

47. Puurunen R.L., Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I. // Journal of Catalysis. 2003. Vol. 213. P. 281.
48. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. // Журнал неорганической химии. 1996. Т. 35. № 5. С. 1347.
49. Rombi E., Cutrufello M.G. et al. // Applied Catalysis A: General. 2003. № 251. P. 255.
50. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983. 208 с.

УДК 665.656.02

ИЗУЧЕНИЕ РОЛИ СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ В КАТАЛИЗАТОРАХ $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАНА

© 2013 г. **М.Д. Смоликов**^{1,3},
В.Б. Гончаров², **Е.М. Садовская**²,
К.В. Казанцев¹, **Е.В. Затолокина**¹,
Д.И. Кирьянов¹, **Е.А. Паукштис**²,
Б.С. Бальжинимаев²,
А.С. Белый^{1,3}

¹ Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

³ Омский государственный технический университет

Введение

Реакции скелетной изомеризации алканов лежат в основе процессов получения компонентов экологически чистых бензинов [1]. В последнее время для этих процессов в качестве катализаторов ис-

пользуют твердые кислоты, к числу которых относят цеолиты и оксиды металлов, модифицированные анионами SO_4^{2-} , в первую очередь сульфатированный диоксид циркония (SO_4/ZrO_2), которые проявляют суперкислотные свойства и активно изомеризуют алканы при низких температурах [2, 3]. Однако, несмотря на высокую селективность процесса на SO_4/ZrO_2 , эта система быстро дезактивируется с необратимой потерей активности. Введение платины значительно повышает активность и особенно стабильность катализатора $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ в реакции изомеризации C_5 — C_6 парафинов в среде водорода [4—6], так как платина способна подавлять процессы коксообразования. Высказывается предположение, что водород, активируясь на платине, диффундирует на носитель, способствуя образованию новых кислотных центров [6—9]. Кроме того, Pt может участвовать в гидридном переносе при изомеризации парафинов на кислотных центрах [10, 11].

В настоящей работе исследовано влияние электронного состояния платины на каталитическую активность кислотного катализатора состава

Смоликов М.Д. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-33-34.

E-mail: smolikov@ihcp.oscsbras.ru

Гончаров В.Б. — д-р хим. наук, ведущий науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-86-79.

E-mail: GVB@catalysis.ru

Садовская Е.М. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: sadovsk@catalysis.ru

Казанцев К.В. — инженер Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-33-34. E-mail: ogelend@rambler.ru

Затолокина Е.В. — мл. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: ezat@ihcp.oscsbras.ru

Кирьянов Д.И. — технолог того же института. Тел. тот же.

Паукштис Е.А. — д-р хим. наук, зав. лабораторией Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-36-83. E-mail: pau@catalysis.ru

Бальжинимаев Б.С. — д-р хим. наук, зав. отделом того же института. Тел.: (383) 330-97-70. E-mail: balzh@catalysis.ru

Белый А.С. — д-р хим. наук, зав. лабораторией Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-33-34.

E-mail: belyi@ihcp.oscsbras.ru

Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ в реакции изомеризации *n*-гексана в среде водорода.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

Для проведения исследований использовали кислотные катализаторы, не содержащие платину, — γ -Al₂O₃ и SO₄/ZrO₂/Al₂O₃, и катализаторы с нанесенной платиной — Pt/Al₂O₃ и Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃. Их химический состав и обозначения приведены в табл. 1. Кроме того, был исследован образец, представляющий собой механическую смесь катализаторов Pt/Al₂O₃ и SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ в массовом соотношении 1 : 1.

Катализатор SZA был приготовлен путем щелочного осаждения гидроксида циркония из водного раствора ZrO(NO₃)₂, имеющего концентрацию 90 г/л в пересчете на ZrO₂. Осаждение гидроксида циркония проводили при температуре 60—65 °С, добавляя к раствору соли циркония раствор аммиака до pH 9,5—10. Полученный осадок промывали, сушили при 120 °С, затем обрабатывали 12 %-ным раствором серной кислоты. К подсушенному материалу после увлажнения водой добавляли гидроксид алюминия псевдобемитной структуры в качестве связующего, сушили при 120 °С и прокачивали в токе осушенного воздуха при 650 °С. Диоксид циркония в кислотном катализаторе после сульфатирования и прокалики представлен тетрагональной фазой *t*-ZrO₂.

Для приготовления образца Pt/SZA кислотный катализатор SZA пропитывали водным раствором H₂PtCl₆, взятым из расчета содержания платины в готовом катализаторе 0,40 мас.%. Затем образец сушили при 120 °С и прокачивали в токе осушенного воздуха при 450 °С.

Для приготовления катализатора Pt/Al₂O₃ использовали γ -Al₂O₃, который предварительно прокачивали при 580 °С, вакуумировали для удаления

воздуха из пор с целью предотвращения растрескивания тонких пор. Вакуумированный носитель пропитывали водным раствором H₂PtCl₆, взятым из расчета 0,4 % Pt от массы носителя с добавлением раствора соляной кислоты (3 % HCl от массы носителя) для обеспечения однородной пропитки и равномерности распределения Pt по грануле носителя. Пропитанный носитель промывали дистиллированной водой для удаления неадсорбировавшихся компонентов раствора из порового пространства, сушили на воздухе при 120 °С и прокачивали в токе осушенного воздуха при 500 °С. Перед каталитическими испытаниями образец Pt/Al₂O₃ восстанавливали водородом при 500 °С.

