

УДК 544.473-039.63:66.097.3
DOI 10.26456/vtchem2025.3.6

АКТУАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ТРОЙНОЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ

А.А. Кунарёва, Л.Ж. Никошвили

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь

Каталитическое гидрирование с применением гетерогенных систем играет важную роль во многих современных промышленных процессах. Например, селективное гидрирование тройной углерод-углеродной связи алкинов широко применяется для очистки этилена и стирола от примесей перед полимеризацией; гидрирование алкинолов является основой для производства ценных полупродуктов тонкого органического синтеза, используемых в фармацевтической (например, для получения синтетических витаминов и различных ароматических соединений), пищевой, химической промышленности и др. Кроме того, стереоселективное гидрирование замещенных алкинов представляет собой один из ключевых методов синтеза сложных алкеновых соединений. Ввиду промышленной важности получения алкенов в настоящее время приоритетной задачей является усовершенствование катализаторов гидрирования. В данной статье рассматриваются современные подходы к разработке палладиевых катализаторов селективного гидрирования тройной углерод-углеродной связи.

Ключевые слова: селективное гидрирование, палладий, катализаторы, тройная углерод-углеродная связь, модификаторы, интерметаллиды, одноатомные сплавные катализаторы.

Введение

С каждым годом интерес к разработке и оптимизации высокоактивных и селективных каталитических систем гидрирования тройной углерод-углеродной связи возрастает [1]. Подбор катализаторов селективного гидрирования алкинов и алкинолов является сложной задачей, поскольку алкинильная группа склонна к полному гидрированию, а селективность по продукту с двойной $C=C$ связью практически всегда низкая [2]. Современные технологии могут обеспечить контроль состава и размеров каталитически активных частиц, что приводит к значительному улучшению характеристик катализаторов. Разработка катализаторов, обеспечивающих преимущественную

адсорбцию алкинов по сравнению с алкенами, позволяет проводить высокоселективное гидрирование до енолов. Если говорить об алкинолах, то, в дополнение к обеспечению высокой селективности реакции, необходимо также подавлять гидрогенолиз (гидродеоксигенирование) – расщепление связей C–ОН. Таким образом, рациональный подход к конструированию гетерогенных катализаторов – важный шаг на пути к проведению селективного гидрирования тройной C≡C связи в мягких условиях.

Гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Pt, Au) являются одними из самых распространенных, благодаря своей высокой активности и стабильности. Они находят широкое применение, как в промышленности, так и в лабораторной практике [3]. Традиционный промышленный катализатор Линдляра (2-10%Pd-Pb/CaCO₃), модифицированный хинолином и ацетатом свинца, не может в полной мере гарантировать получение высокочистых продуктов гидрирования тройной углерод-углеродной связи, что важно для дальнейшего применения алкенов в производстве витаминов и лекарственных препаратов в фармацевтической промышленности. В качестве альтернативы катализатору Линдляра были предложены различные системы, как на основе благородных, так и неблагородных металлов. Однако было показано, что многие монометаллические катализаторы не могут конкурировать с промышленным катализатором Линдляра, так как обладают более низкой активностью. Это привело к разработке различных биметаллических катализаторов (сплавов или интерметаллидов), в которых второй металл (например, Bi, Zn или In) выступал модификатором электронных свойств активного металла – палладия. Кроме того, началась разработка одноатомных сплавных катализаторов. Также, происходил поиск новых носителей – оксидов металлов, углеродных материалов, включая полимеры, металлоорганических каркасов и др. [1, 4]. Таким образом, гетерогенные катализаторы селективного гидрирования, включая традиционные катализаторы на основе палладия, интерметаллические соединения или сплавы и одноатомные катализаторы, являются актуальным объектом современных исследований и разработок.

Катализаторы селективного гидрирования на основе палладия

Палладий является одним из наиболее эффективных металлов для процессов селективного гидрирования тройной C≡C связи, что обусловлено его высокой активностью и превосходной способностью к диссоциации молекулярного водорода. Однако селективность по

отношению к продуктам с двойной связью может колебаться из-за разницы в энергиях десорбции алкенов на поверхности Pd. К примеру, в случае этилена выделяют три типа адсорбции: этилидин, адсорбированный на Pd-тримерах; ди- σ -связанный C_2H_4 , адсорбированный на Pd-димерах; π -связанный C_2H_4 , адсорбированный на одиночных атомах палладия, соответственно (рис. 1). При этом энергия десорбции этилена ниже, чем при избыточном гидрировании тогда, когда C_2H_4 образует π -связь с одиночными атомами Pd, что приводит к высокой селективности по отношению к этилену. В противном случае, когда этилен адсорбирован на ди- и тримерах палладия, происходит полное гидрирование (образование этана), что оказывает негативное влияние на селективность [4].

