

УДК 541.128

КАТАЛИЗАТОРЫ С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2012 г. **И.С. Машковский**¹,
А.Л. Тарасов¹, **Л.М. Кустов**¹,
М.П. Цюрупа²,
В.А. Даванков²

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

² Институт элементорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова, г. Москва

Введение

Значение процессов гидрирования ароматических углеводородов в наши дни трудно переоценить, поскольку одно из требований, которое диктует переход к экологически чистому моторному топливу — Евро-4, Евро-5, — связан со значительным уменьшением содержания в них ароматических углеводородов. В реакциях гидрирования ароматических углеводородов широко используются катализаторы с металлами платиновой группы, нанесенными на различные носители — простые и смешанные оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , алюмосиликаты), углеродные материалы и др. [1–3]. Высокая дисперсность благородных металлов, нанесенных на оксидные носители, определяется способностью различных фрагментов поверхности носителей (бренстедовских и/или льюисовских центров и др.) координировать металлы уже на начальных стадиях приготовления катализаторов [2]. Дисперсность металлов на углеродных носителях (ак-

тивированные угли, сибунит и др.) определяется в основном высокой удельной поверхностью таких материалов [4]. Широко используемые в настоящее время полимерные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола [5, 6], имеющие очень высокую удельную поверхность (порядка 1000–1500 м²/г) и повышенную термическую стабильность, могут представлять интерес в качестве носителей для катализаторов низкотемпературных процессов, в том числе для гидрирования и селективного окисления [7, 8].

Необычными свойствами сверхсшитого полистирола (ССП), определяющими его использование в качестве носителя для катализаторов, являются:

- 1) каталитическая инертность поверхности, что необходимо, например, в реакциях селективного гидрирования;
- 2) наличие транспортных макропор диаметром до 100 нм;
- 3) способность самой ароматической структуры полимерного носителя подвергаться гидрированию в ходе реакций с участием водорода.

Целью данной работы является изучение каталитических свойств катализаторов, полученных нанесением Pt и Pd на СПП, не содержащий функциональных групп, в реакциях гидрирования простых и полициклических ароматических углеводородов и сравнение их с традиционными нанесенными катализаторами гидрирования на основе оксидного и углеродного носителя.

Машковский И.С. – канд. хим. наук, науч. сотрудник лаборатории № 14 Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.
E-mail: im@ioc.ac.ru

Тарасов А.Л. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (499) 137-29-35. E-mail: atarasov@ioc.ac.ru

Кустов Л.М. – д-р хим. наук, проф., зав. той же лабораторией. Тел. тот же. E-mail: lmk@ioc.ac.ru

Цюрупа М.П. – д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории № 314 Института элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова. Тел.: (499) 135-92-02. E-mail: larina@ineos.ac.ru

Даванков В.А. – д-р хим. наук, проф., зав. той же лабораторией. Тел. и e-mail те же

Методика эксперимента

Приготовление Pd- и Pt-содержащих катализаторов

В работе были использованы два типа полимерных носителей на основе сверхсшитого полистирола в виде сферических гранул диаметром около 2 мм:

1. MN-200 (нейтральный, $S_{уд} = 1050 \pm 1100 \text{ м}^2/\text{г}$, $W_{пор} = 1,0 \pm 1,1 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{пор} = 2-3$ и $80-100 \text{ нм}$).

2. MN-270 (нейтральный, $S_{уд} = 1150 \pm 1250 \text{ м}^2/\text{г}$, $W_{пор} = 0,7 \pm 0,8 \text{ см}^3/\text{г}$, $d = 1,5 \text{ нм}$).

Полимеры представляют собой продукты интенсивной сшивки сополимеров стирола с дивинилбензолом двух различных структур. Образец MN-200 отличается тем, что кроме пор 2–3 нм он содержит еще и поры существенно большего размера 80–100 нм, улучшающие транспорт молекул в полимерной матрице. Промышленное производство таких полимеров освоено в партнерстве с фирмой «Purolite Int.» (Великобритания).

