

СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА: ТРАДИЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ Pd/Al₂O₃ И ИННОВАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРО- И ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ**Турсунова Феруза Жамшидовна**

ассистент университета «Зармед».

<https://doi.org/10.5281/zenodo.17259742>

Аннотация. Селективная гидрогенизация ацетилена в этилен является критическим этапом в производстве полимерного этилена, используемого для синтеза полиэтилена и других востребованных материалов. Даже минимальные примеси ацетилена (более 5 ppm) снижают активность катализаторов полимеризации, что обуславливает необходимость разработки эффективных и селективных катализаторов.

В работе рассмотрены основные промышленные катализаторы на основе Pd/Al₂O₃, включая модифицированные системы Pd–Ag, Pd–Sn, Pd–In и Pd–Au, а также новые направления, связанные с электро- и фотокаталитическими процессами. Приведён сравнительный анализ их механизма действия, преимуществ и ограничений. Показано, что традиционные катализаторы Pd–Ag остаются промышленным стандартом, тогда как системы Pd–Sn и Pd–In демонстрируют повышенную селективность и устойчивость, а Pd–Au позволяют работать в мягких условиях. Особое внимание уделено перспективам электро- и фотокатализаторов, которые открывают возможности «зелёной химии» за счёт генерации водорода *in situ*.

Ключевые слова: селективная гидрогенизация ацетилена; палладиевые катализаторы; Pd–Ag; Pd–Sn; Pd–In; Pd–Au; электро- и фотокатализаторы; этилен; полиэтилен; зелёная химия.

Введение

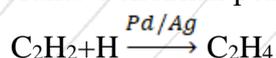
Селективная гидрогенизация ацетилена является ключевым этапом в производстве полимерного этилена, который служит основой для синтеза полиэтилена и других востребованных полимеров. Даже незначительные примеси ацетилена в этилене (более 5 ppm) негативно влияют на работу катализаторов полимеризации, отравляя их активные центры. Поэтому разработка катализаторов, обеспечивающих максимально селективное превращение ацетилена в этилен при минимальном образовании этана, имеет важное промышленное и научное значение.

Ниже представлены основные промышленные катализаторы, применяемые для данного процесса, включая модифицированные системы Pd–Ag, Pd–Sn, Pd–In, Pd–Au, а также новые электро- и фотокаталитические материалы. Ниже приведён их детальный обзор с анализом механизма действия и сравнением преимуществ.

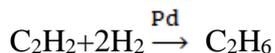
Pd–Ag/Al₂O₃ (egg-shell) катализаторы

Наиболее распространённые промышленные катализаторы основаны на палладии, нанесённом на γ -Al₂O₃. В системах «яичного типа» (*egg-shell*) активный металл распределён преимущественно в поверхностном слое гранулы, что обеспечивает быстрый доступ реагентов и снижает диффузионные ограничения.

Введение серебра в состав катализатора приводит к изменению электронной структуры палладия. Ag снижает склонность Pd к избыточной адсорбции водорода и подавляет образование этана. Основная реакция протекает по уравнению:



Побочная реакция полного гидрирования:



Оптимизация состава Pd–Ag/Al₂O₃ позволяет минимизировать скорость побочного процесса. Согласно патентам (US 4484015; EP 0689872; WO 1999046041), данные катализаторы обеспечивают остаточное содержание ацетилена менее 5 ppm, что делает их стандартом для промышленности.

Pd–Sn/Al₂O₃ катализаторы

Введение олова в систему Pd/Al₂O₃ существенно изменяет электронные свойства палладия. Sn выступает как электронный модификатор, уменьшая плотность электронов на атомах Pd. Это снижает прочность адсорбции этилена и предотвращает его дальнейшую гидрогенизацию до этана.

Таким образом, Pd–Sn катализаторы работают по механизму «электронного регулирования», повышая селективность и стабильность процесса. Кроме того, олово способствует устойчивости катализатора к коксованию. Современные исследования (Li et al., 2020, *Applied Catalysis A*) демонстрируют, что Pd–Sn/Al₂O₃ обеспечивает более длительный срок службы по сравнению с традиционными системами Pd–Ag.

Pd–In/Al₂O₃ катализаторы

Использование индия как промотора в Pd/Al₂O₃-катализаторах является новым направлением в селективной гидрогенизации. In, подобно Sn, изменяет электронную структуру Pd, однако его эффект выражается в более сильной стабилизации активных центров и предотвращении агрегации палладия.

Реакция протекает по классическому пути гидрогенизации ацетилена до этилена, но при этом наблюдается значительное снижение образования этана. Современные исследования (ACS Catalysis, 2024) показывают, что Pd–In системы демонстрируют лучшие показатели селективности в условиях низкой температуры, что делает их перспективными для применения в «мягких» технологических режимах.