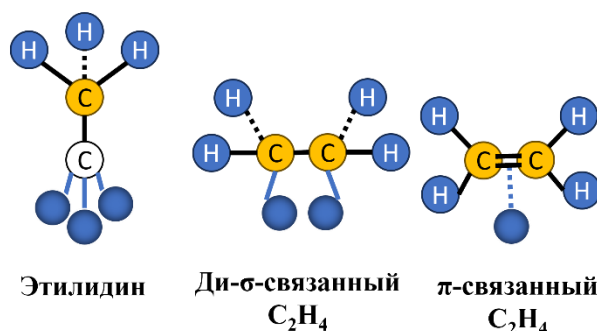


Рис. 1. Схематичная иллюстрация адсорбции этилена на Pd-катализаторах

Одним из способов повышения селективности катализаторов на основе палладия является модификация и разделение активных центров методом селективного отравления (изоляция участков поверхности металла), как это использовалось в разработке катализатора Линдляра [5-6]. Некоторые компоненты, такие как свинец, серосодержащие вещества (например, тиолы), поверхностный углерод, оксид углерода и др. используются для повышения селективности путем покрытия краевых участков поверхности палладия [4]. Так, Anderson с соавт. [7-9] была обнаружена особая фаза сульфида палладия Pd_4S , которая не только обеспечивает высокую конверсию субстрата и селективность по целевому продукту в реакции гидрировании диенов и алкинов, но и способна выдерживать высокие давления. После этого была разработана наноструктурированная фаза Pd_3S с регулируемой кристаллографической ориентацией, катализатор обозначен как $Pd_3S@C_3N_4$, которая оказалась перспективной в реакциях жидкофазного гидрирования. Позже в работе [10] было продемонстрировано, что

нанесение сульфида родия на палладий способствовало образованию поверхностных ансамблей PdS_x , которые не только повысили активность катализатора, но и позволили селективно получать транс-олефины [10]. Кроме того, было установлено, что приповерхностная область между частицами палладия также играет роль в процессе гидрирования. Например, углеродсодержащие вещества могут занимать промежуточные участки, разделяя тем самым ансамбли частиц Pd, что объясняет повышение селективности (рис. 2).

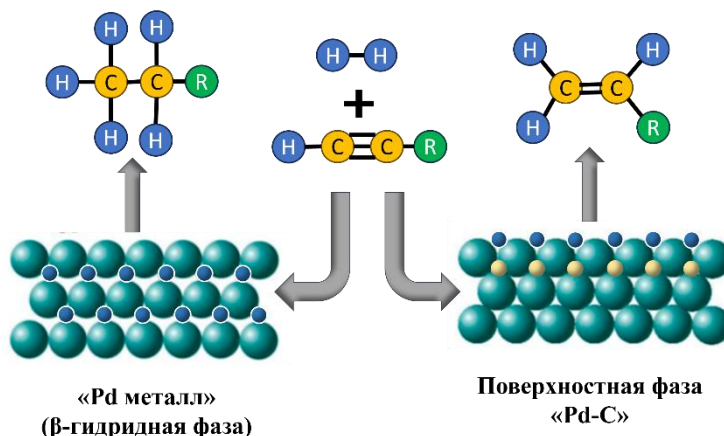


Рис. 2. Схематичное изображение катализаторов на основе Pd, в селективном (поверхностная фаза) и неселективном (β-гидридная фаза) режиме гидрирования алкина

Говоря о других модификациях, в работе [11] авторы отмечали высокую каталитическую активность и селективность наночастиц палладия (~2 нм), модифицированных основанием Шиффа и нанесенных на SiO_2 , в гидрировании 2-бутин-1,4-диола до 2-бутен-1,4-диола. В процессе реакции, проводимой в мягких условиях (50°C, 2 МПа, 4 ч), при 95,2% конверсии 2-бутин-1,4-диола достигалась практически 100% селективность по 2-бутен-1,4-диолу. При этом катализатор демонстрировал хорошую стабильность. Было сделано предположение, что такие улучшенные характеристики обусловлены сильным взаимодействием металла с носителем, которое возникло в результате координации N-центров основания Шиффа с наночастицами палладия.

