

9. *Симонова М.В., Жижина Е.Г.* Получение витамина К3 по реакции диенового синтеза в растворах Мо-V-фосфорных гетерополикислот // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 479—482.
10. *Anunziata O.A., Pierella L.B., Beyer H.K., Nagy J.B.* Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier. 1995. Vol. 94. P. 574.
11. *Kowalski J., Peoszyeska J., Sobkowiak A.* Catalysis Communications. 4 (2003) 603.
12. *Murahashi S.-I., Fujii A., Inubushi Y., Komiya N.*: Synthesis of 2-substituted quinones, vitamin K3, and vitamin K1 from p-cresol. BF₃·OEt₂-catalyzed methyl migration of 4-tertbutyldioхуcyclohexadienones. Tetrahedron Letters. 51 (2010) 2339—2341.
13. *Быков А.В., Коняева М.Б., Демиденко Г.Н., Матвеева В.Г., Тямина И.Ю., Сульман Э.М.* Физико-химические исследования полимерстабилизированных платиновых катализаторов энантиоселективного гидрирования кетонов // Катализ в промышленности. 2012. № 4. С. 67—72.
14. *Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Proskurina N.A., Pastukhov A.V., Pavlova L.A., Davankov V.A.* Hypercrosslinked polystyrene: The first nanoporous polymeric material // Nanotechnologies in Russia. 2009. Т. 4. № 9—10. С. 665—675.
15. *Selvaraj M., Kandaswamy M., Park D.W., Ha C.S.* Catal. Today. 2010. 158(3—4). P. 377—384.
16. *Strukul G., Somma F., Ballarini N., Cavani F., Frattini A., Guidetti S., Morselli D.* Applied Catalysis A: General. 356 (2009) 162.
17. *Jessop P.G.* The Journal of Supercritical Fluids. 38 (2006) 211.
18. *Isaacs N.S., Keating N.J.* Chem. Soc., Chem. Commun. 876 (1992).
19. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. М: Техносфера, 2004. Т. 2. 288 с.
20. *Anunziata O.A., Beltramone A.R., Cussa J.* Applied Catalysis A: General. 270 (2004) 77.
21. *Anunziata O.A., Pierella L.B., Beltramone A.R.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 149 (1999) 255.

УДК 547.313 + 661.7 :
: 678.6 + 66.094.18

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ КОБАЛЬТОМ И ЦИНКОМ НА ГИДРИРУЮЩУЮ И ОЛИГОМЕРИЗУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ Pd/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ БТК-ФРАКЦИИ

© 2013 г. **И.Ф. Халилов**²,
И.Р. Ильясов¹, **А.В. Герасимова**¹,
А.А. Ламберов¹, **А.Ш. Бикмурзин**²,
В.М. Шатилов²

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет

² ОАО «Нижекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Введение

Каталитические характеристики и межрегенерационный период работы нанесенных Pd/Al₂O₃ систем в реакции гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов в бензол-толуол-ксилольной (БТК) фракции определяются свойствами алюмооксидного носителя и состоянием активного компонента. При этом дезактивация катализатора обусловлена двумя факторами: протеканием по-

бочных реакций олигомеризации на кислотнo-основных центрах оксида алюминия и на поверхности электронно-ненасыщенных частиц палладия.

Ранее [1] нами были исследованы кислотные и текстурные характеристики алюмооксидного носителя и их влияние на активность и стабильность нанесенных на оксид алюминия палладиевых катализаторов. Было установлено, что для катализато-

Таблица 1

Состав и мольное соотношение Pd : Co(Zn) в исследованных образцах

Состав	Pd/ δ -Al ₂ O ₃ (Na)		Pd-Co/ δ -Al ₂ O ₃ (Na)		Pd-Zn/ δ -Al ₂ O ₃ (Na)		
Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
Pd : Co(Zn), моль/моль	–	1,0 : 0,5	1,0 : 1,0	1,0 : 1,5	1,0 : 0,5	1,0 : 1,0	1,0 : 1,5

ра гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов оптимальными в качестве носителя являются промотированные 0,5 мас.% натрия высокотемпературные δ -модификации Al₂O₃, характеризующиеся низкой концентрацией сильных апротонных центров с теплотами адсорбции монооксида углерода $Q_{CO} > 35$ кДж/моль.

Другим фактором, определяющим стабильность работы катализатора, является степень окисления палладия. Так, на поверхности активного компонента, сформированного в катионной форме, происходит прочная хемосорбция молекул диеновых углеводородов с образованием хелатных комплексов и последующим формированием разветвленных ациклических, циклических и полиядерных олигомерных отложений, приводящих к ускоренной дезактивации катализатора. Известно [2], что возможна оптимизация электронных и геометрических характеристик нанесенных частиц металла с уменьшением количества катионных форм палладия на поверхности катализатора путем промотирования активного компонента вторым металлом.

В данной работе исследовано влияние природы и содержания промотора на каталитическую активность и стабильность биметаллических (Pd-Co и Pd-Zn) катализаторов на модифицированном натрием носителе δ -Al₂O₃(Na) в реакции гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов

в БТК-фракции с целью разработки катализатора с пониженной олигомеризирующей активностью и, соответственно, повышенной стабильностью.

Экспериментальная часть

В работе исследовали образцы палладиевых катализаторов — непромотированного и промотированных кобальтом или цинком с варьируемым мольным соотношением Pd : Co(Zn) (табл. 1). Содержание палладия во всех образцах составляло 0,5 мас.%.

При синтезе образцов в качестве носителя использовали δ -модификацию оксида алюминия ($S_{уд} = 130$ м²/г, $V_{пор} = 0,72$ см³/г, конические поры отсутствуют), полученного термостатированием на воздухе при 900 °С (4 ч) сформированных гранул γ -Al₂O₃ из псевдобемита марки А-64 (ТУ 2163-025-04610600—2003) производства ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов». Для снижения кислотности δ -Al₂O₃ модифицировали водным раствором NaOH методом вакуумной пропитки по влагопоглощению. Содержание натрия в носителе составляло 0,5 мас.%. Все исследованные в данной работе образцы были приготовлены на модифицированном носителе.