Механическую смесь готовили смешением и растиранием в агатовой ступке «металлического» (Pt/Al₂O₃) и «кислотного» (SZA) компонентов в массовом соотношении 1 : 1. Затем полученный порошок прессовали при давлении 9 МПа и измельчали в ступке с отбором фракции 0,25—0,75 мм для каталитических испытаний.

Методики исследования

Каталитические испытания образцов в реакции изомеризации *n*-гексана проводили на проточной установке с изотермическим трубчатым реактором со стационарным слоем катализатора и расположенным по оси реактора термпарным карманом. В реактор загружали 2 см³ катализатора фракции 0,25—0,75 мм.

Алюмоплатиновый катализатор Pt/Al₂O₃ перед загрузкой в реактор активировали в отдельной установке в токе очищенного водорода со ступенчатым подъемом температуры до 500 °С и выдержкой в течение 1 ч при этой температуре.

Кислотный катализатор SZA перед приготовлением механической смеси для каталитических испытаний прокачивали в токе осушенного воздуха при температуре 650 °С. Дальнейшую активацию катализаторов и смеси проводили непосредственно в каталитической установке в токе очищенного водорода при 270 °С в течение 2 ч. Каталитическое тестирование проводили в интервале температур 140—400 °С при давлении 1,5 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 2 ч⁻¹ и мольном соотношении H₂/*n*-C₆ = 3/1.

Сырье — *n*-гексан марки ХЧ, осушенный на молекулярном сите NaX, подавали насосом-дозатором в тройник для смешения с водородом и затем в реактор. Продукты реакции анализировали on-line с по-

Таблица 1

Химический состав катализаторов

Образец	Обозначение	Содержание, мас. %			
		Pt	SO ₄	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
γ -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	—	—	—	100
SO ₄ /ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	SZA	—	6	24	70
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	0,40	—	—	99,60
Pt/SO ₄ /ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	Pt/SZA	0,40	6	24	Остальное

мощью хроматографа «Цвет-800» на капиллярной колонке Petrocol DH 50.2.

ИК-спектры снимали в области $4000\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре (Shimadzu 8300), оборудованном приставкой диффузного отражения DRS-800. Перед спектроскопическими исследованиями образцы активировали в вакууме и восстанавливали в специальной установке с использованием переносной кюветы. Для регистрации спектров использовали кварцевую кювету, снабженную окном из CaF_2 . Для исследования состояния платины на предварительно обработанные и вакуумированные образцы (фракция $0,25\text{--}0,75\text{ мм}$) напускали 30 торр CO при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$. После регистрации спектра образец вакуумировали при комнатной температуре с повторной регистрацией спектра.

Адсорбционные исследования для оценки дисперсности платины, количеств адсорбированного кислорода и водорода осуществляли по методике кислородно-водородного ($\text{O}_2\text{--H}_2$) титрования и O_2 -хемосорбции [12, 13].

Изотопный H/D обмен проводили в описанном выше проточном трубчатом реакторе при $200\text{ }^\circ\text{C}$. Загрузка катализатора в реактор составляла $0,2\text{ г}$ фракции $0,2\text{--}0,5\text{ мм}$. Химический и изотопный состав газов на выходе из реактора регистрировали квадрупольным масс-спектрометром VG SEBSORLAB 200D.

Загруженные в реактор катализаторы активировали в токе очищенного и осушенного водорода в течение 10 ч при $270\text{ }^\circ\text{C}$. Изотопные эксперименты проводили в изотермическом режиме при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ по методике SSITKA (Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis): сначала в реактор подавали смесь $1,2\text{ об.}\% \text{ H}_2$ в азоте, а после установления адсорбционно-десорбционного равновесия переключали поток, подавая на вход в реактор смесь $1,2\text{ об.}\% \text{ D}_2$ в азоте. В течение всего времени обмена определяли концентрацию H_2 , HD и D_2 , расход смеси поддерживали на уровне 4 л/ч в обоих случаях [24].

Результаты и их обсуждение

Изомеризация *n*-гексана

Результаты каталитических испытаний суперкислотных катализаторов $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, смеси ($\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), а также катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены в табл. 2.

Образец SZA первоначально проявляет высокую каталитическую активность в реакции изомеризации *n*-гексана, выход изомеров гексана по истечении

10 мин опыта составляет $82,7\text{ }\%$. С увеличением продолжительности опыта до 30 мин показатели активности существенно снижаются. Выход продуктов изомеризации при $140\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ составляет примерно $4\text{--}5\text{ }\%$ при селективности до $100\text{ }\%$. С повышением температуры до $220\text{ }^\circ\text{C}$ выход продуктов изомеризации увеличивается до $11\text{--}14\text{ }\%$, однако селективность по изогексанам уменьшается за счет увеличения выхода продуктов крекинга.

Введение в состав SZA платины приводит к значительному повышению стабильности работы каталитической системы Pt/SZA . Выход продуктов изомеризации при $140\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ достигает $83,7\text{--}86,8\text{ }\%$ при селективности по изогексанам $94\text{--}97\text{ }\%$. В продуктах реакции присутствуют 2-метилпентан и 3-метилпентан, продукты глубокой изомеризации — 2,2- и 2,3-диметилбутаны, а также продукты крекинга $\text{C}_1\text{--C}_5$ (см. табл. 2). Повышение температуры до $200\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ существенно уменьшает выход изомеров (до $71,2\text{--}74,7\text{ }\%$), селективность резко (до $76\text{--}83\text{ }\%$) уменьшается вследствие развития реакций крекинга. Таким образом, введение в катализатор платины существенно увеличило конверсию и выход изомеров гексана.