Катализаторы были получены методом пропитки водными растворами комплексов H_2PdCl_4 или $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (для Pd-содержащих катализаторов) и водными растворами комплексов H_2PtCl_6 или $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (для Pt-содержащих катализаторов). Далее образцы сушили на воздухе при $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Катализаторы, полученные с использованием палладий (платина) хлористоводородных кислот, обозначены в дальнейшем как Pd(Pt)(А)/MN-200(270), а образцы, полученные из аммиачных комплексов палладия (платина), обозначены как Pd(Pt)(Б)/MN-200(270).

Учитывая, что поверхность ССП гидрофобна, в двух случаях, наряду с описанным выше методом пропитки, полимерные носители перед пропиткой водными растворами комплексов палладия предварительно смачивали ацетонитрилом (см. таблицу; образцы 6, 8). При этом наблюдалось более полное смачивание ССП водой, что, возможно, вызовет более равномерное распределение металла на поверхности.

Перед проведением испытаний катализаторов в модельных реакциях гидрирования *n*-бутилбензола и гидрирования бензола в смеси с толуолом образцы восстанавливали в токе H_2 (10 мл/мин) при $280 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Pt-содержащие катализаторы перед восстановлением 3 ч прокаливали при $280 \text{ }^\circ\text{C}$ в токе воздуха (10 мл/мин). Более длительная обработка нежелательна, поскольку термостабильность носителей в окислительной атмосфере невысока. Для получе-

ния эффективных Pd-содержащих катализаторов гидрирования такая высокотемпературная окислительная обработка перед восстановительной активацией образцов в H_2 не обязательна, что было показано ранее в [9] на примере Pd/Al₂O₃.

Для сравнения каталитических свойств в работе были исследованы традиционные катализаторы гидрирования ароматических УВ — 2 % Pt/C и 2 % Pd/C на основе углеродного носителя (сibunит), а также промышленный алюмоплатиновый катализатор АП-10 (1 % Pt/Al₂O₃) и катализатор на угле 5 % Pt/C (производство «Aldrich»).

Гидрирование ароматической структуры полимерных носителей

Для определения средней степени гидрирования ароматической структуры ССП в носителях образцы нанесенных Pd- или Pt-содержащих катализаторов (2 г) загружали в металлический автоклав объемом 20 мл, где под давлением водорода 30 атм при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$ их выдерживали в течение 2 сут. Среднюю степень гидрирования полистирола определяли по изменению давления в автоклаве, т.е. фактически по количеству водорода, пошедшего на гидрирование.

Каталитические измерения

1. В качестве модельной реакции для экспресс-определения активности катализаторов была выбрана реакция гидрирования *n*-бутилбензола. Ее проводили в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении, объемной скорости подачи *n*-бутилбензола в диапазоне от 0,3 до $2,0 \text{ ч}^{-1}$ и мольном отношении $\text{H}_2/\text{n-бутилбензол} = 3,5/1$ при температурах 150 и $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Отбор проб проводили в течение 1 ч.

2. Гидрирование смеси бензол–толуол (мольное отношение 1/1) осуществлялось в режиме подъема температуры в интервале $80-200 \text{ }^\circ\text{C}$ при мольном отношении $\text{H}_2/\text{смесь} = 40$ и объемной скорости подачи 1 ч^{-1} (по жидкости). Отбор проб при каждой температуре проводили в течение 30 мин.

Конверсию смеси (А, %) и селективность в гидрировании бензола ($S_{\text{C}_6\text{H}_6}$, %) определяли по формулам:

$$A, \% = (m_6 \cdot c_6 + m_T \cdot c_T) / 100,$$

$$S_{\text{C}_6\text{H}_6}, \% = \left(\frac{m_6 \cdot c_6}{A} \right) \cdot 100,$$

где: m_6 — содержание бензола в смеси (% моль); c_6 —

конверсия бензола; m_T — содержание толуола в смеси (% моль); c_T — конверсия толуола.