Непромотированный 0,5 мас.% Pd/Al₂O₃(Na) катализатор получали методом пропитки носителя ацетатом палладия из водного раствора уксусной кислоты по влагопоглощению. Восстановление катализатора проводили в реакторе в атмосфере водорода при 160 °С (6 ч), после чего сушили в токе аргона при 160 °С до содержания воды в отходящем газе 5—10 ppm.

Образцы промотированных кобальтом и цинком палладиевых катализаторов готовили путем последовательной пропитки по влагопоглощению сначала водным раствором соединений кобальта или цинка, а после сушки при 110 °С (4 ч) и прокаливании при 400 °С — соединением палладия. Далее катализатор сушили при 110 °С, прокаливали при 300 °С и восстанавливали так же, как и монометаллические палладиевые системы.

Халилов И.Ф. – инженер Научно-технического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (917) 294-20-22. E-mail: llnasnk@rambler.ru.

Ильясов И.Р. – канд. хим. наук, науч. сотрудник Казанского (Приволжского) федерального университета. Тел.: (843) 231-53-46. E-mail: ilildar@yandex.ru.

Герасимова А.В. – аспирант отдела физической химии того же университета. Тел.: (843) 231-53-46. E-mail: ger-avg91@mail.ru.

Ламберов А.А. – д-р техн. наук, проф. того же университета. Тел.: (843) 231-53-46. E-mail: lamberov@list.ru.

Шатилов В.М. – канд. техн. наук, гл. инженер завода «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-72-70. E-mail: ShatilovVM@nknh.ru.

Бикмурзин А.Ш. – зам. генерального директора – директор дирекции строящегося комплекса олефинов ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-73-93. E-mail: bikmurzinas@nknh.ru

ИК-спектры снимали при температуре $-83\text{ }^{\circ}\text{C}$ на фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с разрешением 4 см^{-1} и числом накоплений спектров 50 по методике [3].

Термопрограммируемое восстановление водородом проводили в кварцевом реакторе на приборе ChemBet Pulsar TPR/TPD фирмы Quantachrome Instruments. Образец катализатора предварительно окисляли в токе $10\% \text{ O}_2 + \text{He}$ при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 ч) и сушили в атмосфере гелия при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 ч); после этого восстанавливали в токе $10\% \text{ H}_2 + \text{Ar}$ при нагреве до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Далее образец охлаждали в токе аргона до комнатной температуры и выдерживали 0,5 ч.

Образцы катализаторов испытывали в реакции гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов в БТК-фракции завода «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» (табл. 2). Испытания проводили в лабораторном реакторе проточного типа при условиях, идентичных промышленным: при температурах от 30 до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорости подачи БТК-фракции $2,5\text{ ч}^{-1}$, мольном соотношении углеводородов к водороду, равном 250.

Концентрации реагентов и продуктов реакции определяли на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой длиной 100 м , внутренним диаметром $0,25\text{ мм}$, с толщиной слоя жидкой фазы SE-30, равной $0,5\text{ мкм}$. Идентификацию компонентов исходной БТК-фракции и гидрогенизатов производили на хромато-масс-спектрометре Clarus 500 фирмы Perkin Elmer с использованием аналогичной колонки.

Эффективность катализаторов в реакции гидрирования оценивали по изменению диенового и бромного чисел, а также степени превращения отдельных углеводородов в гидрогенизатах: алициклических (циклопентадиен-1,3; 5-метил-циклопентадиен-1,3; норборнадиен-2,5; 1-метил-циклогексадиен-1,4; циклогептадиен-1,3; 5,5-диметил-циклопентадиен-1,3; 1,2-диметил-циклопентадиен-1,3; дициклопентадиен) и алифатических (изопрен, пиперилены) диенов, винилароматических углеводородов (стирол, метилстиролы).

Количество олигомеров, адсорбированных на поверхности катализаторов, определяли по содержанию углерода, используя прибор HORIBA EMIA-510 с детектором по теплопроводности, по методике ASTM [4]: путем сжигания пробы катализатора массой $\approx 1\text{ г}$ в токе кислорода при $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 с.

Скорость олигомеризации диеновых и винилароматических углеводородов (ω , $\text{мкг}/\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч}^{-1}$) на поверхности катализатора рассчитывали по формуле

$$\omega_{\text{олигом}} = \frac{C}{m_{\text{кат}} \tau_{\text{общ}}},$$

где C — количество адсорбированных на поверхности катализатора олигомеров, определенных по общему содержанию углерода, мкг ; $m_{\text{кат}}$ — масса катализатора, загруженного в реактор, г ; $\tau_{\text{общ}}$ — время испытания катализатора, ч .

Обсуждение результатов

Данные ИК-спектроскопии. Количество и электронное состояние атомов активного компонента в монометаллическом и промотированных цинком и кобальтом палладиевых катализаторах изучали методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул монооксида углерода. В качестве базовых образцов для исследования были выбраны каталитические системы с мольным соотношением палладия к промотору 1,0 : 1,0.

Нанесение цинка и кобальта в количестве 0,31 и 0,28 мас.% соответственно на носитель $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Na})$ сопровождается появлением в ИК-спектрах (рис. 1, а, спектры 2 и 3) полос поглощения (п.п.) при $\nu_{\text{CO}} = 2173$ и 2174 см^{-1} , которые принадлежат линейным формам адсорбции молекул монооксида углерода на катионах цинка и кобальта соответственно в степени окисления +2 [5].