В качестве промоторов Pd-катализаторов гидрирования применяются также щелочные металлы [12], повышающие активность и селективность с помощью защиты активного металла Pd от спекания в ходе восстановления [13-15].

Кроме того, селективность можно повысить введением стабилизаторов при приготовлении Pd-коллоидных катализаторов. В роли стабилизаторов могут выступать поверхностно-активные вещества, например поливинилпирролидон (ПВП), сульфобетаин и др. [16]. Использование таких катализаторов значительно экологичнее по сравнению с катализатором Линдля, что может быть перспективным для синтеза продуктов тонкого органического синтеза. Также важным аспектом для достижения высокой селективности в реакции гидрирования тройной $C\equiv C$ связи является модификация Pd-катализаторов путем подбора методов приготовления и свойств носителей, взаимодействие которых с металлами может регулировать их каталитические характеристики, которые, в свою очередь, зависят от геометрии и электронной структуры активных центров. Могут применяться наночастицы Pd, нанесенные на носители с иерархичной пористостью, а также носители, содержащие различные функциональные группы. Достаточно много исследований посвящено Pd-катализаторам, нанесенным на полимерные материалы (ароматические смолы, функционализированные аминогруппами или карбоксильными группами; металлоорганические каркасы (MOF), получаемые координацией ионов или кластеров металлов, связанных органическими лигандами) [1].

Интерметаллические катализаторы и сплавы металл-металлоид

Альтернативной стратегией является использование сплавов, или интерметаллидов – соединений двух или более металлов, один из которых может активировать водород (чаще Pd), а другой металл (Ag, Cu, Zn, Bi, Pb и др.) является более электроположительным. Сплавы разделяются на две основные группы: 1) на основе твердых растворов, которые, в свою очередь, подразделяются на сплавы, полученные путем замещения (рис. 3.а) и внедрения (рис 3.б); 2) на основе интерметаллидов (рис 3.в) [17].

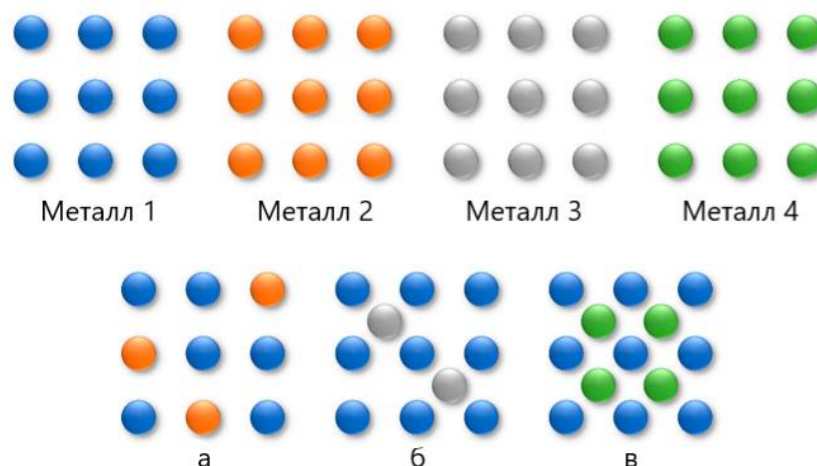


Рис. 3. Схематичное изображение структур биметаллических сплавов: (а) сплавы на основе замещения; (б) сплавы на основе твердых растворов с включением интерметаллидов; (в) интерметаллические соединения

Такие системы обладают улучшенными каталитическими свойствами и большей стабильностью по сравнению с их монометаллическими аналогами. Введение таких компонентов позволяет изменять геометрическую и электронную структуру металлического палладия, может изолировать объемные ансамбли металла, повышая тем самым селективность по енолам [1, 4].