3. Гидрирование терфенила (смесь *o*-, *m*- и *n*-изомеров $C_{18}H_{14}$) проводили в автоклаве PARR 4842 объемом 300 мл при температуре 180 °С и давлении водорода 70 атм при перемешивании со скоростью 300 об/мин. Загрузка терфенила и катализатора составляли 11,0 г и 0,6 г соответственно. Автоклав нагревали 15 мин до 180 °С в режиме линейного подъема температуры. В ходе экспериментов регистрировали изменение давления в автоклаве. При этом скорость падения давления в нем (в пересчете на поглощение водорода в мл) являлась показателем скорости гидрирования терфенила. Достигнув 100 % конверсии, стравливали давление в автоклаве до 1 атм и нагревали его до 320 °С в течение 25 мин. Скорость реакции дегидрирования определяли по скорости выделения водорода, регистрируемой газовыми часами.

Анализ продуктов реакций проводили на хроматографе модели 3700 с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке SE-54 длиной 50 м в программируемом режиме подъема температур: 60 °С (выдержка 6 мин) и далее нагрев до 200 °С со скоростью 10 °С/мин.

ИК-спектры диффузного отражения измеряли на спектрофотометре Perkin Elmer-270. После адсорбции оксида углерода (20 мм рт. ст.) образцы вакуумировали при 20 °С.

Результаты и их обсуждение

Активность катализаторов в реакции гидрирования *n*-бутилбензола

Результаты измерения активности в реакции гидрирования *n*-бутилбензола при 200 °С приведены в таблице. Делаем вывод, что катализаторы на основе ССП в большинстве случаев превосходят по активности традиционные катализаторы Pt/Сибунит (сравнить образцы 4 и 13) и Pd/Сибунит (сравнить образцы 10 и 14) примерно с тем же содержанием металлов. Полученные данные не позволяют сравнить удельные (на грамм металла) активности катализаторов, поскольку измерения проведены при высоких степенях конверсии *n*-бутилбензола, однако можно констатировать, что ССП перспективен как носитель для катализаторов гидрирования ароматических УВ. Следует отметить, что при 200 °С селективность гидрирования на катализаторах на основе ССП во всех случаях равна 100 %, в то время

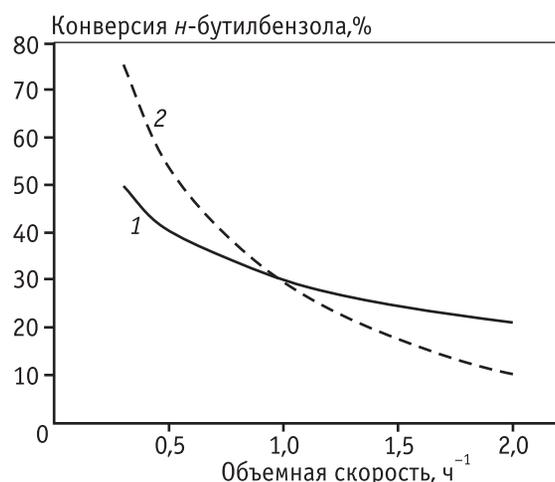


Рис. 1. Зависимость активности 1,0%Pd(A)/MN-270 катализатора в гидрировании *n*-бутилбензола в смеси H_2/n -бутилбензол = 3/1 (мольн) от объемной скорости подачи сырья при 150 °С и атмосферном давлении 1 — традиционная пропитка, 2 — предварительное смачивание носителя ацетонитрилом

Средняя степень гидрирования ароматической структуры ССП в катализаторах и их активность в реакции гидрирования *n*-бутилбензола при 200 °С, объемной скорости подачи *n*-бутилбензола 1,5 ч⁻¹ и мольном отношении H_2/n -бутилбензол = 3/1

№	Катализатор	Степень гидрирования носителя, %	Конверсия <i>n</i> -бутилбензола, %
1	0,675%Pt (Б)/MN-270	3,5	51,4
2	0,9%Pt (Б)/MN-200		62,1
3	1,6%Pt (А) /MN-270		99,8
4	2,1%Pt (А)/MN-200	6,3	96,1
5	0,5%Pd (А)/MN-270	2,8	40,1
6	0,5%Pd (А)/MN-270*		36,3
7	1%Pd (А)/MN-200		47,6
8	1%Pd (А)/MN-200*		35,2
9	2,25%Pd (А)/MN-270	6,4	96,0
10	2,25%Pd (Б)/MN-270		65,3
11	3%Pd (А)/MN-200	6,8	94,2
12	3%Pd (Б)/MN-200		78,0
13	2%Pt/Сибунит		68,1
14	2%Pd/Сибунит		52,2

* Нетрадиционная пропитка с использованием предварительного смачивания ССП ацетонитрилом.

