилизованных частиц золота.^{47, 152–154} Из рис. 8 видно, что активность нанокластеров золота размером < 3 нм мала.¹⁵² В этом диапазоне размеров частиц размерный эффект в гидрировании на золоте сходен с наблюдаемым на других переходных металлах. В то же время, при уменьшении размера частиц золота от ~10 до 3 нм скорость гидрирования резко возрастает.

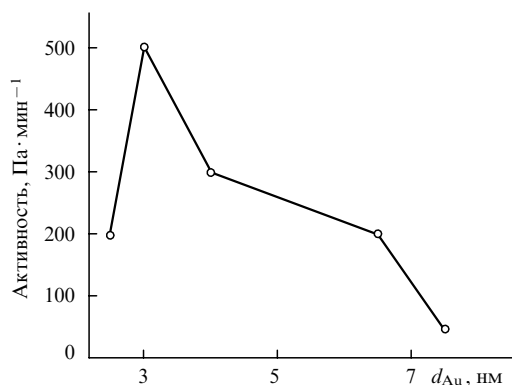


Рис. 8. Зависимость активности наночастиц золота в гидрировании ацетилена при 523 К от размера иммобилизованных на оксиде алюминия Au-частиц.¹⁵²

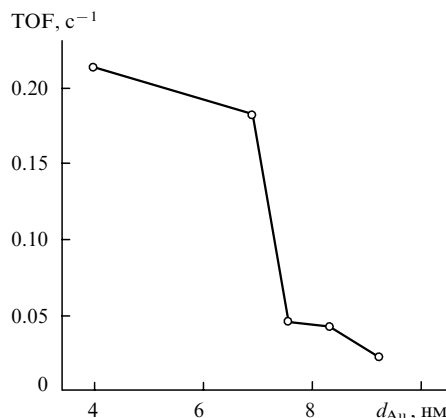


Рис. 11. Зависимость частоты оборотов иммобилизованных частиц золота в гидрировании акролеина при 513 К от размера Au-частиц.¹⁵³

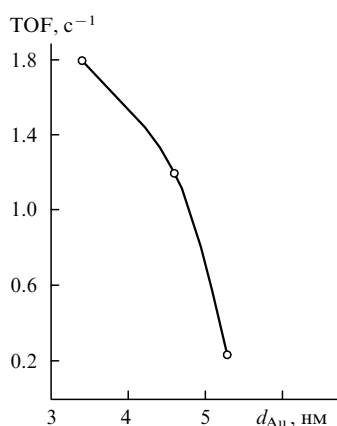


Рис. 9. Зависимость частоты оборотов иммобилизованных частиц золота в гидрировании кротонового альдегида при 500 К от размера Au-частиц.⁴⁷

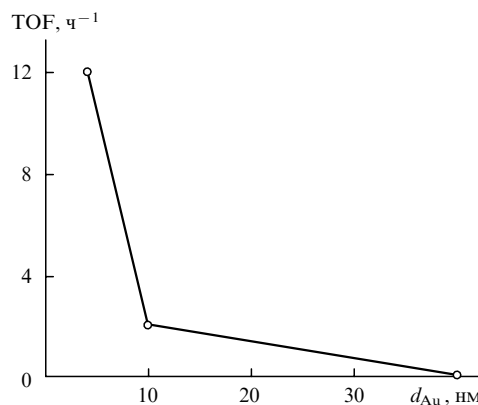


Рис. 12. Зависимость частоты оборотов нанокластеров золота в гидрировании додецена-1 при 373 К от размера Au-частиц.¹⁵⁴