Так, были разработаны различные сплавы на основе Pd: Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-Au, Pd-Zn, Pd-Ga, Pd-In и др. [4, 18]. Золото способно повысить каталитическую активность при введении в системы с Pd, что было изучено в реакциях гидрирования ацетилена, коричневого альдегида, цитраля и т.д. Например, для каталитического гидрирования дифенилацетилена в реакторе автоклавного типа при температуре 25°C и давлении водорода 5 атм может применяться система Pd-Au/Al₂O₃ [19]. Было показано, что биметаллический катализатор проявляет более высокую активность, чем монометаллические аналоги Au/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃: в 2-3 раза на первой стадии процесса (превращение дифенилацетилена в дифенилэтилен) и в 3-4 на второй (гидрирование до дифенилэтана), что, однако, указывает на склонность к полному протеканию гидрирования и снижению селективности. Несмотря на подобное снижение селективности, катализаторы, модифицированные золотом, активно разрабатываются и исследуются с целью повышения их эффективности, к примеру, наночастицы Pd-Au на основе высокопористых углеродных носителей [20].

Среди биметаллических систем, включающих в свой состав серебро, можно выделить фотокатализатор с наночастицами со структурой «ядро(Pd)-оболочка(Ag)», нанесенными на оксид титана [21]. Катализатор Pd@Ag/TiO₂ исследовался в реакции фотокаталитического гидрирования 4-октина в среде изопропанола при 20°C под Ag в течение 1 часа. В отличие от Pd@Ag/TiO₂, в присутствии которого наблюдалось селективное гидрирование 4-октина до цис-4-октена, образец Pd/TiO₂ привел к полному гидрированию субстрата до 4-октана, тогда как Ag/TiO₂ не проявил активности в отношении гидрирования алкина. Стоит отметить, что увеличение содержания серебра в катализаторе приводило к уменьшению конверсии 4-октина. При содержании Ag 0,1% и 0,5% значение конверсии достигло более 99%, а селективность составила 94% и 99%, соответственно. С дальнейшим повышением содержания серебра значения конверсии падали вплоть до 8% при 4% Ag, однако при сохранении высокой селективности, что связано с подавлением активности палладия из-за увеличения толщины серебряной оболочки. Оптимальное содержание Ag для практически количественных значений конверсии и селективности составило 0,5% (Pd(0,2)@Ag(0,5)/TiO₂). Авторы работы [21] также отмечают, что наночастицы со структуры Pd@Ag, нанесенные, например, на гидроксипатит, находят применение и в обычном (не фотокаталитическом) гидрировании алкинов в алкены.

Помимо серебра для создания оболочек фотокатализаторов может применяться медь, что также позволяет заметно повысить активность катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов без использования H₂ [21].

В работе [22] изучалось влияние легирования палладиевых (0,5 мас.%) катализаторов гидрирования, нанесенных на пористый углеродистый носитель – сибунит, атомами Zn, Ga и Ag. Сибунит бы выбран ввиду отсутствия на его поверхности сильных кислотных центров, отвечающих за олигомеризацию используемого субстрата (ацетилена), и, помимо этого, из-за слабого взаимодействия с металлом, что, очевидно, должно повысить взаимодействие Pd со вторым металлом для образования более активной и селективной фазы. Синтезированные биметаллические катализаторы, обозначенные как Pd-Zn/C, Pd-Ga/C и Pd-Ag/C, были протестированы в процессе гидрирования ацетилена в среде N-метил-2-пирролидона в течение 220 мин (температура 55°C, атмосферное давление, реактор типа качания). Контрольный катализатор – Pd/C – позволил достичь 30% конверсии субстрата при селективности 64%. В свою очередь, Pd-Ag/C обеспечил увеличение конверсии до 43% (селективность 80%), а Pd-Zn/C и Pd-Ga/C – до 71% и 63% при значениях

селективности равных 74% и 66%, соответственно. Выход этилена возрастал в следующем ряду: Pd/C (19%) < Pd-Ag/C (34%) < Pd-Ga/C (42%) < Pd-Zn/C (53%). Авторы [22] отмечали, что незначительное повышение активности Pd-Ag/C связано с перераспределением электронной плотности (Ag становится донором электронов, отдавая их на свободные d-орбитали Pd), что снижает адсорбцию ацетилен на Pd. Также, авторы пришли к выводу, что селективность возрастает вследствие образования биметаллических наносплавов PdZn, Pd_xGa_y и PdAg.