С целью выяснения влияния состояния платины на каталитические характеристики были проведены опыты по изомеризации *n*-гексана на смеси катализаторов, когда к малоактивному кислотному компоненту SZA добавили равное по массе количество алюмоплатинового катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Алюмоплатиновые катализаторы сами по себе являются активными катализаторами изомеризации. Однако для платинового катализатора оптимальной с точки зрения активности в реакции изомеризации является область температур выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ (см. табл. 2), что характерно для высокотемпературной изомеризации по бифункциональному механизму [14]. В классическом виде бифункциональный механизм подразумевает независимое действие «металлических» и «кислотных» центров. В наших работах [15–17, 21, 22] было установлено, что в катализаторах $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, модифицированных ионами хлора (а также брома и фтора), атомы Pt стабилизированы химическим взаимодействием с поверхностными центрами оксида алюминия — выходящими на поверхность катионами Al^{3+} (L — центры Льюиса) и ионами галоида с образованием поверхностного комплекса состава $[\text{PtO}_x\text{X}_y]$, где X — Br, Cl, F.

Вернемся к результатам табл. 2 для смешанного катализатора. По значениям конверсии и выходу

Таблица 2

Показатели изомеризации *n*-гексана на исследуемых катализаторах

Катализатор	<i>t</i> , °C	Конверсия, %	Селективность, мас.%	Выход углеводородов, мас.%		(ΣDMB/ΣC ₆)·100 %
				Σ <i>i</i> -C ₆	ΣDMB	
SZA	140*	89,6*	92*	82,7*	40,2*	43,2*
	140	3,9	100	3,9	0,6	0,6
	160	5,6	100	5,6	0,8	0,8
	180	12,5	98	12,2	1,9	1,9
	200	11,6	95	11,0	1,7	1,7
	220	14,9	91	13,6	2,0	2,0
Pt/SZA	140	89,8	97	86,8	38,1	39,3
	160	89,3	94	83,7	33,7	35,7
	180	89,5	91	81,5	28,2	30,7
	200	90,3	83	74,7	26,4	31,3
	220	93,1	76	71,2	21,1	27,0
SZA + Pt/Al ₂ O ₃	180	30,2	99	29,8	4,9	4,9
	220	65,8	93	61,0	11,9	12,5
	260	83,3	65	53,9	13,4	19,0
Pt/Al ₂ O ₃	360	25,1	90	22,5	2,7	12,0
	400	51,4	86	44,5	8,1	18,2
	450	82,6	53	43,6	10,1	23,2
	500	97,5	6	6,3	1,4	22,2
* Показатели на десятой минуте после подачи <i>n</i> -гексана, остальные показатели на 30-й минуте опыта. ΣDMB – сумма изомеров 2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан.						

изомеров смесевый катализатор с ионной платиной занимает промежуточное положение между индивидуальными катализаторами Pt/Al₂O₃ и Pt/SZA. Добавка в механическую смесь к алюмоплатиновому катализатору кислотного компонента смещает реакцию в область температур значительно ниже 360–420 °C, которая характерна для классического бифункционального механизма изомеризации на Pt-X/Al₂O₃ катализаторах. Температурный интервал оптимальной изомеризирующей активности с максимальным выходом изомеров гексана для смесового катализатора — кислотного компонента SZA с комплексами [PtO_xCl_y] в Pt/Al₂O₃ — находится в области температур 200–240 °C. Для механических смесей SZA с катализатором Pt/SiO₂ (металлические атомы Pt⁰), как было показано в нашей работе [18], температурный интервал изомеризации составляет 350–420 °C.

Из полученных результатов следует, что ионное состояние Pt играет важную роль в катализе реакции изомеризации гексана как в случае бифункционального катализа на алюмоплатиновых катализаторах, так и в катализе на кислотной системе SZA. В механических смесях катализаторы с ионной платиной активны при значительно более низких температурах по сравнению со смесями кислотного компонента SZA и катализатора Pt/SiO₂ (металлические атомы Pt⁰) [18].

Состояние платины в катализаторах и адсорбционные свойства

Результаты исследования состояния Pt в суперкислотном катализаторе Pt/SZA методом ИК-спектроскопии диффузного отражения с использованием CO в качестве зонда показаны на рис. 1.

После адсорбции CO в спектре наблюдаются по-

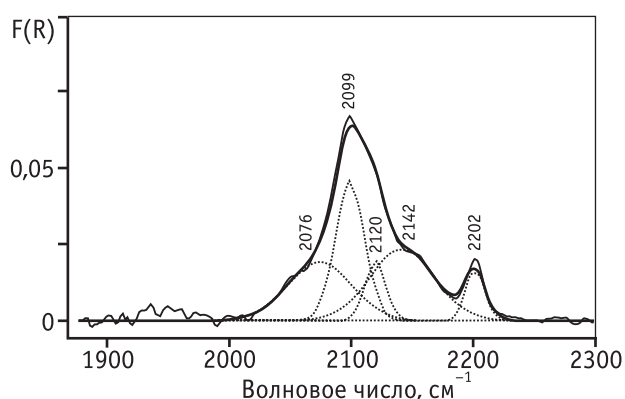


Рис. 1. ИК-спектры диффузного отражения $\text{CO}_{\text{адс}}$ на восстановленной ($270\text{ }^{\circ}\text{C}$) поверхности катализатора Pt/ SZA