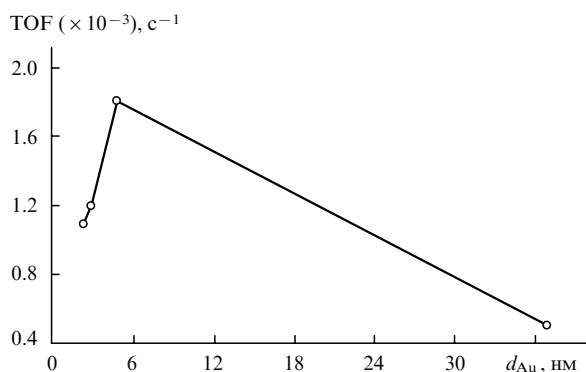


Рис. 10. Зависимость частоты оборотов иммобилизованных частиц золота в гидрировании 1,3-бутадиена при 423 К от размера Au-частиц.⁴⁷

Подобная чувствительность реакций гидрирования к размеру наночастиц металла-катализатора в области от 3 до 10 нм характерна только для нанокластеров золота. Различия в поведении малых частиц золота и Pd, Rh или Ni объясняются разной ролью «шероховатостей» — углов,

ребер и других участков поверхности, содержащих атомы металла с низкими координационными числами.

На нанокластерах Pd, Rh или Ni происходит необратимая хемосорбция непредельных соединений, которая сопровождается процессами деструкции и конденсации, приводящими к блокировке поверхности и появлению на ней зародышей углеродистых отложений. В этом случае, если «шероховатости» занимают значительную часть поверхности, активность и время непрерывной работы катализатора снижаются. Оптимальными являются сравнительно крупные кластеры, обладающие развитыми плоскими гранями, на которых и происходит гидрирование. В случае кластеров золота картина совершенно иная: атомы Au, находящиеся на плоских гранях, недостаточно активны, и центрами, на которых происходит обратимая адсорбция углеводородов и их гидрирование, являются именно «шероховатости». Уменьшение размеров нанокластеров золота от 10 до 3 нм сопровождается резким ростом числа таких центров, а следовательно, и ростом активности.

В целом, достаточно противоречивые данные по влиянию степени дисперсности частиц металла на активность катализаторов гидрирования могут объясняться тем, что авторы цитируемых статей изучали каталитическую активность частиц металлов, используя разные диапазоны изменения размера частиц. Одни работали с частицами, размер которых

соответствовал восходящей ветви на кривой зависимости активности от степени дисперсности, другие — с частицами, отвечающими нисходящей ветви. Тем не менее представляется вполне уместной точка зрения, что с уменьшением размера частиц и ростом их электронодефицитности прочность адсорбции ненасыщенных реагентов увеличится настолько, что существенно затормозит их последующие превращения.^{147, 155}

Вопреки ожиданию, ряд данных по гидрированию алкинов (см., например, работы^{141, 143, 148, 156–158}) показывает, что катализаторы с низкой дисперсностью характеризуются более высокой селективностью по алкену, чем высокодисперсные катализаторы. В то же время в других случаях заметного влияния размера частиц на селективность не наблюдалось.^{159–162} Неожиданную 100%-ную селективность по этилену при 100%-ной конверсии ацетилена продемонстрировал высокодисперсный катализатор Au/Al₂O₃.¹⁵² С учетом этого поведение катализаторов на основе наноразмерного золота требует дальнейших исследований, в первую очередь, в отношении их стабильности и производительности.

Можно с сожалением констатировать, что вопрос о роли размерных эффектов наименее проработан применительно к биметаллическим катализаторам, являющимся перспективными в селективном гидрировании алкинов. Между тем, совместное использование специфических свойств наноразмерных катализаторов, эффектов синергизма металл–металл, воздействия промоторов и добавок представляется наиболее перспективным подходом к совершенствованию процессов селективного гидрирования высоконенасыщенных углеводородов в потоках олефинов.