В ИК-спектрах восстановленного $\text{Pd}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Na})$ катализатора (см. рис. 1, а, спектр 4) после адсорбции молекул монооксида углерода наблюдаются п.п. при $\nu_{\text{CO}} = 2140, 2120, 2102, 2078$ и 1971 см^{-1} . Первые две принадлежат валентным колебаниям терминального монооксида углерода с $\text{Pd}^{+\sigma}$ и Pd^{+1} , а три других п.п. относятся к линейным (2102 и 2078 см^{-1}) и мостиковым (1971 см^{-1}) формам адсорбции молекул CO на атомах палладия в нулевой степени окисления [5–9].

Нанесение палладия на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Na})$ с предварительно нанесенным на него цинком или кобальтом (образцы $\text{Pd-Zn}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Na})$ и $\text{Pd-Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Na})$) сопровождается исчезновением п.п. при $\nu_{\text{CO}} = 2120$ и 2140 см^{-1} , относимых к комплексу монооксида углерода с $\text{Pd}^{+\sigma}$ и Pd^{+1} , и п.п. при $\nu_{\text{CO}} = 1971\text{ см}^{-1}$, связанной с колебанием мостиковой группы CO на Pd^0 . При этом в спектре образца $\text{Pd-Zn}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Na})$ (см. рис. 1, а, спектр 5) наблюдается увеличение интен-

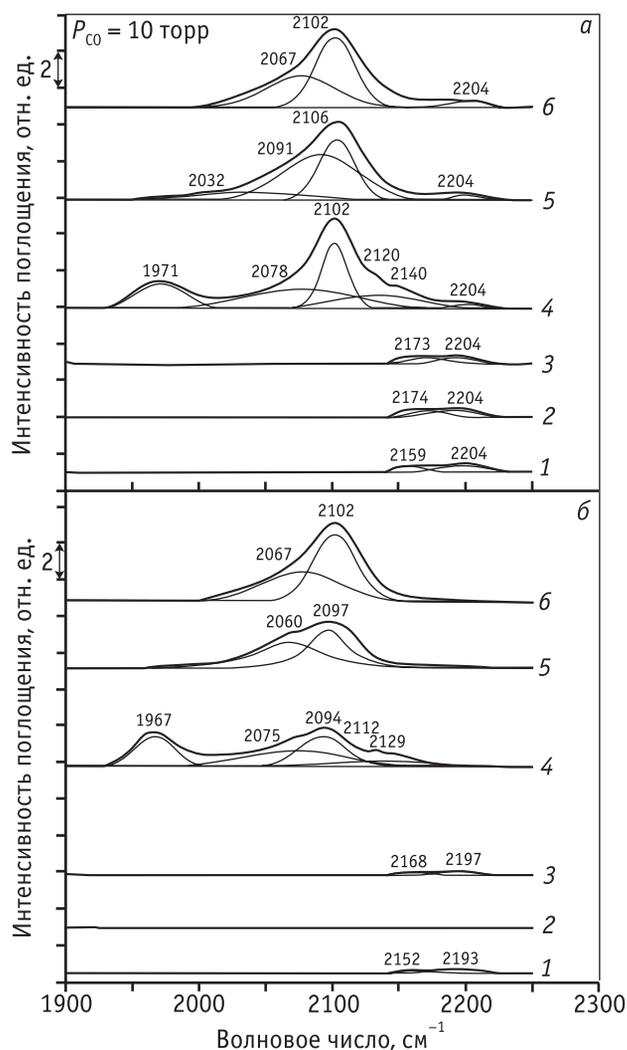


Рис. 1. ИК-спектры лабораторных образцов, снятые при давлении монооксида углерода 10 торр (а) и после вакуумирования (б): 1 – δ -Al₂O₃, 2 – 0,31 % Zn/ δ -Al₂O₃; 3 – 0,28 % Co/ δ -Al₂O₃; 4 – 0,5 % Pd/ δ -Al₂O₃; 5 – 0,5 % Pd-0,31 % Zn/ δ -Al₂O₃; 6 – 0,5 % Pd-0,28 % Co/ δ -Al₂O₃. (Носитель δ -Al₂O₃ во всех образцах модифицирован 0,5 мас.% Na.)

сивности п.п. при $\nu_{CO} = 2106$ и 2091 см^{-1} , характерных для терминальной адсорбции CO, и появление дополнительной п.п. при $\nu_{CO} = 2032 \text{ см}^{-1}$. В спектре образца Pd-Co/ δ -Al₂O₃(Na) (см. рис. 1, а, спектр б) отмечается увеличение интенсивности п.п. при $\nu_{CO} = 2102$ и 2067 см^{-1} . Полосы при $\nu_{CO} = 2032$ и 2067 см^{-1} в спектрах биметаллических образцов относятся к адсорбции CO на атомах Pd⁰, обладающих более высокой электронной плотностью по сравнению с металлическими палладиевыми центрами при $\nu_{CO} = 2078 \text{ см}^{-1}$ в непротитированном катализаторе.

Исчезновение полос поглощения, характерных для мостиковой формы адсорбции CO, и одновременное увеличение интенсивности полос поглощения, принадлежащих линейному комплексу монооксида углерода с Pd⁰, в промотированных цинком и кобальтом образцах по сравнению с непротитированным Pd/ δ -Al₂O₃(Na) обусловлено формированием сплавных биметаллических частиц [10–12]. При этом образование Pd-Zn и Pd-Co сплавов препятствует формированию катионов Pd^{+σ} и Pd⁺¹ вследствие проявления «лигандного» (электронного) эффекта.