как селективность Pd- и Pt-содержащих катализаторов на углеродном носителе несколько ниже (97—98 %).

Применение нами методики приготовления Pd-содержащих катализаторов с использованием предварительного смачивания ССП ацетонитрилом перед стадией его пропитки из водных растворов комплексов палладия (см. методику эксперимента) привело к неожиданному результату. Так, при высокой объемной скорости подачи сырья (выше $1,2 \text{ ч}^{-1}$) активность такого 1,0 % Pd(A)/MN-200 образца несколько ниже, чем активность образца, полученного традиционной пропиткой (см. рис. 1). Аналогичный результат был получен и для 0,5 % Pd(A)/MN-270. В то же время при низкой объемной скорости ниже $1,2 \text{ ч}^{-1}$, когда реакция протекает в области внутренней диффузии, наблюдается обратная картина. Это указывает на то, что предварительная обработка носителя ацетонитрилом перед нанесением палладия на ССП вызывает более равномерное распределение Pd на поверхности носителя, и, возможно, увеличение дисперсности металла.

Гидрирование ароматической структуры носителей катализаторов

Определение средней степени гидрирования полистирола в структуре носителей проводили выборочно для образцов катализаторов, показавших наибольшую активность в реакции гидрирования *n*-бутилбензола. Давление в автоклаве в ходе всех экспериментов (см. таблицу; образцы 1, 4, 5, 9, 11) понижалось в среднем на 2—5 атм, что соответствует поглощению всего около 35—90 мл водорода (н.у.). Степень гидрирования сверхсшитого полистирола при этом составляет 3,5—6,8 %, несколько возрастая с увеличением концентрации благородных металлов в образцах (см. таблицу).

Данные по поглощению водорода в замкнутой системе (автоклав) свидетельствуют о том, что частичное гидрирование ароматической структуры полистирола в MN-200(270) происходит, по-видимому, только в местах непосредственного контакта носителя с закрепленными в его порах частицами Pd или Pt. Следует отметить, что удельная поверхность ССП практически не изменяется после нанесения металлов и частичного гидрирования его структуры. Так, например, удельная поверхность образца 0,675 % Pd(Б)/MN-270, степень гидрирования которого около 3,5 % (см. таблицу, № 1), составляет $1170 \text{ м}^2/\text{г}$, что практически совпадает с данными по

удельной поверхности исходного носителя MN-270 ($1150\text{—}1250 \text{ м}^2/\text{г}$).

Состояние металлов в катализаторах по данным ИК-спектроскопии

На рис. 2 а, б приведены ИК-спектры адсорбированного СО на Pt- и Pd-содержащих катализаторах на основе сверхсшитого полистирола. Из увиденного заключаем, что после обработки образцов водородом при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ как палладий, так и платина на поверхности катализаторов находятся в виде частиц металлов. Так, например, в спектре образца 2,1 % Pt(A)/MN-200 наблюдается интенсивная полоса поглощения (п.п.) в области 2040 см^{-1} (рис. 2, а), относящаяся, согласно литературным данным, к комплексам СО с металлической платиной. Для сравнения на рисунке представлен ИК-спектр адсорбированного СО на образце 1 % Pt/Al₂O₃. Наблюдаемый для 2,1 % Pt(A)/MN-200 низкочастотный сдвиг п.п. (на $10\text{—}25 \text{ см}^{-1}$) свидетельствует, согласно литературным данным [10], о некотором