VIII. Заключение

Гидрирование высоконенасыщенных примесей (диенов и ацетиленов) в углеводородных потоках является эффективным способом очистки олефинов от указанных примесей. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, позволяющий выбирать условия гидрирования таким образом, чтобы количественное превращение диенов и ацетиленов в соответствующие алкены обеспечивалось в условиях минимального гидрирования последних. В то же время задача одновременного обеспечения высокой активности, селективности и стабильной работы катализаторов в течение длительного времени полностью не решена. Поиск новых каталитических систем, отвечающих этим требованиям, и оптимизация технологического оформления процесса гидрирования остаются актуальными задачами. Наиболее перспективными в селективном гидрировании высоконенасыщенных примесей в углеводородных потоках являются нанесенные наноразмерные биметаллические катализаторы на основе палладия или золота. Катализатор должен быть сформирован таким образом, чтобы все реализующиеся в системе катализатор–субстрат взаимодействия (металл–металл, металл–промотор, катализатор–носитель, катализатор–реагенты и т.д.) были направлены на оптимизацию всего процесса. Это — достаточно трудная, но и очень интересная задача, безусловно, достойная пристального внимания специалистов в области катализа и технологов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (грант МК-5703.2008.3).

Литература

- Н.Н.Лебедев. *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*. Химия, Москва, 1988
- У.Л.Леффлер. *Переработка нефти*. Олимп-бизнес, Москва, 2001
- Д.Л.Бардик, У.Л.Леффлер. *Нефтехимия*. Олимп-бизнес, Москва, 2001
- A.Molnár, A.Sarkány, M.Varga. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **173**, 185 (2001)
- L.Kniel, O.Winter, K.Stark. *Ethylene: Keystone to the Petrochemical Industry*. Marcel Dekker, New York, 1980
- W.Weirauch. *Hydrocarbon Process.*, **77**, 25 (1998)
- P.E.Bagget. *Petroleum Technol. Quart.*, **7** (1998)
- О.В.Крылов. *Гетерогенный катализ*. Академкнига, Москва, 2004
- Н.А.Пахомов. В кн. *Промышленный катализ в лекциях*. Т. 6. Калвис, Москва, 2005. С. 53