Вакуумирование образцов, полученных в результате адсорбции монооксида углерода при давлении 10 торр, сопровождается уменьшением интенсивности п.п. и сдвигом их в область низких частот, что обусловлено снижением концентрации адсорбированных на атомах палладия молекул CO (см. рис. 1, б). При этом для промотированного цинком образца (см. рис. 1, б, спектр 5), в отличие от промотированного кобальтом (см. рис. 1, б, спектр б) наблюда-

Таблица 2
Углеводородный состав и свойства БТК-фракции

Наименование	Среднее значение
Углеводородный состав	Мас. %
Ароматические углеводороды C ₆ -C ₈ , в том числе:	79
бензол	51
толуол	22
ксилолы	6
Стирол	7
Диены, в том числе:	6
циклопентадиен-1,3	1,69
изопрен	0,03
пиперилены	0,09
норборнадиен-2,5	0,17
2-метил циклопентадиен-1,3	2,95
дициклопентадиен	0,81
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,860
Фракционный состав, °С	
Н.К.	78
К.К.	152
Диеновый индекс, г J ₂ /100 г пробы	15,6
Бромный индекс, г Br/100 г пробы	29,4

ется значительное (примерно в 1,9 раза) снижение интенсивности п.п. при $\nu_{\text{CO}} = 2060$ и 2097 см^{-1} . Это связано с наличием большего числа поверхностных атомов палладия с низкой электронной плотностью на валентных орбиталях, обуславливающих меньший дативный перенос электронов на π -разрыхляющую орбиталь молекул CO и как следствие менее прочную связь Pd-CO комплекса. Более высокая электронная плотность атомов палладия при промотировании кобальтом, вероятно, обусловлена неполной застройкой валентных орбиталей Co и большим переносом электронов на вакантные орбитали Pd по сравнению с катализатором, промотированным цинком, имеющим энергетически стабильный *d*-уровень.

Оценка концентрации всех карбонильных комплексов с атомами палладия показала, что их общее количество, доступное для адсорбции молекул монооксида углерода (табл. 3), в промотированных цинком и кобальтом катализаторах по сравнению с непромотированным Pd/ δ -Al₂O₃(Na) уменьшается на 30,8 % (от 18,2 до 12,6 мкмоль/г) и 19,2 % (от 18,2 до 14,7 мкмоль/г) соответственно, что обусловлено увеличением среднего диаметра биметаллических Pd-Zn и Pd-Co частиц на 44,8 % (от 2,9 до 4,2 нм) и на 24,1 % (от 2,9 до 3,6 нм) в результате встраивания атомов промотора в кристаллическую структуру палладия с образованием сплава. При этом характерно исчезновение электронно-дефицитных (п.п. при $\nu_{\text{CO}} = 2140 \text{ см}^{-1}$) и уменьшение количества нуль-валентных (п.п. при $\nu_{\text{CO}} = 1971, 2102\text{—}2106, 2067$ и 2091 см^{-1}) атомов палладия.

Результаты термопрограммируемого восстановления. Формирование биметаллических Pd-Zn и Pd-Co частиц подтверждается также результатами термопрограммируемого восстановления. В спектрах 0,31 мас.% Zn/ δ -Al₂O₃(Na) и 0,28 мас.% Co/ δ -Al₂O₃(Na) образцов, восстановленных в режиме подъема температуры от 20 до 800 °С, наблюдаются сигналы при 406 и 354 °С (рис. 2, спектры 2, 3), которые принадлежат восстановленным до нуль-валентного состояния формам катионов цинка и кобальта в степени окисления +2 соответственно. Наличие плеча при 465 °С для 0,28 мас.% Co/ δ -Al₂O₃(Na) образца (см. рис. 2, спектр 3), вероятно, обусловлено восстановлением Co³⁺ до Co⁰.

В спектрах восстановленного Pd/ δ -Al₂O₃(Na) катализатора присутствуют высокоинтенсивный максимум при 35 °С и низкоинтенсивный минимум при 100 °С, относящиеся к восстановленным до

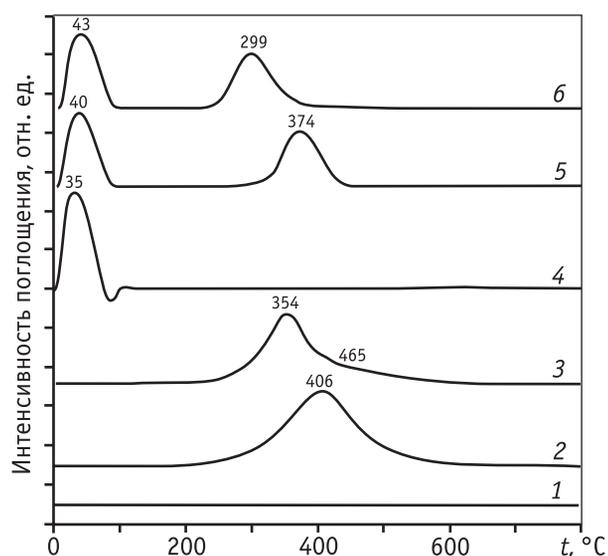


Рис. 2. Спектры термопрограммируемого восстановления водородом образцов: 1 – δ -Al₂O₃; 2 – 0,31 % Zn/ δ -Al₂O₃; 3 – 0,28 % Co/ δ -Al₂O₃; 4 – 0,5 % Pd/ δ -Al₂O₃; 5 – 0,5 % Pd, 0,31 % Zn/ δ -Al₂O₃; 6 – 0,5 % Pd, 0,28 % Co/ δ -Al₂O₃. (Носитель δ -Al₂O₃ во всех образцах модифицирован 0,5 мас.% Na.)

нуль-валентного состояния формам катионов палладия и десорбции водорода, поглощенного металлической формой активного компонента (см. рис. 2, спектр 4).

Нанесение палладия на оксиды алюминия с предварительно нанесенными на них цинком (образец Pd-Zn/ δ -Al₂O₃(Na)) и кобальтом (образец Pd-Co/ δ -Al₂O₃(Na)) сопровождается незначительным (до 40—43 °С) смещением максимума интенсивности восстановления катионов активного компонента и появлением сигналов при 374 и 299 °С (см. рис. 2, спектры 5, 6), что обусловлено спilloвером водорода с палладия на близлежащие катионы цинка и кобальта и их восстановлением при более низких температурах. При этом для обоих образцов характерно исчезновение низкоинтенсивного минимума при 100 °С. Наблюдаемые изменения для промотированных кобальтом и цинком катализаторов, вероятно, обусловлены образованием сплавных Pd-Co и Pd-Zn частиц.