лосы поглощения с максимумами при 2076, 2099, 2120, 2142 и 2202 см^{-1} . Последняя полоса характерна для комплексов CO с ЛКЦ на поверхности SZA [19, 20]. Полоса при 2142 см^{-1} может быть отнесена к линейным комплексам CO с ионами Pt^+ в составе поверхностных комплексов $\text{CO}-(\text{Pt}-\text{O}-\text{SO}_3)$ [19, 20]. Частоты 2099 и 2123 см^{-1} могут быть отнесены к частотам колебаний CO, адсорбированного в линейной форме на частицах типа $(\text{Pt}-\text{H})^{\delta+}$. Полоса поглощения 2076 см^{-1} обусловлена адсорбцией CO на металлических атомах Pt^0 . Смещение частоты поглощения адсорбированного CO до 2099 см^{-1} с типичных для металла значений 2070–2080 см^{-1} указывает на присутствие металлической платины, на которую сильно влияют кислотные центры SO_4/ZrO_2 [20]. Отметим, что мостиковая форма адсорбированного CO не обнаружена.

Исследование методом ИК-спектроскопии состояния платины в алюмоплатиновых катализаторах состава Pt-X/ Al_2O_3 (где X — Br, Cl, F) выполнено нами в работах [15, 16, 22]. Отличительной особенностью галоидсодержащих катализаторов является

присутствие в ИК-спектрах полос поглощения 2128, 2123, 2167 и 2172 см^{-1} , принадлежащих линейным формам адсорбированного CO, но на окисленных центрах платины. Сделан вывод, что даже после тренировки в H_2 при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в алюмоплатиновых катализаторах, использованных нами в настоящей работе, не происходило полного восстановления нанесенной на оксид алюминия платины.

Полученные спектральные характеристики убедительно свидетельствуют о том, что в изученных каталитических системах присутствует ионная платина. Для алюмоплатиновых систем ионная платина идентифицирована в виде комплекса $[\text{PtO}_x\text{X}_y]$ [21] на льюисовских кислотных центрах. В кислотном катализаторе Pt/SZA ионная форма Pt предположительно размещена в окрестностях также центров Льюиса в виде структур типа $(\text{SO}_3-\text{O})-\text{Pt}$ [19]. Поверхностные комплексы $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$ с ионами платины имеют специфические свойства, в частности адсорбируют водород со стехиометрией H/Pt близкой к 2 [21].

В табл. 3 показаны значения поглощения кислорода, полученные из данных (O_2-H_2) -титрования и O_2 -хемосорбции для серии катализаторов Pt-X/ Al_2O_3 (где X — Br, Cl, F), модифицированных различными галоидами [22]. Из адсорбционных данных были рассчитаны количества адсорбированного водорода, приходящегося на один поверхностный атом платины H/Pt_s в каждом катализаторе.

Видно, что в серии катализаторов Pt-X/ Al_2O_3 способность поверхностных атомов Pt адсорбировать водород увеличивается в ряду галоидов $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$. Известно, что в этом же ряду усиливаются кислотные свойства гамма-оксида алюминия при добавлении галоидов [14]. В этом смысле для систем Pt/ Al_2O_3 , модифицированных галоидами слабой и средней силы кислотности — бромом и хлором, зна-

Таблица 3

Адсорбционные характеристики Pt в катализаторах: дисперсность, поглощение кислорода при хемосорбции (ОС) и титровании (ОТ), количество адсорбированного водорода [22]

Образец	Дисперсность Pt_s/Pt_t , % *	Поглощение кислорода, ат.О / ат. Pt_t		H/Pt_t	H/Pt_s
		ОТ	ОС		
Pt-Br/ Al_2O_3	91	1,37	0,51	1,72	1,89
Pt-Cl/ Al_2O_3	100	1,50	0,50	2,0	2,0
Pt-F/ Al_2O_3	100	1,79	0,60	2,38	2,38
Pt/ $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	16	0,24	0,02	0,44	2,75

* Pt_s и Pt_t — количество поверхностных атомов платины и общее количество атомов платины соответственно.

чения удельной хемосорбции близки и составляют $H/Pt_s = 1,89 \pm 2,0$. При модифицировании сильным галоидом — фтором — хемосорбционная способность к водороду возрастает до значения $H/Pt_s = 2,38$. При переходе к суперкислотной системе Pt/SZA наблюдается дальнейшее увеличение количества адсорбированного водорода до значения $H/Pt_s = 2,75$.

Высокая адсорбционная способность ионной платины к водороду может иметь отношение к объяснению высоких каталитических показателей в условиях осуществления реакции изомеризации в среде водорода. При проведении реакции в среде инертного газа — азота или гелия — происходила быстрая, в течение нескольких минут, дезактивация с потерей активности аналогично случаю, когда для изомеризации в нашей работе мы использовали кислотный компонент SZA без платины (см. табл. 2). Поэтому для объяснения роли состояния Pt и ее влияния на характер адсорбции водорода был изучен изотопный H/D обмен на Pt/SZA и Pt/Al₂O₃ катализаторах.