- И.Р.Черный. *Производство сырья для нефтехимических синтезов*. Химия, Москва, 1983
- Пат. 7009085 США (2006)
- Пат. 2278731 РФ; *Бюл. изобрет.*, (18), (2006)
- Пат. 3821323 США (1974)
- Пат. 4571442 США (1986)
- Пат. 6054409 США (2000)
- Пат. 4484015 США (1984)
- Y.Jin, A.K.Datye, E.Rightor, R.Gulotty, W.Waterman, M.Smith, M.Holbrook, J.Maj, J.Blackson. *J. Catal.*, **203**, 292 (2001)
- N.A.Khan, S.Shaikhutdinov, H.-J.Freund. *Catal. Lett.*, **108**, 159 (2006)
- J.H.Kang, E.W.Shin, W.J.Kim, J.D.Park, S.H.Moon. *Catal. Today*, **63**, 183 (2000)
- Пат. 5856262 США (1999)
- Пат. РФ 2259877; *Бюл. изобрет.*, (25), (2006)
- Пат. 6437206 США (2002)
- Пат. 7105711 США (2006)
- Пат. 2265004 РФ; *Бюл. изобрет.*, (33), (2005)
- Пат. 6509292 США (2003)
- Пат. 2292952 РФ; *Бюл. изобрет.*, (4), (2007)
- Пат. 2290258 РФ; *Бюл. изобрет.*, (36), (2006)
- Пат. 2289565 РФ; *Бюл. изобрет.*, (35), (2006)
- Пат. 4387258 США (1983)
- Пат. 5059732 США (1991)
- Пат. 5585318 США (1996)
- Пат. 6127588 США (2000)
- Пат. 5866735 США (1999)
- D.Teschner, E.Vass, M.Hävecker, S.Zafeiratos, P.Schnörch, H.Sauer, A.Rnop-Gericke, R.Schlögl, M.Chamam, A.Wootsch, A.S.Canning, J.J.Gamman, S.D.Jackson, J.McGregor, L.F.Gladden. *J. Catal.*, **242**, 26 (2006)
- G.Xu, C.M.Smith, J.Blackson, G.Salaita, G.Dunmoro, P.A.Crozier. *Microsc. Microanal.*, (11) (Suppl. 2), 1576 (2005)
- D.C.Huang, K.H.Chang, W.F.Pong, P.K.Tseng, K.J.Hung, W.F.Huang. *Catal. Lett.*, **53**, 155 (1998)
- C.A.Hamilton, S.D.Jackson, G.J.Kelly, R.Spence, D.de Bruin. *Appl. Catal. A: General*, **237**, 201 (2002)
- W.J.Kim, J.H.Kang, I.Y.Ahn, S.H.Moon. *J. Catal.*, **226**, 226 (2004)
- J.Panpranot, K.Kontapakdee, P.Praserthdam. *Appl. Catal. A: General*, **314**, 128 (2006)
- J.H.Kang, E.W.Shin, W.J.Kim, J.D.Park, S.H.Moon. *J. Catal.*, **208**, 310 (2002)
- В.В.Чесноков, И.П.Просвирин, Н.А.Зайцева, В.И.Зайковский, В.В.Молчанов. *Кинетика и катализ*, **43**, 902 (2002)
- A.Borodźński, G.C.Bond. *Catal. Rev.*, **48**, 91 (2006)
- Н.А.Зайцева, В.В.Молчанов, В.В.Чесноков, Р.А.Буянов, В.И.Зайковский. *Кинетика и катализ*, **44**, 140 (2003)