Каталитические характеристики. Введение в состав палладиевого катализатора второго металла — кобальта или цинка — приводит к изменению его каталитических характеристик (табл. 4 и рис. 3 и 4). Увеличение мольного соотношения промотора к палладию от 0,5 до 1,5 в Pd-Co/ δ -Al₂O₃(Na) и Pd-Zn/ δ -Al₂O₃(Na) катализаторах (образцы № 2—4

Таблица 3

Полосы поглощения и концентрации комплексов CO с атомами палладия в непротитированном и протитированных кобальтом и цинком образцах

Положение полос и поверхностная концентрация атомов палладия					C_{Pd} , мкмоль/г	D , %	$\langle D_{ИКС} \rangle$, нм
Фрагмент	ν_{CO} , см ⁻¹	C_{Pds} , мкмоль/г (мкмоль/м ²)	W_{Pd} , %	$\sum C_{Pds}$, мкмоль/г (мкмоль/м ²)			
0,5 мас.% Pd/ δ -Al ₂ O ₃ (Na) (образец № 1)							
Pd ¹⁺ -CO	2140	1,4 (0,011)	7,7	18,2 (0,140)	47,2	38,6	2,9
Pd ⁰⁺ -CO	2120						
Pd ⁰ -CO	2102	12,9 (0,099)	70,9				
Pd ⁰ -CO	2078	1,6 (0,012)	8,8				
(Pd ⁰) ₂ -CO	1971	2,3 (0,018)	12,6				
0,5 мас.% Pd-0,28 мас.% Co/ δ -Al ₂ O ₃ (Na) (образец № 3)							
Pd ⁰ -CO	2102	13,3 (0,102)	90,5	14,7 (0,113)	47,2	31,1	3,6
Pd ⁰ -CO	2067	1,4 (0,011)	9,5				
0,5 мас.% Pd-0,31 мас.% Zn/ δ -Al ₂ O ₃ (Na) (образец № 6)							
Pd ⁰ -CO	2106	10,1 (0,078)	80,2	12,6 (0,097)	47,2	26,7	4,2
Pd ⁰ -CO	2091	2,1 (0,016)	16,7				
Pd ⁰ -CO	2032	0,4 (0,003)	3,1				
П р и м е ч а н и е . C_{Pds} – концентрация поверхностных атомов палладия, мкмоль/г; C_{Pd} – общая концентрация палладия в катализаторах, мкмоль/г; W_{Pd} – доля поверхностных атомов палладия, %; D – дисперсность распределения атомов палладия, рассчитанная по формуле $D = C_{Pds}/C_{Pd} \cdot 100$ %; $\langle D_{ИКС} \rangle$ – средний диаметр металлических частиц, рассчитанный из данных ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода согласно уравнению [12, 13]: $\langle D_{ИКС} \rangle = (1,12/D) \cdot 100$ (нм), где D – дисперсность распределения атомов палладия, %.							

и 5–7 соответственно) приводит к монотонному снижению конверсий относительно непротитированного катализатора (образец № 1): диенов от 97,6–100,0 до 78,7–96,8 %, олефинов от 58,4–67,1 до 40,0–56,4 % и винилароматических углеводородов от 95,5–99,7 до 62,3–95,0 %. Это обусловлено формированием сплавных биметаллических частиц и экранированием активного компонента атомами промотора. При этом для катализаторов, протитированных цинком (образцы № 5–7), снижение конверсии диеновых, олефиновых и винилароматических углеводородов более значительно по сравнению с Pd-Co/ δ -Al₂O₃(Na) системами (образцы № 2–4), что, исходя из данных ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода (см. табл. 3), можно объяснить большим (на 24,6 %) уменьшением концентрации атомов активного компонента в нулевой степени окисления в протитированных цинком образцах.

Характер изменения конверсий отдельных классов углеводородов (см. табл. 4) — алициклических и алифатических диенов, винилароматических

соединений — также свидетельствует о монотонном уменьшении гидрирующей активности палладиевых катализаторов при введении промотора и увеличении его концентрации.

Сравнительный анализ конверсий отдельных углеводородов (см. табл. 4) для катализаторов, протитированных кобальтом (образцы № 2–4) и цинком (образцы № 5–7), показал, что для циклопентадиена-1,3, 5-метил-циклопентадиена-1,3, суммы углеводородов C₇H₁₀ и стирола несколько большие степени превращения получены на катализаторах, протитированных кобальтом. Это может быть обусловлено тем, что кобальт в меньшей степени блокирует активные многоатомные ансамбли на поверхности частиц Pd, необходимые для адсорбции углеводородов, имеющих в своей структуре две и более π-связей.

Наиболее активные образцы катализаторов — непротитированный Pd/ δ -Al₂O₃(Na) (образец № 1), биметаллические Pd-Co/ δ -Al₂O₃(Na) (образцы № 2 и 3) и Pd-Zn/ δ -Al₂O₃(Na) (образцы № 5 и 6) с мольным соотношением палладия к промотору 1,0 : 0,5 и 1,0 : 1,0 были исследованы на стабильность работы в

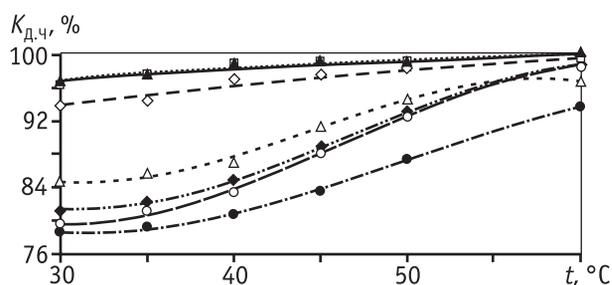


Рис. 3. Зависимость конверсии диенового числа ($K_{д,ч}$) гидрогенизата от температуры для образцов: 0,5 мас.% Pd/ δ -Al₂O₃ (▲), Pd-Co (1,0 : 0,5)/ δ -Al₂O₃ (□), Pd-Co (1,0 : 1,0)/ δ -Al₂O₃ (◇); Pd-Co (1,0 : 1,5)/ δ -Al₂O₃ (◆), Pd-Zn (1,0 : 0,5)/ δ -Al₂O₃ (○); Pd-Zn (1,0 : 1,0)/ δ -Al₂O₃ (△), Pd-Zn (1,0 : 1,5)/ δ -Al₂O₃ (●). (Носитель δ -Al₂O₃ во всех образцах модифицирован 0,5 мас.% Na.)