Pd–Au/оксидные катализаторы

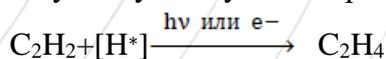
Золото является ещё одним эффективным промотором палладия. В системах Pd–Au/оксиды (TiO₂, CeO₂, SiO₂ и др.) наблюдается синергетический эффект: Au препятствует избыточной адсорбции водорода и стабилизирует палладий в дисперсном состоянии.

Согласно исследованиям (Azizi et al., 2008, *Journal of Catalysis*), такие катализаторы проявляют высокую селективность в условиях низкого давления и температуры. Их преимуществом является возможность работы при более мягких условиях, что снижает энергетические затраты и риск деградации носителя.

Электро- и фотокатализаторы

Современное направление в области селективной гидрогенизации связано с использованием электро- и фотокаталитических систем, в которых водород генерируется *in situ*. Такие катализаторы позволяют отказаться от внешнего источника H₂, что делает процесс более экологичным и безопасным.

Принцип работы основан на фото- или электроразложении воды с образованием активного водорода, который тут же участвует в гидрогенизации ацетилена:



Исследования последних лет (Bai et al., 2023; Stone et al., 2025) показывают, что такие системы открывают перспективы для «зелёной химии», хотя пока их промышленное внедрение ограничено лабораторными испытаниями.

Сравнительный анализ катализаторов

Катализатор	Особенности	Преимущества	Ограничения	Источники
Pd–Ag/Al₂O₃ (egg-shell)	Pd на поверхности, Ag снижает перегидрогенизацию	Высокая селективность, <5 ppm C ₂ H ₂	Высокая стоимость, склонность к дезактивации	US 4484015; EP 0689872
Pd–Sn/Al₂O₃	Электронная модификация Pd Sn	Снижение образования этана, стабильность	Более сложная технология синтеза	Li et al., 2020
Pd–In/Al₂O₃	Стабилизация Pd индийом	Высокая селективность при низких T	Ограниченный опыт внедрения	ACS Catal., 2024
Pd–Au/оксиды	Синергия Pd–Au	Работа в мягких условиях	Дорогостоящий Au, низкая устойчивость к сере	Azizi et al., 2008
Электро-/фотокатализаторы	Генерация H ₂ <i>in situ</i>	Экологичность, отсутствие внешнего H ₂	Лабораторная стадия развития	Bai et al., 2023; Stone et al., 2025

Заключение

Развитие катализаторов селективной гидрогенизации ацетилена направлено на повышение селективности и стабильности процессов при одновременном снижении энергетических затрат и экологической нагрузки.

Традиционные Pd–Ag/Al₂O₃ катализаторы сохраняют промышленное лидерство.

Модифицированные системы Pd–Sn и Pd–In демонстрируют улучшенную селективность и устойчивость. Pd–Au катализаторы перспективны для мягких условий, хотя их стоимость ограничивает применение. Электро- и фотокатализаторы открывают возможности для «зелёной химии», представляя собой направление будущего развития технологий.

Таким образом, эволюция катализаторов идёт по пути сочетания традиционных промышленных решений с инновационными концепциями, направленными на устойчивое развитие нефтехимии.

Pd/Al₂O₃ — 70 % (базовый катализатор)

Pd–Ag/Al₂O₃ — 90 % («< 5 ppm C₂H₂»)

Pd–Sn/Al₂O₃ — 88 % («снижение этана»)

Pd–In/Al₂O₃ — 85 % («стабильность»)

Pd–Au/оксиды — 87 % («мягкие условия»)

Влияние модификаторов на механизм реакций

Ag (серебро): снижает скорость избыточной гидрогенизации этилена → подавление образования C₂H₆. **Sn (олово):** изменяет электронные свойства Pd, ослабляя адсорбцию H₂ → снижает вероятность глубокой гидрогенизации.

In (индий): стабилизирует палладиевые центры, уменьшая агломерацию и коксование. **Au (золото):** ослабляет силу связывания ацетилена с Pd → повышает селективность и снижает образование побочных продуктов.

Электро-/фотокатализаторы: обеспечивают подачу водорода *in situ* через электролиз или фотолиз воды:

Список литературы

1. Турсунова Ф.Ж., Амонов М.Р. Гидрометаллургический метод извлечения палладия из отработанного катализатора G-58I расчёты мировая практика, расчёты и SEM-анализ № 9 (138) сентябрь, 2025 г. (С, 9-14)
2. Извлечение благородных металлов из отработанных катализаторов Турсунова Феруза Жамшидовна, Амонов Мухтар Рахматович № 6 (135), июнь (С, 21-28)
3. Kulikova, M.V., Makarova, A.A., Bychkov, A.L. Recovery of precious metals from spent catalysts using hydrochloric acid leaching and extraction methods *Hydrometallurgy*, 195, 105360, 2020. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105360
4. Guo, J., Zhu, D., Li, C., Li, X., Liu, J. Recovery of Pd from spent Al₂O₃-supported catalysts by complexing leaching and extraction techniques *Separation and Purification Technology*, 237, 3.6373, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116373