44. B.A.Wilhite, M.J.McCready, A.Varma. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3345 (2002)
45. A.Sárkány. *Appl. Catal. A: General*, **149**, 207 (1997)
46. A.Sárkány, Zs.Révay. *Appl. Catal. A: General*, **243**, 347 (2003)
47. M.Okumura, T.Akita, M.Haruta. *Catal. Today*, **74**, 265 (2002)
48. T.V.Choudhary, C.Sivadinarayana, A.K.Datye, D.Kumar, D.W.Goodman. *Catal. Lett.*, **86**, 1 (2003)
49. J.-L.Pellegatta, C.Blandy, V.Colliere, R.Choukrom, B.Chaudret, P.Cheng, K.Philippot. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **178**, 55 (2002)
50. J.Gislason, W.Xia, H.Sellers. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 767 (2002)
51. Пат. 5698752 США (1997)
52. Пат. 6794552 США (2004)
53. Пат. 4906602 США (1990)
54. Q.Zhang, J.Li, X.Liu, Q.Zhu. *Appl. Catal. A: General*, **197**, 221 (2000)
55. Пат. РФ 2164814; *Бюл. изобрет.*, (10), (2001)
56. W.Huang, W.Pyrz, P.F.Lobo, J.G.Chen. *Appl. Catal. A: General*, **333**, 254 (2007)
57. Пат. 5488024 США (1996)
58. Пат. 5489565 США (1996)
59. Пат. 5648576 США (1997)
60. Пат. 7045670 США (2006)
61. A.Sárkány, A.Horvath, A.Beck. *Appl. Catal. A: General*, **229**, 117 (2002)
62. Пат. 3098882 США (1963)
63. Y.H.Park, G.L.Price. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1188 (1991)
64. Пат. 6127310 США (2000)
65. E.W.Shin, C.H.Choi, K.S.Chang, Y.H.Na, S.H.Moon. *Catal. Today*, **44**, 137 (1998)
66. Пат. 6747181 США (2004)
67. M.Kang, M.W.Song, T.W.Kim, K.L.Kim. *Can. J. Chem. Eng.*, **80**, 63 (2002)
68. В.В.Молчанов, В.В.Чесноков, Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **46**, 701 (2005)
69. S. Chinayon, O.Mekasuwandumrog, P.Praserttham, J.Panpranot. *Catal. Commun.*, **9**, 2297 (2008)
70. Пат. 5510550 США (1996)
71. K.Kontapakdee, J.Panpranot, P.Praserttham. *Catal. Commun.*, **8**, 2166 (2007)
72. Пат. A722776 Европа (1996)
73. Пат. 4906800 США (1990)
74. R.I.Peterson. In *Hydrogenation Catalysis*. Noyes Data Corp., New York, 1977. P. 183
75. M.Krawczyk, J.Sobczak, W.Palczewska. *Catal. Lett.*, **17**, 21 (1993)
76. S.Leviness, V.Nair, A.H.Weiss, Z.Schay, L.Guczi. *J. Mol. Catal.*, **25**, 131 (1984)
77. Ч.Сеттерфилд. *Практический курс гетерогенного катализа*. Мир, Москва, 1984
78. Пат. 4705906 США (1987)
79. Z.Dobrovolna, L.Červený. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **62**, 1497 (1997)
80. Z.Dobrovolna, P.Kačer, L.Červený. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **130**, 279 (1998)
81. Дж.Томас, У.Томас. *Гетерогенный катализ*. Мир, Москва, 1969
82. W.T.McGown, C.Kemball, D.A.Whan. *J. Catal.*, **51**, 173 (1978)
83. A.S.Al-Ammar, G.Webb. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 1900 (1979)
84. J.Margitfalvi, L.Guczi, A.H.Weiss. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **15**, 475 (1980)
85. S.D.Jackson, G.J.Kelly. *Curr. Top. Catal.*, **1**, 47 (1997)
86. G.F.Taylor, S.J.Thomson, G.Webb. *J. Catal.*, **12**, 150 (1968)
87. A.S.Al-Ammar, G.Webb. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 195 (1978)
88. A.S.Al-Ammar, G.Webb. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 657 (1978)
89. T.A.Dorling, C.J.Burlace, R.L.Moss. *J. Catal.*, **12**, 207 (1968)
90. X.-C.Guo, R.J.Madix. *J. Catal.*, **155**, 336 (1995)
91. L.Guczi, R.B.La Pierre, A.H.Weiss, E.Biron. *J. Catal.*, **60**, 83 (1979)