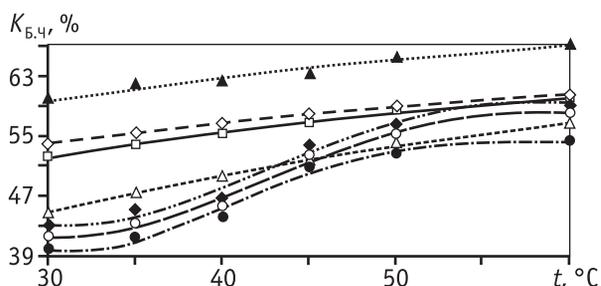


Рис. 4. Зависимость конверсии бромного числа ($K_{б,ч}$) гидрогенизата от температуры для образцов: 0,5 мас.% Pd/ δ -Al₂O₃ (▲); Pd-Co (1,0 : 0,5)/ δ -Al₂O₃ (□); Pd-Co (1,0 : 1,0)/ δ -Al₂O₃ (◇); Pd-Co (1,0 : 1,5)/ δ -Al₂O₃ (◆); Pd-Zn (1,0 : 0,5)/ δ -Al₂O₃ (○); Pd-Zn (1,0 : 1,0)/ δ -Al₂O₃ (△); Pd-Zn (1,0 : 1,5)/ δ -Al₂O₃ (●). (Носитель δ -Al₂O₃ во всех образцах модифицирован 0,5 мас.% Na.)

реакции гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов в БТК-фракции. Испытания проводили в реакторе проточного типа при высокой температуре (100 °C) в течение 100 ч.

Наименьшую стабильность в реакции гидрирования диеновых углеводородов в БТК-фракции показал непрототированный катализатор — образец № 1: после 100 ч работы содержание диенов в составе гидрогенизата увеличилось примерно в 8 раз (рис. 5), что свидетельствует о снижении гидрирующей активности данного образца. Введение в его состав кобальта и цинка приводит к повышению стабильности. Так, для образцов № 2 и 5 с низким (0,5 моль) содержанием промотора концентрация диеновых углеводородов в гидрогенизатах после 100 ч работы составляет 0,33—0,45 г J₂/100 г пробы, а для образцов с мольным соотношением 1,0 : 1,0 (образцы № 3 и 6) остается примерно постоянной (ме-

нее 0,1 г J₂/100 г пробы). Исходя из того, что концентрация центров Льюиса в образцах одинакова (508,9 мкмоль/г), можно предположить, что различие в скорости дезактивации непрототированного и прототированных катализаторов обусловлена разницей в электронном состоянии поверхностных атомов палладия. Так, согласно данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО для непрототированного образца характерно наличие атомов палладия с промежуточными +σ и +1 степенями окисления в количестве 1,4 мкмоль/г (см. табл. 3 и рис. 5). Прототирование катализатора кобальтом и цинком полностью подавляет формирование катионов Pd^{+σ} и Pd¹⁺ и как следствие повышает его стабильность.

Для прогнозирования длительности межрегенерационного цикла работы Pd-Co/ δ -Al₂O₃(Na) и Pd-Zn/ δ -Al₂O₃(Na) катализаторы с мольным соот-

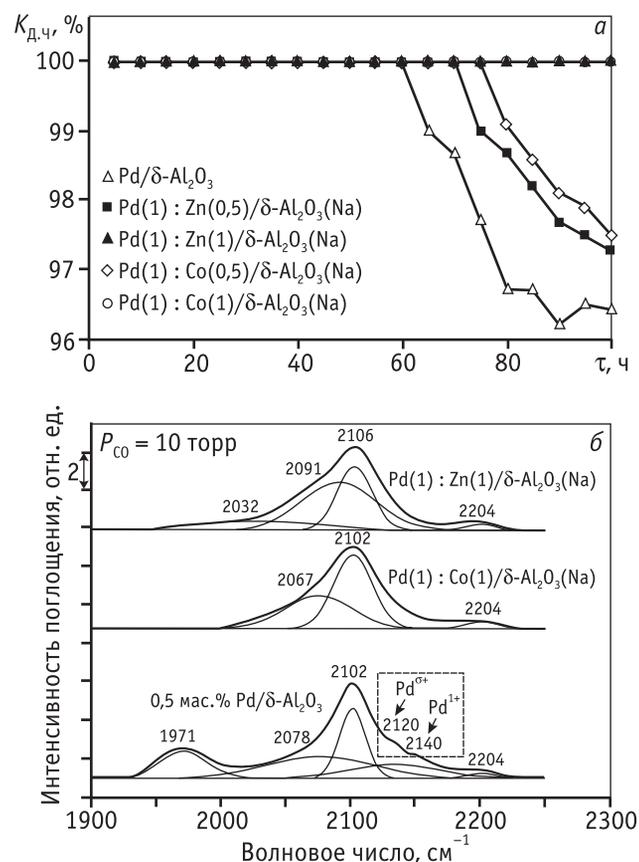


Рис. 5. Значения конверсии диенового числа ($K_{д,ч}$, %) на образцах с разным мольным соотношением Pd : Co(Zn) в ходе испытания в реакции гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов (а) и ИК-спектры исследуемых образцов (б). Условия испытаний образцов: $P = 4,0$ МПа; $t = 100$ °C; $\nu = 2,5$ ч⁻¹; H₂ : ДУ = 250,0 : 1,0 моль/моль; $\tau = 100$ ч