Изотопный H/D обмен по методу SSITKA

Динамические особенности дейтериеобмена при выполнении экспериментов методом SSITKA проявляются при переходе к безразмерным изотопным переменным [24], а именно к атомным изотопным долям (α_i):

$$\alpha_D = \frac{2D_2 + HD}{2(D_2 + HD + H_2)}, \quad \alpha_H = \frac{2H_2 + HD}{2(D_2 + HD + H_2)},$$

$$\alpha_D + \alpha_H = 1$$

и молекулярной доле HD (f_{HD}) в газофазном водорододе:

$$f_{HD} = \frac{HD}{H_2 + HD + D_2},$$

где H₂, D₂, HD — соответственно концентрации в газовой фазе водорода, дейтерия, и смешанной формы.

Образцы Pt/SZA и SZA

На рис. 2 приведены зависимости атомной изотопной доли α_H и молекулярной доли смешанного водорода f_{HD} от времени, полученные при переключении потока смеси с (H₂ + N₂) на поток (D₂ + N₂) на образцах катализаторов Pt/SZA и SZA.

На образце SZA атомная изотопная доля дейтерия в газовой фазе (α_D) и молекулярная доля HD (f_{HD}) практически мгновенно (синхронно с меткой

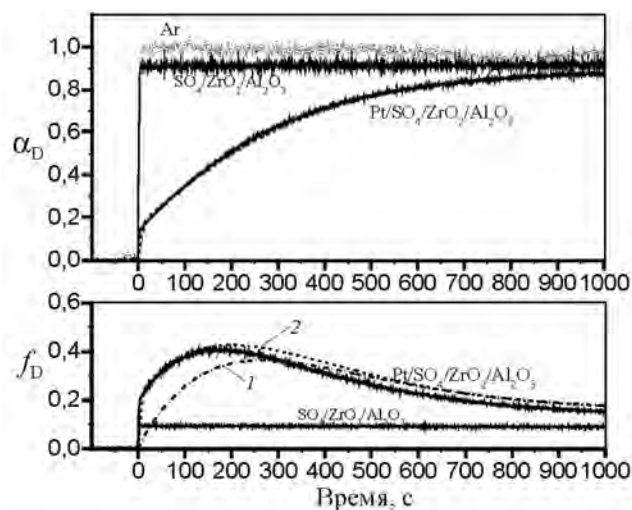


Рис. 2. SSITKA на Pt/SZA и SZA (сплошные линии — эксперимент, пунктир — расчет)

аргоном) выходят на уровень, соответствующий их содержанию в исходной смеси. Это означает, что скорости обмена пренебрежимо малы.

На катализаторе Pt/SZA наблюдается скачок α_D и f_{HD} в момент переключения смеси и в дальнейшем — медленное приближение к изотопному составу исходной смеси. То, что изотопная доля дейтерия на выходе из реактора на протяжении длительного времени остается меньше, чем в исходной смеси, свидетельствует о протекании межфазного обмена и большом количестве способных к обмену атомов водорода на поверхности катализатора. Количество поверхностного водорода, участвующего в обмене, рассчитанное по величине площади между кривыми $\alpha_D(t)$, составляет $84 \cdot 10^{19}$ ат./г катализатора.

Молекулярная изотопная доля f_{HD} сначала растет, достигая максимума при степени изотопного замещения поверхностного водорода 50 %. После этого f_{HD} уменьшается, постепенно приближаясь к доле HD в исходной смеси.

Образцы Pt/Al₂O₃ и Al₂O₃

На рис. 3 приведены зависимости α_D и f_{HD} , полученные при переключении смеси с (H₂ + N₂) на (D₂ + N₂) на образце Pt/Al₂O₃, а также на образце носителя γ -Al₂O₃.

На Al₂O₃, изотопный состав смеси на выходе изменяется синхронно с изменением концентрации аргона, т.е. скорость H/D обмена (как и на SZA) пренебрежимо мала.

На образце Pt/Al₂O₃ в начальный период времени после переключения смеси изотопная доля дейте-

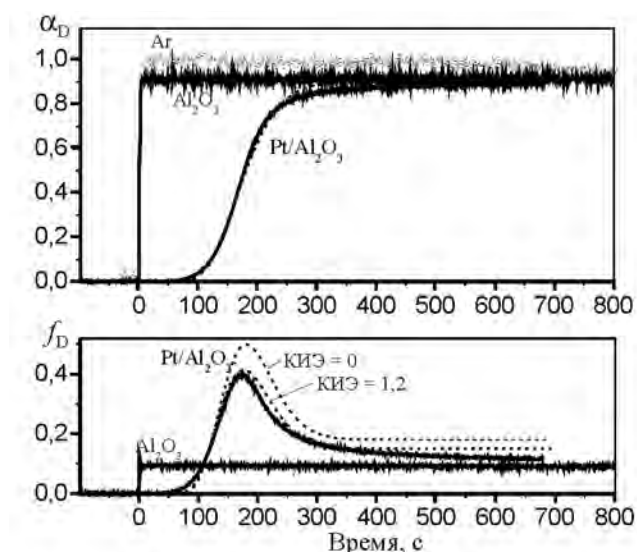


Рис. 3. SSITKA на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3 (сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчет)

рия на выходе из реактора близка к нулю, т.е. весь дейтерий из газовой фазы переходит на катализатор, что свидетельствует об очень высокой скорости межфазного обмена. Концентрация обмененных атомов водорода на поверхности $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет $130 \cdot 10^{19}$ ат./г катализатора.