92. H.Molero, B.F.Bartlett, W.T.Tysoe. *J. Catal.*, **181**, 49 (1999)
93. J.M.Moses, A.H.Weiss, K.Matusek, L.Guczi. *J. Catal.*, **86**, 417 (1984)
94. C.M.Pradier, M.Mazina, Y.Berthier. *J. Mol. Catal.*, **89**, 211 (1994)
95. В.А.Семиколонов. В кн. *Промышленный катализ в лекциях*. Т. 2. Калвис, Москва, 2005. С. 77
96. L.Guczi, Z.Schay, G.Steffer, L.F.Liotta, G.Deganello, A.M.Venezia. *J. Catal.*, **182**, 456 (1999)
97. W.Huang, R.F.Lobo, J.G.Chen. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **283**, 158 (2008)
98. W.Huang, J.R.McCormick, R.F.Lobo, J.G.Chen. *J. Catal.*, **246**, 40 (2007)
99. C.W.Conner, J.L.Falconer. *Chem. Rev.*, **95**, 759 (1995)
100. Y.H.Park, G.L.Price. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 469 (1991)
101. D.Duca, F.Arena, A.Parmaliana, G.Deganello. *Appl. Catal. A: General*, **172**, 207 (1998)
102. К.Хаускрофт, Э.Констебл. *Современный курс общей химии*. Т. 2. Мир, Москва, 2002
103. Á.Molnár, G.V.Smith, M.Bartók. *J. Catal.*, **101**, 67 (1986)
104. K.Noack, C.Rehren, H.Zbinden, R.Schlöge. *Langmuir*, **11**, 2018 (1995)
105. K.S.Sim, L.Hilaire, F.Le Normand, R.Touroude, V.Paul-Boncour, A.Percheron-Guegan. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 1453 (1991)
106. W.J.Kim, E.W.Shin, J.H.Kang, S.H.Moon. *Appl. Catal. A: General*, **251**, 305 (2003)
107. P.Praserttham, B.Ngamsom, N.Bogdanchikova, S.Phatanasri, M.Pramoththama. *Appl. Catal. A: General*, **230**, 41 (2002)
108. B.Ngamsom, N.Bogdanchikova, M.A.Borja, P.Praserttham. *Catal. Commun.*, **5**, 243 (2004)
109. Y.Okamoto, K.Fukino, T.Imanaka, S.Teranishi. *J. Catal.*, **74**, 173 (1982)
110. J.P.Boitiaux, J.Cosyns, E.Robert. *Appl. Catal.*, **49**, 219 (1989)
111. Z.M.Michalska, B.Ostaszewski, J.Zientarska, J.W.Sobczak. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **129**, 207 (1998)
112. А.С.Днепровский, Т.И.Темникова. *Теоретические основы органической химии*. Химия, Ленинград, 1991
113. Y.H.Park, G.L.Price. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1693 (1991)
114. D.Pope, D.S.Walker, R.L.Moss. *J. Catal.*, **28**, 46 (1973)
115. I.Ratajczykowa, I.Szymerska. *Chem. Phys. Lett.*, **96**, 243 (1983)
116. G.C.Battiston, L.Dalloro, G.R.Tauszik. *Appl. Catal.*, **2**, 1 (1982)
117. Л.Н.Занавескин, В.А.Аверьянов, Ю.А.Тререр. *Успехи химии*, **65**, 667 (1996)
118. J.N.Armor. *Appl. Catal.*, **49**, 1 (1989)
119. V.Gryaznov. *Catal. Today*, **51**, 391 (1999)
120. B.F.G.Johnson. *Coord. Chem. Rev.*, **190–192**, 1269 (1999)
121. D.R.Kennedy, G.Webb, S.D.Jackson, D.Lennon. *Appl. Catal. A: General*, **259**, 109 (2004)
122. В.И.Бухтияров, М.Г.Слинько. *Успехи химии*, **70**, 167 (2001)
123. M.Valden, X.Lai, D.W.Goodman. *Science*, **281**, 1647 (1998)
124. R.van Hardeveld, F.Hartog. *Surf. Sci.*, **15**, 189 (1969)
125. R.Meyer, C.Lemire, Sh.K.Shaikhutdinov, H.-J.Freund. *Gold Bull.*, **37**, 72 (2004)
126. C.Binns. *Surf. Sci. Rep.*, **44**, 1 (2001)
127. J.Bansmann, S.H.Baker, C.Binns, J.A.Blackman, J.-P.Bucher, J.Dorantes-Dávila, V.Dupuis, L.Favre, D.Kechrakos, A.Kleibert, K.-H.Meibes-Broer, G.M.Pastor, A.Perez, O.Toulemonde, K.N.Trohidou, J.Tuallion, Y.Xie. *Surf. Sci. Rep.*, **56**, 189 (2005)
128. M.Haruta. *Catal. Surv. (Japan)*, **1**, 61 (1997)
129. U.Kreibig, M.Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1995