Таблица 4

Влияние природы промотора (Co, Zn) и мольного соотношения Pd : Co(Zn) в катализаторах на конверсию диеновых и винилароматических углеводородов в реакции гидрирования

Наименование углеводорода		Конверсия углеводородов на катализаторах, %						
		Pd/ δ -Al ₂ O ₃ (Na)		Pd-Co/ δ -Al ₂ O ₃ (Na)		Pd-Zn/ δ -Al ₂ O ₃ (Na)		
		1	2	3	4	5	6	7
Соотношение Pd : Co(Zn), моль/моль		–	1,0:0,5	1,0:1,0	1,0:1,5	1,0:0,5	1,0:1,0	1,0:1,5
Алициклические диены	Циклопентадиен-1,3 (ЦПД)	99,5	98,2	97,0	95,5	86,1	85,2	80,3
	5-метилциклопентадиен-1,3	98,7	93,6	93,7	91,3	78,6	77,2	76,4
	Норборнадиен-2,5	99,6	99,7	99,8	85,7	98,4	99,7	81,9
	Сумма углеводородов C ₇ H ₁₀ *	99,2	99,7	98,2	86,0	97,8	95,9	84,2
	ДиЦПД	97,6	99,8	98,9	77,5	99,1	99,7	78,2
Алифатические диены	Изопрен	99,1	97,9	97,1	85,6	97,3	97,7	79,4
	Сумма пипериленов	98,6	99,3	99,2	84,9	99,2	99,2	85,3
Винилароматические углеводороды	Стирол	95,5	91,7	86,7	78,2	64,7	63,8	62,3
	Сумма метилстиролов	96,3	80,6	75,2	72,8	76,1	74,3	71,7

* 1-метилциклогексадиен-1,4; циклогептадиен-1,3; 5,5-диметилциклопентадиен-1,3; 1,2-диметилциклопентадиен-1,3.
Условия гидрирования: 30 °С, скорость подачи БТК-фракции 2,5 ч⁻¹, мольное соотношение углеводородов к водороду – 250.

Таблица 5

Оценка скорости олигомеризации и продолжительности межрегенерационного цикла для промышленного и разработанных биметаллических катализаторов гидрирования

Катализатор	«Жесткий» режим**		Стационарный режим***	Скорость олигомеризации, мкг/(г _{кат} ·ч)	Продолжительность межрегенерационного цикла, мес.
	Концентрация углерода, мас. %	Время работы до снижения активности, ч	Концентрация углерода, мас. %		
0,3%Pd/ γ -Al ₂ O ₃ *	10,5	70	0,15	13,6	≈11
0,5%Pd-0,28% Co/ δ -Al ₂ O ₃ (Na)	12,0	128	0,11	10,0	≈16
0,5%Pd-0,31%Zn/ δ -Al ₂ O ₃ (Na)					

* Промышленный катализатор, используемый на первой стадии гидрирования БТК-фракции.
** Условия каталитических испытаний: P = 4,0 МПа; t = 120 °С; v = 4,0 ч⁻¹; H₂ : ДУ = 100 моль/моль.
*** Условия каталитических испытаний: P = 4,0 МПа; t = 60 °С; v = 2,5 ч⁻¹; H₂ : ДУ = 250 моль/моль; τ = 110 ч.

ношением палладия к промотору 1,0 : 1,0 (образцы № 3 и 6) были испытаны в лабораторных условиях при высокой скорости подачи БТК-фракции (4,0 ч⁻¹) и низком (100 : 1) мольном соотношении диеновых и винилароматических углеводородов к водороду. Образцом сравнения служил промышленный катализатор гидрирования БТК-фракции.

Анализ количества образовавшихся олигомерных отложений на поверхности промышленного и разработанных нами катализаторов показал, что снижение конверсии диеновых и винилароматичес-

ких углеводородов в БТК-фракции начинается на промышленном катализаторе через 70 ч работы при накоплении углерода в количестве ≈10,5 мас.%, а на разработанных — после 128 ч при 12,0 мас.% углерода (см. табл. 5). Испытание этих же образцов в реакции гидрирования в приближенных к промышленным условиях (4,0 МПа, 60 °С, 2,5 ч⁻¹) в течение 110 ч позволило оценить скорость олигомеризации, исходя из количества накопленного за этот период углерода: для разработанных катализаторов она ниже, чем для промышленного катализатора — 10 и

13,6 мкг/(г_{кат}·ч⁻¹) соответственно. Можно ожидать, что по сравнению с промышленным образцом межрегенерационный период работы Pd-Co/δ-Al₂O₃(Na) и Pd-Zn/δ-Al₂O₃(Na) катализаторов значительно увеличится. По результатам экстраполяции скорости олигомеризации во времени, межрегенерационный пробег для разработанных катализаторов составляет 16 мес.

Согласно технико-экономическим расчетам, выполненным производственно-техническим отделом завода «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим», ожидаемый экономический эффект от внедрения в процессе гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов в БТК-фракции разработанных катализаторов (с увеличенным межрегенерационным периодом), исходя из дополнительной выработки товарного бензола, стоимости энергоносителей, вспомогательных компонентов, катализатора и затрат на проведение паро-воздушной окислительной регенерации, составит около 121 млн руб.

Заключение

С целью уменьшения количества олигомерных соединений, образующихся на поверхности катализаторов гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов в БТК-фракции, приводящих к дезактивации катализатора, исследовано влияние природы и содержания промотора на электронное состояние и геометрические характеристики нанесенных палладиевых частиц в Pd-Co/δ-Al₂O₃(Na) и Pd-Zn/δ-Al₂O₃(Na) системах.