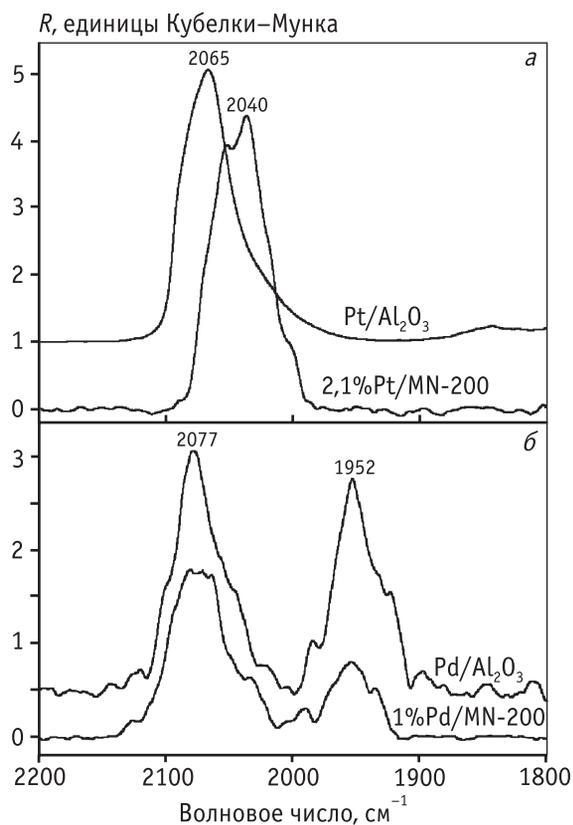


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированного СО ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим вакуумированием при комнатной температуре) на катализаторах, предварительно восстановленных в H_2 и вакуумированных при $200 \text{ }^\circ\text{C}$

отрицательном заряде на частицах металлической платины.

Аналогичное явление обнаружено и для Pd-содержащего образца 1 % Pd(A)/MN-200. Так, п.п. 2077 и 1952 см^{-1} , относящиеся к линейным и соответственно мостиковым формам адсорбированного оксида углерода (см. рис. 2, б), имеют более низкую частоту по сравнению с частотой этих форм CO (2100 и 1970 см^{-1}) для 1 % Pd/Al₂O₃.

Следует отметить, что для образцов 1 % Pd/MN-200, отличающихся методикой пропитки при приготовлении (без и с предварительным смачиванием ССП ацетонитрилом), в ИК-спектрах наблюдаются лишь различия в интенсивности п.п. от линейных (2077 см^{-1}) и мостиковых (1952 см^{-1}) форм адсорбированного CO (см. рис. 2, б). Несколько меньшую интенсивность п.п. в спектре образца, приготовленного по второй методике, можно объяснить более равномерным распределением палладия в порах ССП, что согласуется с каталитическими данными по гидрированию *n*-бутилбензола при различных объемных скоростях его подачи.

Кроме того, нами обнаружено, что Pt и Pd в катализаторах на основе ССП при адсорбции водорода образуют прочные формы адсорбции, которые не удаляются при обработке образцов в токе инертного газа (He) до температуры 200 °С, при этом реагируя с кислородом воздуха уже при комнатной температуре. В данных условиях катализаторы проявляют пирофорные свойства. Возможно, что именно обнаруженный нами методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO некоторый отрицательный заряд на частицах Pt и Pd, нанесенных на ССП, вызывает образование прочно адсорбированных форм водорода. Согласно [10], такие формы адсорбции водорода неизвестны для Pt- и Pd-катализаторов на основе Al₂O₃.

Таким образом, частицы металлов, нанесенные на полимерную матрицу, имеют необычные электронные свойства, а возможно, и адсорбционные.

Каталитические свойства катализаторов на основе ССП в реакции гидрирования смеси бензола с толуолом

Цель этой части работы — исследование каталитических свойств нового типа катализаторов в реакции селективного гидрирования бензола в смеси с толуолом. Актуальность поставленной задачи связана с тем, что в ряде продуктов нефтепереработки, например в бензинах, необходимо снижать кон-

центрацию бензола для соответствия европейским стандартам.