130. В.В.Смирнов, С.Н.Ланин, А.Ю.Васильков, С.А.Николаев, Г.П.Муравьева, Л.А.Тюрина, Е.В.Власенко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2215 (2005)
131. Y.Segura, N.López, J.Pérez-Ramírez. *J. Catal.*, **247**, 383 (2007)
132. Н.И.Кобозев. *Журн. физ. химии*, **13**, 27 (1939)
133. Г.К.Боресков. *Гетерогенный катализ*. Наука, Москва, 1986
134. M.Boudart, A.Aldag, J.E.Benson, N.A.Dougharty, C.Girvin Harkins. *J. Catal.*, **6**, 92 (1966)
135. M.Boudart. *Adv. Catal.*, **20**, 153 (1969)
136. S.Galvagno, C.Milone. *Catal. Lett.*, **18**, 349 (1993)
137. J.Barbier Jr., F.Delanoe, F.Jabouille, D.Duprez, G.Blanchard, P.Isnard. *J. Catal.*, **177**, 378 (1998)
138. L.Oliviero, J.Barbier Jr., D.Duprez, A.Guerrero-Ruiz, B.Bachiller-Baeza, I.Rodriguez-Ramos. *Appl. Catal. B: Environmental*, **25**, 267 (2000)
139. Y.Takasu, H.Itaya, T.Iwazaki, R.Miyoshi, T.Ohnuma, W.Sugimoto, Y.Murakami. *Chem. Commun.*, 341 (2001)
140. U.K.Singh, M.A.Vannice. *Appl. Catal. A: General*, **213**, 1 (2001)
141. J.P.Boitiaux, J.Cosyns, S.Vasudevan. *Appl. Catal.*, **6**, 41 (1983)
142. T.Kitamura, M.Sugeta, G.Sakata. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **121**, 427 (1999)
143. A.Bensalem, F.BozonVerduraz. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **60**, 71 (1997)
144. C.E.Gigola, H.R.Aduriz, P.Bodnariuk. *Appl. Catal.*, **27**, 133 (1986)
145. G.Neri, M.G.Musolino, C.Milone, D.Pietropaolo, S.Galvagno. *Appl. Catal. A: General*, **208**, 307 (2001)
146. A.Yu.Stakheev, L.M.Kustov. *Appl. Catal. A: General*, **188**, 3 (1999)
147. Z.Karpinski. *Adv. Catal.*, **37**, 45 (1990)
148. S.Hub, L.Hilaire, R.Touroude. *Appl. Catal.*, **36**, 307 (1988)
149. D.L.Doering, H.Poppa, J.T.Dickinson. *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 827 (1982)
150. E.I.Altman, R.J.Gorte. *Surf. Sci.*, **172**, 71 (1986)
151. В.И.Бухтияров. *Успехи химии*, **76**, 596 (2007)
152. J.F.Jia, K.Haraki, J.N.Kondo, K.Domen, K.Tamaru. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11153 (2000)
153. C.Mohr, H.Hofmeister, P.Claus. *J. Catal.*, **213**, 86 (2003)
154. В.В.Смирнов, С.А.Николаев, Л.А.Тюрина, А.Ю.Васильков. *Нефтехимия*, **46**, 316 (2006)
155. A.Sárkány. *Appl. Catal. A: General*, **165**, 87 (1997)
156. G.Del Angel, J.L.Benitez. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **94**, 409 (1994)
157. D.Duca, L.F.Liotta, G.Deganello. *J. Catal.*, **154**, 69 (1995)
158. D.Duca, L.F.Liotta, G.Deganello. *Catal Today*, **24**, 15 (1995)
159. D.Duca, F.Frusteri, A.Parmaliana, G.Deganello. *Appl. Catal. A: General*, **146**, 269 (1996)
160. H.R.Aduriz, P.Bodnariuk, M.Dennehy, C.E.Gigola. *Appl. Catal.*, **58**, 227 (1990)
161. D.Tessier, A.Rakai, F.Bozon-Verduraz. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **133**, 637 (1996)
162. R.K.Edvinsson, A.M.Holmgren, S.Irandoust. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 94 (1995)

CATALYTIC HYDROGENATION OF ALKYNE AND ALKADIENE IMPURITIES FROM ALKENES. PRACTICAL AND THEORETICAL ASPECTS

S.A.Nikolaev, L.N.Zanaveskin, V.V.Smirnov, V.A.Averyanov, K.L.Zanaveskin

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939–8846

State Centre of Science of the Russian Federation L.Ya.Karpov «Research Physical and Chemical Institute»

10, Ul. Vorontsovo pole, 105064 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)735–6539

L.N.Tolstoy Tula State Pedagogical University

125, Prosp. Lenina, 300600 Tula, Russian Federation, Fax +7(4872)24–7364

The review is devoted to heterogeneous catalysts for selective hydrogenation of highly unsaturated impurities (dienes and acetylenes) in hydrocarbonic streams. The most promising systems are nanocomposites on the basis of palladium or gold.

Bibliography — 162 references.

Received 1st August 2008