Катализаторы на основе индия также могут демонстрировать хорошую селективность, например, 1%Pd-1%In/MgAl₂O₄ обеспечил более высокую селективность по сравнению с коммерческим монометаллическим 0,5%Pd/MgAl₂O₄ в процессе гидрирования интернального 1-фенилпроп-1-ина [23].

В свою очередь, среди биметаллических систем можно выделить катализаторы на основе палладий-никелевых сплавов, поскольку Ni, как и Pd, из-за способности активировать H₂ склонен проявлять большую активность в реакциях гидрирования, но, в свою очередь, селективность никелевых катализаторов значительно ниже. Так, например, в публикации [24] исследовалась эффективность частиц Pd-M (M = Ni, Cu, Mn, Fe), инкапсулированных внутри цеолита S-1 (инкапсулирование подавляло дальнейшее гидрирование продукта и выщелачивание металла). Стоит отметить, что цеолиты активно применяются в качестве носителей ввиду высокой удельной площади поверхности, термической и механической стабильности, а также возможности контроля кислотно-основных центров и разнообразия форм. Полученные катализаторы были протестированы в процессах селективного гидрирования замещенных терминальных алкинов, в частности, фенилацетилена и его производных. Наиболее высокую селективность по стиrolу (91%) проявил Pd_{0.6}Ni@S-1 при полной конверсии субстрата. Кроме того, авторы указывали на влияние растворителя на селективность, отмечая, что неполярные растворители, благодаря своей способности к адсорбции на поверхности катализатора, конкурировали с целевым продуктом тем самым снижая возможность его гидрирования [24].

В дополнение можно отметить, что в интерметаллических системах возможна полная замена благородных металлов на неблагородные, например, по сравнению с описанными выше катализаторами, недорогой Ni-Zn проявлял близкую по значениям активность и селективность в реакциях гидрирования алкинов, что выявило новую стратегию для разработки катализаторов в виде сплавов, не содержащих благородные металлы [25].

Кроме того, для создания катализаторов в качестве второго компонента возможно использование металлоидов и неметаллов, таких как В, Р, Sb, Те и др. Хотя предполагается, что такое легирование металлов приведет к улучшению каталитических характеристик при применении в некоторых реакциях, создание таких сплавов посредством восстановления может быть довольно затруднительным, поскольку существует различие в потенциалах восстановления. Тем не менее, в этой области был достигнут значительный прогресс [26]. В исследовании [26] сольвотермическим методом были синтезированы катализаторы на основе наночастиц сплава Pd_2B , заключенных в полостях мезопористых кремнеземных наносфер – $\text{Pd}_2\text{B}@\text{HMSNs}$, которые способны проявлять себя как высокоэффективные катализаторы селективного гидрирования. Синтез проводился путем трансформации прекурсора $\text{Pd}@\text{HMSNs}$ [27] и его сплавления с источником бора. В процессах гидрирования 2-бутин-1-ола, 3-гексин-1-ола, 2-метил-3-бутин-2-ола и 3-метил-1-пентин-3-ол в мягких условиях достигалась 93-100% селективность по алкенам при 100% конверсии субстратов. Более того, такие катализаторы оказались пригодными для повторного использования, сохраняя свои высокие значения селективности.

Таким образом, учитывая преимущества интерметаллидов и сплавов металл-металлоид, включая эффект изоляции, электронные и пространственные эффекты и стабильность, разработка биметаллических частиц на основе Pd является перспективным направлением получения высокоэффективных катализаторов селективного гидрирования [1].

Одноатомные сплавные катализаторы

Необходимо отметить, что контакт между металлами в биметаллических системах не обязателен в случае спилловера водорода – миграции активированного (адсорбированного диссоциативно) водорода от частиц металлов, насыщенных водородом [28, 29]. Такое явление наблюдается в системах, в которых водород легко диссоциирует на участках поверхности благородного металла, а затем продвигается к месту проведения гидрирования (поверхность неблагородного металла); а также проявляется в случае, когда наночастицы металла оказываются связанными с изолированными атомами металлов – одноатомные катализаторы (ОАК) [28].

С использованием ОАК в процессах селективного гидрирования связан ряд трудностей, в частности, сложность активации водорода ввиду сильного переноса заряда с носителя, для чего рядом с ОАК должны располагаться участки, поддерживающие активацию водорода (чаще гетероатомы – кислород или азот) [28, 30-32]. Помимо этого, есть и

другие недостатки использования ОАК: возможность агрегации, динамическое поведение и сложность определения изолированных атомов и кластеров [33, 34]. Также, спилловер водорода наблюдается в случае образования одноатомного сплавного катализатора при осаждении на металлических наночастицах одноатомных катализаторов [28].