Наблюдаемая скорость обмена на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ существенно выше, чем на образце Pt/SZA . Об этом свидетельствует крутизна изменения графиков $\alpha_D(t)$ во времени. На обоих типах носителей SZA и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ изотопный H/D обмен при отсутствии Pt практически не наблюдается. Можно предположить, что наблюдаемые различия скоростей обмена могут быть связаны с состоянием платины в суперкислотной системе.

Механическая смесь $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SZA}$

На рис. 4 приведены зависимости α_D и f_{HD} , полученные на образце смеси с массовым соотношением металлического $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и кислотного SZA компонентов 1 : 1.

Если бы изотопный обмен в механической смеси происходил независимо на каждом из компонентов, то динамика отклика на образце механической смеси совпала бы с $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 3), поскольку скорость обмена на кислотном компоненте близка к нулю (см. рис. 2). В данном случае мы видим явное отличие: площади между кривыми α_D и кривыми $\alpha_D(t)$ и $\alpha_D^{\text{inlet}}(t)$ в случае механической смеси примерно в полтора раза больше по сравнению с $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Интервал времени, в течение которого сте-

пень обмена дейтерированного водорода в газовой фазе близка к 100 % (α_D и f_{HD} близки к нулю), также увеличивается, примерно в полтора раза, что свидетельствует об очень высокой скорости обмена на кислотном компоненте в смеси, сравнимой со скоростью обмена на металлическом компоненте. Следовательно, образующиеся в результате диссоциации атомы водорода мигрируют с металлического на кислотный компонент. Количество атомов водорода, замещаемых на кислотной составляющей смеси, можно определить по величине площади между кривыми $\alpha_D(t)$ для смеси и для чистого катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для данного образца с соотношением компонентов 1 : 1 оно составляет $70 \cdot 10^{19}$ ат./г кислотного компонента, что близко концентрации обмененного водорода на образце Pt/SZA ($84 \cdot 10^{19}$ ат./г). Из этого можно заключить, что в обмен на образце механической смеси включается подавляющая часть ОН-групп кислотного компонента.

В литературе рассматриваются два механизма (типа) межфазного обмена водорода на платине [23]:

тип I — одностадийный обмен молекулы водорода с адсорбированным атомом водорода через образование трехатомного комплекса;

тип II — двухстадийный обмен, включающий предварительную стадию диссоциации молекулярного водорода.

В зависимости от типа обмена скорость образования HD выражается одним из следующих уравнений:

тип I :

$$C_{\text{H}_2} \left(\frac{f_{\text{HD}}}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \frac{f_{\text{HD}}}{\partial \xi} \right) = -bR_{\text{Pt}} [\alpha_D^g (1 - \alpha_D^{\text{Pt}}) + \alpha_D^{\text{Pt}} (1 - \alpha_D^g) - f_{\text{HD}}], \quad (1)$$

тип II:

$$C_{\text{H}_2} \left(\frac{f_{\text{HD}}}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \frac{f_{\text{HD}}}{\partial \xi} \right) = -bR_{\text{Pt}} [2\alpha_D^{\text{Pt}} (1 - \alpha_D^{\text{Pt}}) - f_{\text{HD}}]. \quad (2)$$

Согласно литературным данным на металлической платине H/D обмен по механизму первого типа протекает только при очень низких температурах (до 150 К) [23]. При более высоких температурах обмен протекает через диссоциацию водорода по механизму второго типа.

Численный анализ зависимости $f_{\text{HD}}(t)$ на образцах механической смеси и на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показал, что обмен, как и предполагалось, реализуется по диссоциативному механизму (тип II). Введя неболь-

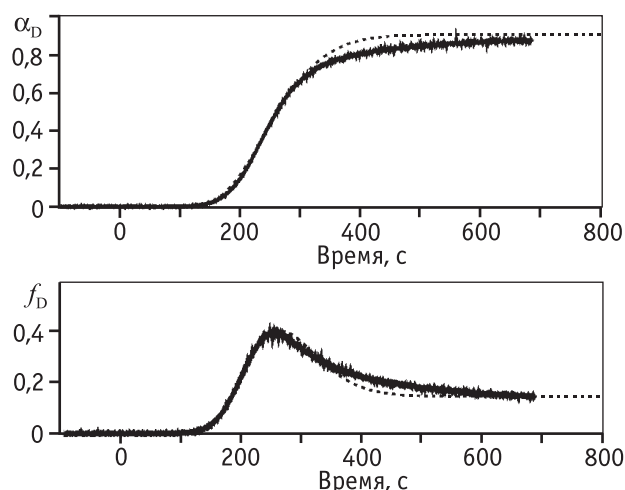


Рис. 4. SSITKA на образце механической смеси (SZA + Pt/Al₂O₃) (сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчет)

шую поправку на кинетический изотопный эффект (КИЭ), мы в соответствии с уравнением (2) описали результаты экспериментов (см. рис. 3, 4).

Совершенно неожиданный результат был получен при моделировании динамики отклика $f_{HD}(t)$ на суперкислотном образце Pt/SZA. На рис. 2 приведены зависимости $f_{HD}(t)$, рассчитанные по уравнению (2) — кривая 1, и уравнению (1) — кривая 2, в сравнении с экспериментальной кривой отклика. Видно, что в данном случае наблюдаемая динамика отклика соответствует механизму первого типа (кривая 2).