Показано, что промотирование 0,5 мас.% Pd/δ-Al₂O₃(Na) катализатора цинком и кобальтом приводит к формированию биметаллического сплава с увеличением среднего диаметра частиц от 2,9 нм для Pd до 4,2 и 3,6 нм для Pd-Zn и Pd-Co соответственно и исчезновению катионных форм палладия, что обуславливает снижение олигомеризующей способности активного компонента и повышение стабильности катализаторов в гидрировании диеновых и винилароматических углеводородов.

Увеличение мольного соотношения промотора к палладию с 0,5 до 1,5 в составе биметаллических Pd-Co/δ-Al₂O₃(Na) и Pd-Zn/δ-Al₂O₃(Na) катализаторов приводит к снижению конверсии диолефинов на 3,2—18,9 %, олефинов на 4,6—20,0 % и винилароматических углеводородов на 4,5—33,2 %, что обусловлено обогащением поверхности активного компонента атомами промотора, приводящим к

экранированию части атомов палладия. Оптимальными мольными соотношениями палладия к промотору в биметаллических Pd-Co/δ-Al₂O₃(Na) и Pd-Zn/δ-Al₂O₃(Na) системах являются 1,0 : 0,5 и 1,0 : 1,0 соответственно.

Биметаллические Pd-Co/δ-Al₂O₃(Na) и Pd-Zn/δ-Al₂O₃(Na) катализаторы с мольным соотношением палладия к промотору 1,0 : 1,0 характеризуются большей стабильностью каталитического действия в реакции гидрирования диеновых углеводородов в БТК-фракции, чем непромотированный катализатор. Ожидаемая продолжительность межрегенерационного периода их работы составляет до 16 мес.

Для проведения процесса гидрирования БТК-фракции в промышленных условиях рекомендован Pd-Co/δ-Al₂O₃(Na) катализатор, характеризующийся большей по сравнению с Pd-Zn/δ-Al₂O₃(Na) гидрирующей активностью диеновых и винилароматических углеводородов.

Литература

1. Ламберов А.А. Влияние химического модифицирования на олигомеризующую способность алюмооксидного носителя Pd-Al₂O₃ катализатора / А.А. Ламберов, И.Ф. Халилов, И.Р. Ильясов, А.Ш. Бикмурзин, В.М. Шатилов, И.Ф. Назмиева // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 8. С. 1320—1328.
2. Mornar A. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio-, and stereo-selectivity / A. Mornar, A. Sarkany, M. Varga // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. V. 173. P. 185—221.
3. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе / Е.А. Паукштис. Новосибирск: Наука, 1992. 255 с.
4. Методика ASTM D 3663—99 «Стандартный метод определения углерода и серы в катализаторах и носителях катализаторов».
5. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов / А.А. Давыдов. Новосибирск: Наука, 1984. 93 с.
6. Gregorio F.Di. Characterization of well faceted palladium nanoparticles supported on alumina by transmission electron microscopy and FT-IR spectroscopy of CO adsorption / F.Di Gregorio [et al.] // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 352. P. 50—60.
7. Piqueras C.M. Pd-γAl₂O₃ applied to triglycerides hydrogenation with supercritical propane: Experimental and theoretical catalysts characterization / C.M. Piqueras [et al.] // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 347. P. 1—10.

8. *Pattamakomsan K.* Effect of mixed Al₂O₃ structure between θ - and α -Al₂O₃ on the properties of Pd/Al₂O₃ in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene / K. Pattamakomsan [et al.] // *Catalysis Communications*. 2010. V. 11. P. 311–316.
9. *Chen C.-S.* Hydrogen adsorption sites studied by carbon monoxide adsorption to explain the hydrogenation activity of benzene on Pd and Pt catalysts / C.-S. Chen, J.-H. Lin, H.-W. Chen // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 298. P. 161–167.
10. *Correa C.M.* Supported bimetallic Pd–Co catalysts: characterization and catalytic activity / C.M. Correa, F.C. Cast-rillyn // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. V. 228. P. 267–273.
11. *Машковский И.С.* Новые высокоселективные катализаторы гидрирования на основе биметаллических ацетатных комплексов / И.С. Машковский [и др.] // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50. № 5. С. 798–805.
12. *Tkachenko O.P.* An easy way to Pd–Zn nanoalloy with defined composition from a heterobimetallic Pd(μ -OOCMe)₄Zn(OH)₂ complex as evidenced by XAFS and XRD / O.P. Tkachenko [et al.] // *Catalysis Letters*. — 2006. V. 112. P. 155–161.

УДК 66.097.5; 66.097.3;
661.666.1; 661.898

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО НИЗКОЗОЛЬНОГО УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В БЕНЗОЛ

© 2013 г. **П.В. Кугатов**¹,
Б.С. Жирнов¹,
Ю.В. Сузовикин²

¹ Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Салават (Филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ в г. Салавате)

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук» (ИППУ СО РАН), г. Омск

Введение

В промышленности широко применяются катализаторы на основе редких и благородных металлов, таких как платина, палладий и т.д. При этом для более эффективного использования самого металла его наносят на носители — материалы, обладающие

высокой удельной площадью поверхности и механической прочностью, инертностью и термической стабильностью [1].

Наибольшее распространение получили оксидные и углеродные носители. При этом углеродные носители обладают рядом преимуществ. Во-первых, углеродные материалы стойки к действию кислых и щелочных сред. Во-вторых, технология извлечения ценных компонентов из отработанных катализаторов на углеродной основе более предпочтительна с технико-экономической и экологической точки зрения, так как предусматривает огневую перера-

Кугатов П.В. — аспирант, ассистент кафедры химико-технологических процессов Филиала ФГБОУ ВПО УГНТУ. E-mail: kugpr@mail.ru

Жирнов Б.С. — д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой химико-технологических процессов того же университета. E-mail: jbc2@mail.ru

Сузовикин Ю.В. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ИППУ СО РАН. E-mail: suruv@mail.ru