Тем не менее, несмотря на существующие трудности, создание ОАК, представляющих собой системы с каталитическими центрами в виде одиночных атомов металла (обычно Pd или Pt), которые изолированы друг от друга атомами второго металла (Ag [35], Au [36], Zn, In, Cu [37, 38]), проявляющими низкую активность в гидрировании, является многообещающим направлением. Подобные системы содержат активные центры с одинаковыми адсорбционными и каталитическими характеристиками, что обеспечивает исключительно высокую селективность по целевому продукту. Но их активность, как правило, остается низкой из-за ограниченного количества изолированных центров на поверхности наночастиц катализатора, что делает повышение активности актуальной задачей для исследователей. На активность и селективность в данном случае может существенно повлиять носитель, взаимодействующий с наночастицами металла [3, 4, 39].

Например, в работе [38] изучались биметаллические частицы PdCu, нанесенные на мезопористый α -Al₂O₃. α -Al₂O₃ по сравнению с γ -Al₂O₃ и смешанной фазой Al₂O₃ проявляет меньшую способность к адсорбции двойных C=C связей, однако в то же время его низкая удельная поверхность не позволяет обеспечить высокую каталитическую активность. Поэтому применяются различные модификации. Так, в кристаллическую решетку оксида алюминия вводятся неблагородные металлы, затем сплавляющиеся с активным металлом с образованием биметаллического катализатора. Полученные катализаторы PdCu@ α -Al₂O₃ проявили селективность, достигающую 95% в процессе селективного гидрирования фенилацетилена, и высокую активность, способную сохраняться в течение семи каталитических циклов. Это было обусловлено формированием крупных частиц Pd и изменением их электронного состояния атомами меди, что снизило возможность образования β -гидридной фазы и адсорбцию целевых продуктов на катализаторе. Помимо этого, взаимодействие частиц PdCu с носителем обеспечило их стабильное закрепление на нем, что объясняет сохраняющуюся активность [38].

В некоторых работах [3, 39] в качестве носителя использовался оксид церия, который позволил значительно увеличить активность ряда металлических катализаторов, вероятно, вследствие увеличения

дисперсности металлических наночастиц. Интересно отметить, что CeO_2 может использоваться в сочетании с другими оксидами (например, диоксидом циркония как модификатором), что может улучшить структурные характеристики и термическую стабильность оксида церия. Монометаллические катализаторы, нанесенные на $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, превосходят эталонные образцы по значениям активности и селективности [39]. Однако активность биметаллических катализаторов, нанесенных на такой носитель, все еще мало изучена. Авторами работы [40] исследовался процесс гидрирования циннамаля на модифицированных никелевых биметаллических катализаторах $\text{Ni-M/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (где $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$), которые проявляли значительную каталитическую активность по сравнению с известными Ni -катализаторами гидрирования коричневого альдегида.

Также, в рамках работ [3, 39] было исследовано влияние носителя на характеристики синтезированных одноатомных сплавных катализаторов: $\text{Pd}_1\text{Ag}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Pd}_1\text{Ag}_3/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}_1\text{Ag}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [39], а также $\text{Pd}_1\text{Ag}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}_1\text{Ag}_{10}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [3] в жидкофазном селективном гидрировании дифенилацетилена. Было обнаружено, что применение Ce -содержащих носителей позволяет значительно увеличить активность PdAg -ОАК (одноатомного сплава PdAg на поверхности наночастиц катализатора с участками Pd_1 , изолированными атомами серебра). Было обнаружено, что использование в качестве носителя $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ позволяет увеличить активность катализатора в три-пять раз [3, 39] без изменения селективности (96-98% при 100% конверсии субстрата). В частности, в случае катализаторов $\text{Pd}_1\text{Ag}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Pd}_1\text{Ag}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 100% конверсия субстрата была достигнута за 15 и 80 минут, соответственно [39]; для $\text{Pd}_1\text{Ag}_{10}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Pd}_1\text{Ag}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – за 30 и 80 минут [3], соответственно. Селективность катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 , составила 93% при 100% конверсии. Высокая активность и селективность может быть обусловлена увеличением площади поверхности наночастиц (дисперсность уменьшается в ряду сплава Pd_1Ag_3 : $\text{Pd}_1\text{Ag}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{Pd}_1\text{Ag}_3/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}_1\text{Ag}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [39]; и сплава $\text{Pd}_1\text{Ag}_{10}$: $\text{Pd}_1\text{Ag}_{10}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{Pd}_1\text{Ag}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3]), изменением их электронного состояния в результате взаимодействия металла с носителем, а также стабильностью структуры изолированных участков палладия. Более высокая дисперсность, вероятно, обусловлена присутствием ионов Zr , способных взаимодействовать с каталитически активными частицами [3, 39].