Если исходить из классической интерпретации механизма обмена первого типа, исключаяющего стадию адсорбции и диссоциации водорода, тогда непонятно, каким образом на поверхности Pt/SZA в обмен включаются OH-группы носителя. Как показано в данной работе, скорость их обмена с молекулярным водородом при отсутствии платины пренебрежимо мала. Кроме того, известно, что на металлической Pt диссоциация водорода происходит уже при 100 К. Поэтому исключить из схемы обмена стадию взаимодействия с участием платины не представляется возможным.

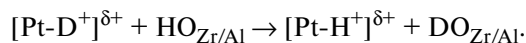
Интерпретировать результаты H/D обмена для системы Pt/SZA с позиций механизма изотопного обмена I типа возможно, если предусмотреть, что на стадии диссоциации молекулярного водорода образуются две адсорбированные формы водорода, одна из которых участвует в изотопном обмене.

В рамках такой интерпретации можно объяснить наблюдаемую динамику H/D обмена на катализато-

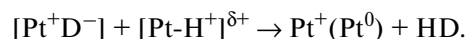
ре Pt/SZA. Согласно данным ИКС с использованием молекул-зондов CO нанесенная Pt в данной системе описывается набором состояний, включающих окисленную платину Pt⁺ и металлические атомы Pt⁰, в том числе с подзарядкой Pt^{δ+}, обусловленной взаимодействием с протонами бренстедовских кислотных центров (БКЦ). Можно предположить, что атомы Pt образуют последовательность зарядовых состояний с различной способностью активировать и удерживать адсорбированный водород, что способствует миграции атомов водорода и протеканию H/D обмена следующим образом. Первоначально молекула дейтерия адсорбируется и диссоциирует на платиновом центре с различным состоянием Pt, образуя две формы адсорбированного водорода на поверхности катализатора:



Наблюдаемые в ИК-спектрах (см. рис. 1) полосы поглощения CO_{адс} 2199 и 2120 см⁻¹ обусловлены существованием в катализаторах Pt/SZA комплексов (Pt-H)^{δ+}, в которых металлические атомы Pt взаимодействуют с протоном от БКЦ [19, 20]. Можно предположить, что именно эта форма металла, изначально ассоциированная с протонами, будет проявлять и наибольшую активность в H/D обмене с OH-группами носителя:



На заключительной стадии происходит рекомбинация водорода на платиновых центрах с выделением обмененного водорода:



В результате получается трехатомный изотопный обмен, который описывается уравнением (1).

Результаты численного анализа зависимости молекулярной доли HD от времени обмена свидетельствуют, что диссоциация водорода и обмен на Pt/Al₂O₃ и на Pt/SZA идет по различным механизмам. В первом случае образуется форма поверхностного водорода, которая может легко переходить на поверхность носителя, что обуславливает высокую скорость H/D обмена. Во втором случае образуются по крайней мере две различные формы поверхностного водорода, из которых только одна — продукт взаимодействия с металлической платиной $[\text{Pt}-\text{D}^+]^{\delta+}$ быстро обменивается с OH-группами и переходит на носитель.

Принимая во внимание распределение Pt в раз-

личных зарядовых состояниях на поверхности Pt/SZA, можно предположить, что состояния Pt^0 , $Pt^{\delta+}$, Pt^+ способствуют образованию различных форм адсорбированного водорода. Гетеролитическая диссоциация молекулярного водорода на окисленной платине обуславливает появление протонов и гидрид-ионов на поверхности катализатора. Миграция протонов на носитель, которой может способствовать образование водородных комплексов типа $(Pt-H^+)^{\delta+}$, является известной стадией при формировании кислотных центров (БКЦ) на поверхности цеолитных катализаторов [25]. В нашем случае в катализаторе Pt/SZA в ИК-спектрах $CO_{адс}$ обнаружены полосы поглощения 2099 и 2120 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к частицам платины, окруженным кислотными центрами БКЦ разной силы [19, 20]. Образованные при гетеролитической диссоциации молекулярного водорода гидрид-ионы могут адсорбироваться и удерживаться определенное время окисленными атомами Pt в комплексах (Pt^+-O-SO_3) с последующим отрывом и присоединением к карбокатиону изомерного строения на соседнем кислотном центре. Перенос гидрид-ионов с промежуточным участием атомов окисленной платины в этом случае может играть важную роль в катализе реакции изомеризации на завершающей стадии гидридного переноса. Одновременно на металлических атомах Pt^0 молекулярный водород адсорбируется с образованием атомарного водорода, который мигрирует по поверхности носителя и гидрирует продукты уплотнения, тем самым предотвращая реакции поликонденсации, приводящие к отравлению кислотных центров и потери активности катализатора.

Заключение

Специфические свойства платины в сульфатциркониевой системе, приводящие к активированию адсорбции водорода в количествах H/Pt , до 2–3 ат./ат. обуславливают высокие показатели стабильности и селективности сульфатированного диоксида циркония в низкотемпературной области изомеризации *n*-гексана. Диссоциативная адсорбция водорода на ионной платине с образованием гидрид-ионов и протонов способствует модификации кислотных центров обоих типов (БКЦ и ЛКЦ), что обуславливает регенерацию и образование новых центров и изменение кислотности существующих центров в условиях осуществления реакции

изомеризации гексана в среде водорода. Ионная форма платины может выступать на заключительной стадии реакции изомеризации как источник гидрид-ионов. С другой стороны, диссоциативная адсорбция водорода на металлической по состоянию платине является источником атомарного водорода для гидрирования предшественников коксовых отложений, обеспечивая стабильность работы сульфатциркониевых катализаторов.