Таким образом, в данной обзорной статье кратко представлены перспективные исследования в области разработки палладиевых катализаторов селективного гидрирования тройных углерод-углеродных

связей до двойных, поскольку это не только важный промышленный процесс, но и распространенная модельная реакция для изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73-20071).

Список литературы

1. Chen X., Shi C., Liang C. // J. Catal. 2021. V. 42. P. 2105-2121.
2. Zhang C., Zheng Y., Li J., Cao H., Xu Y., Liu W., Dong Z. // React. Chem. Eng. 2024. V. 9. P. 339-348.
3. Markov P.V., Bragina G.O., Smirnova N.S., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov A.V., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y. // Inorganics. 2023. V. 11. 150.
4. Deng X., Wang J., Guan N., Li. L. // Cell Reports Physical Science. 2022. V. 3. 101017.
5. Teschner D., Borsodi J., Wootsch A., Revay Z., Havecker M., Knop-Gericke A., Jackson S.D., Schlögl R. // Science. 2008. V. 320. P. 86-89.
6. Mei D., Neurock M., Smith C.M. // J. Catal. 2009. V. 268. P. 181-195.
7. McCue A.J., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I., Anderson J.A. // J. Catal. 2016. V. 340. P. 10-16.
8. McCue A.J., Guerrero-Ruiz A., Ramirez-Barria C., Rodriguez-Ramos I., Anderson J.A. // J. Catal. 2017. V. 355. P. 40-52.
9. McKenna F.M., Anderson J.A. // J. Catal. 2011. V. 281. P. 231-240.
10. Zhang W., Qin R., Fu G., Zheng N. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 15882-15890.
11. Li H., Wang X., Chen X., Li C., Wang M., Yi Y., Ji M., Wang H., Shao Z., Liang C. // Catal. Lett. 2020. V. 150. P. 2150-2157.
12. Bogdan V.I., Koklin A.E., Kalenchuk A.N., Kustov L.M. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 462-464.
13. Kim W.J., Kang J.H., Ahn I.Y., Moon S.H. // Appl. Catal. A. 2004. V. 268. P. 77-82.
14. Cho H.-B., Hong B.-E., Park J.-H., Ahn S.-H., Park Y.-H. // Bull. Korean Chem. 2008. V. 29. P. 2434-2440.
15. Jia L., Bulushev D.A., Beloshapkin S., Ross J.R.H. // Appl. Catal. B. 2014. V. 160-161. P. 35-43.
16. Crespo-Quesada M., Yarulin A., Jin M., Xia Y., Kiwi-Minsker L. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 12787-12794.
17. Yamanaka N., Shimazu S. // Eng. 2022. V. 3. P. 60-77.
18. Wang P., Ma Y., Shi Y., Duan F., Wang M. // Materials. 2023. V. 16. 7409.
19. Stakheev A.Y., Moroz B.L., Mashkovsky I.S., Markov P.V., Turova O.V., Tkachenko O.P., Pyryaev P.A., Bukhtiyarov V.I. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2015. V. 64. P. 53-57.

20. Belousov O.V., Tarabanko V.E., Borisov R.V., Simakova I.L., Zhyzhaev A.M., Tarabanko N., Isakova V.G., Parfenov V.V., Ponomarenko I.V. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2019. V. 127. P. 25-39.
21. Imai S., Kojima Y., Fudo E., Tanaka A., Kominami H. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2021. V. 624. 118331.
22. Glyzdova D.V., Vedyagin A.A. Tsapina A.M., Kaichev V.V., Trigub A.L., Trenikhin M.V., Shlyapin D.A., Tsyulnikov P.G., Lavrenov A.V. // *App. Catal. A*. 2018. V. 563. P. 18-27.
23. Markov P.V., Bragina G.O., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Tkachenko O.P., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu. // *Mendeleev Commun.* 2016. V. 26. P. 494-496.
24. Lu Q., Wei X.Z., Zhang Q., Zhang X., Chen L., Liu J., Chen Y., Ma L. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2024. V. 365. 112883.
25. Bridier B., Perez-Ramirez J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 4321-4327.
26. Wang L., Zhou Q., Hu R., Xu S., Zhou S. // *Applied Catal.* 2025. V. 689. 120028.
27. Hu R., Xu R., Wang Z., Wang J., Zhou S. // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 471. 144780.
28. Audevard J., Navarro-Ruiz J., Bernardin V., Philippe R., Corrias A., Tison Y., Favre-Reguillon A., Rosal I., Gerber I., Serp P. // *J. Catal.* 2023. V. 425. P. 245-259.
29. Виканова К.В., Редина Е.А., Кустов Л.М. // *Изв. Академ. Наук. Серия хим.* 2022. №8. С. 1579-1592.
30. He X., He Q., Deng Y., Peng M., Chen H., Zhang Y., Yao S., Zhang M., Xiao D., Ma D., Ge B., Ji H. // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. 3663.
31. Gao J., Jia C., Yu F., et al., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*. 2024. V. 352. 124026.
32. He H., Wang H.H., Liu J., et al. // *Molecules*. 2021. V. 26. 6501.
33. Guo J., Liu H., Li D. // *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 9373-9394.
34. Saptal V.B., Ruta V., Bajada M.A., Vilé G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. e202219306.
35. Pei G.X., Liu X.Y., Wang A., Lee A.F., Isaacs M.A., Li L., Pan X., Yang X., Wang X., Tai Z., Wilson K., Zhang T. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 3717-3725.
36. Pei G.X., Liu X.Y., Wang A., Li L., Huang Y., Zhang T., Lee J.W., Jang B.W.L., Mou C.Y. // *New. J. Chem.* 2014. V. 38. P. 2043-2051.
37. Pei G.X., Liu X.Y., Yang X., Yang X., Zhang L., Wang A., Li L., Wang H., Wang. X., Zhang T. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 1491-1500.
38. Li J., Suo W., Huang Y., Chen M., Liu C., Zhang H., Liang K., Dong Z. // *J. Colloid Interface Sci.* 2023. V. 652. P. 1053-1062.
39. Rassolov A.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Gerasimov E. Yu., Bukhtiyarov A.V., Zubavichus Ya.V., Stakheev A.Yu. // *Kinet. Catal.* 2022. V.63. P. 756-764.

40. Bhogeswararao S., Pavan Kumar V., Chary K.V.R. Srinivas D. // Catal. Lett. 2013. V. 143. P. 1266-1276.

Об авторах:

КУНАРЁВА Анастасия Андреевна – магистрант, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: ankunareva@mail.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: nlinda@science.tver.ru

CURRENT APPROACHES TO IMPROVING THE EFFICIENCY OF HETEROGENEOUS PALLADIUM CATALYSTS FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF TRIPLE CARBON-CARBON BOND

A.A. Kunareva, L.Zh. Nikoshvili

Tver State Technical University, Tver

Catalytic hydrogenation using heterogeneous systems plays an important role in many modern industrial processes. For example, selective hydrogenation of the triple carbon-carbon bond of alkynes is widely used to purify ethylene and styrene from impurities before polymerization; hydrogenation of alkynols is the basis for the production of valuable intermediates of fine organic synthesis used in the pharmaceutical (for example, to produce synthetic vitamins and fragrant substances), food, chemical industry, etc. Moreover, stereoselective hydrogenation of substituted alkynes is one of the key methods for the synthesis of complex alkene compounds. At present, due to the industrial importance of alkene production, the improvement of hydrogenation catalysts is highly topical. This article discusses modern approaches to the development of palladium catalysts for selective hydrogenation of triple carbon-carbon bond.

Keywords: *selective hydrogenation, palladium, catalysts, triple carbon-carbon bond, modifiers, intermetallides, single-atom-alloy catalysts.*

Дата поступления в редакцию: 12.08.2025.

Дата принятия в печать: 20.08.2025.