Ионную платину в составе поверхностных центров суперкислотного катализатора следует рассматривать как участницу реакции изомеризации гексана, которая проявляет специфические свойства посредством участия в активации водорода для гидридного переноса или при модифицировании кислотных центров поверхности катализатора. Металлические по состоянию поверхностные атомы платины являются активаторами и поставщиками водорода для гидрирования предшественников коксовых отложений полициклических ароматических углеводородов. Существование ансамбля из состояний Pt с различными функциями обеспечивает поддержание высокого уровня активности и стабильности работы катализаторов низкотемпературной изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония.

Литература

1. Kimura T. // Catal. Today. 2003. Vol. 81. P. 57.
2. Weyda H., Koehler E. // Catal. Today. 2003. Vol. 81. P. 51.
3. Yamaguchi T. // Appl. Catal. 2001. Vol. 222. P. 237.
4. Hino M., Arata K. // Catal. Lett. 1995. Vol. 30. P. 25.
5. Iglesia E., Soled S.L., Kramer G.M. // J. Catal. 1993. Vol. 144. P. 238.
6. Ebitani K., Konishi J., Hattori H. // J. Catal. 1991. Vol. 130. P. 257.
7. Ebitani K., Konno H., Tanaka T., Hattori H. // J. Catal. 1992. Vol. 135. P. 60.
8. Hattori H. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. Vol. 138. P. 3.
9. Triwahyono S., Yamada T., Hattori H. // Appl. Catal. A. 2003. Vol. 242. P. 101.
10. Duchet J.C., Guillaume D., Monnier A., Dujardin C., Gilson J.P., van Gestel J., Szabo G., Nascimentof P. // J. Catal. 2001. Vol. 198. P. 328.
11. van Gestel J., Nghiem V.T., Guillaume D., Gilson J.P., Duchet J.C. // J. Catal. 2002. Vol. 212. P. 173.
12. Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М., Смоликов М.Д., Чалганов Е.М., Низовский А.И. // Докл. Акад. наук СССР. Сер. Хим. 1989. Т. 305. № 3. С. 648.

13. Belyi A.S., Kiryanov D.I., Smolikov M.D., Zatulokina E.V., Udras I.E., Duplyakin V.K. // *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 1994. Vol. 53. № 1. P. 183.
14. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия, 1985. С. 73.
15. Смоликов М.Д., Зайцев А.В., Затолокина Е.В., Белый А.С., Боровков В.Ю., Дуплякин В.К., Казанский В.Б. // *Кинетика и катализ.* 1992. Т. 33. № 3. С. 625.
16. Smolikov M.D., Belyi A.S., Kiryanov D.I., Borovkov V.Y., Zaitsev A.V., Duplyakin V.K., Kazanskii V.B. // *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 1994. Vol. 53. № 1. P. 161.
17. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. // *РХЖ.* 2007. Т. 51. № 4. С. 38.
18. Смоликов М.Д., Джикия О.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Белый А.С. // *Нефтехимия.* 2009. Т. 49. № 6. С. 488.
19. Ivanov A.V., Vasina T.V., Masloboishikova O.V., Khelkovskaya-Sergeeva E.G., Kustov L.M., Houzvicka J.I. // *Catal. Today.* 2002. Vol. 74. P. 95.
20. Ivanov A.V., Stakheev A.Y., Kustov L.M. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000. Vol. 130. P. 263.
21. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. // *РХЖ.* 2007. Т. 51. № 4. С. 38.
22. Смоликов М.Д., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И. // *Кинетика и катализ.* 2010. Т. 51. № 4. С. 608.
23. Ozaki A. *Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis.* Kodansha LTD, Tokyo, Academic Press, 1977.
24. Sadovskaya K.M., Ivanova Y.A., Pinaeva L.G., Grasso G., Kuznetsova T.G., van Veen A., Sadykov V.A., Mirodatos C. // *J. Phys. Chem. A.* 2007. Vol. 111. P. 4498.
25. Fujimoto K. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. Vol. 127. P. 37.

Издательство «Калвис» представляет:

Серия «XXI век сквозь призму экологии»

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ИМПЕРАТИВ ВЫЖИВАНИЯ

В.Д. Кальнер, В.А. Полозов

М.: Калвис, 2012. — 324 с.



Настоящее издание — первая книга в задуманной серии «XXI век сквозь призму экологии» по проблемам взаимодействия общества и окружающей среды и практическим вопросам ее охраны.

Анализируются история возникновения термина «экология» и его трансформация в широкое социальное понятие; переход от единичных исследований естествоиспытателей прошлых веков к экологической парадигме цивилизации в XXI в. Рассмотрена возможность выживания человека как вида в условиях усиливающегося антропогенного давления на биосферу, роста числа локальных и глобальных рисков и катастроф. Обсуждаются некоторые подходы к возможному разрешению нарастающей вероятности конфликта цивилизации с окружающей средой.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Она будет полезна студентам и преподавателям различных уровней образования и специальностей, инженерам и технологам, представителям власти и бизнеса — всем, кто задумывается о качестве жизни своей, современников и потомков.