Результаты каталитических измерений представлены на рис. 3–5. Из полученных данных следует, что:

— активность катализаторов, полученных пропиткой из водных растворов платино- и палладийхлоритоводородной кислот (метод А) выше, чем активность образцов, полученных пропиткой из аммиачных комплексов благородных металлов (рис. 3);

— как и в случае гидрирования *n*-бутилбензола, в этой реакции активность Pt- или Pd-содержащих образцов на основе ССП сопоставима с активностью традиционных катализаторов 1 % Pt/Al₂O₃ (см. рис. 4) или 2 % Pd/Сибунит (см. рис. 5);

— Pt-содержащие образцы существенно более активны, чем Pd-содержащие катализаторы с тем же содержанием металла, особенно при низких (до 120 °С) температурах. Так, например, для 2 % Pt(A)/MN-200 конверсия смеси 100 % наблюдается уже при 80 °С;

— селективность в реакции гидрирования бензола для катализаторов на основе ССП во всех случаях выше, чем для катализаторов на основе Al₂O₃ и сибунита.

Следует отметить, что в реакции гидрирования смеси бензол–толуол увеличение селективности по бензолу в значительной степени определяется природой благородного металла и его концентрацией

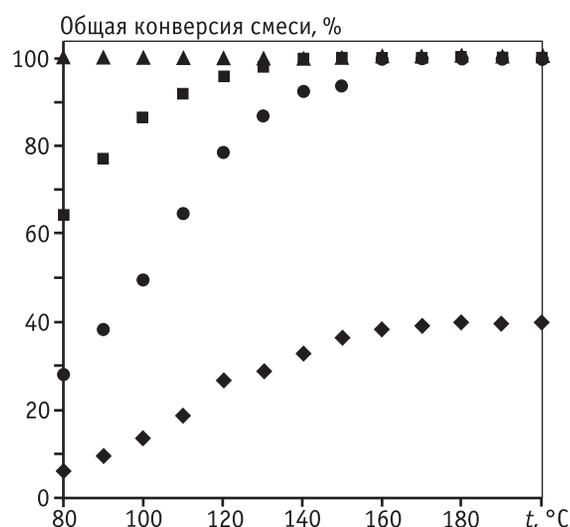


Рис. 3. Зависимость конверсии смеси бензол–толуол от температуры проведения реакции гидрирования для катализаторов

▲ – 2,1 % Pt(A)/MN-200; ■ – 1,6 % Pt(A)/MN-270;
● – 0,9 % Pt(B)/MN-200; ◆ – 0,675 % Pt(B)/MN-270

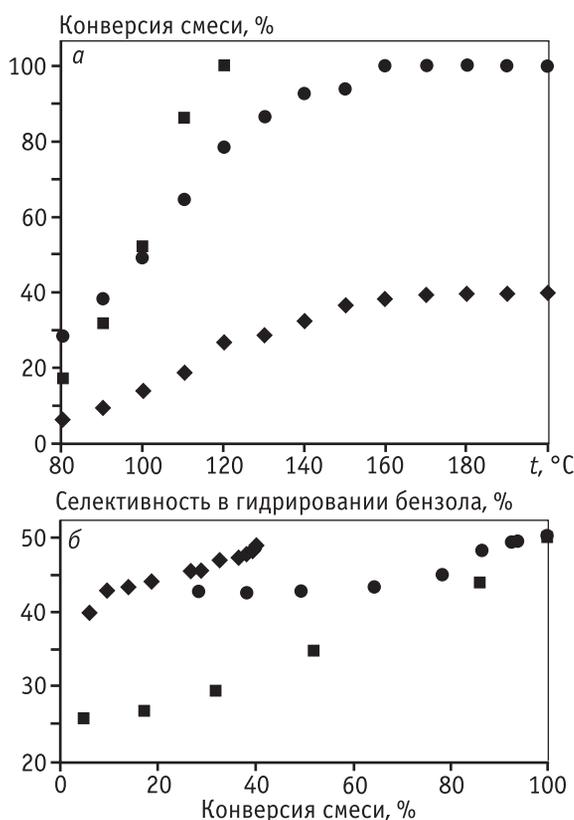


Рис. 4. Зависимость конверсии смеси бензол–толуол от температуры проведения реакции гидрирования (а); зависимость селективности в гидрировании бензола от конверсии смеси для катализаторов (б)

■ – 1 % Pt/Al₂O₃; ● – 0,9 % Pt(Б)/MN-200;
◆ – 0,675 % Pt Б)/MN-270

на поверхности катализаторов. Так, селективность в гидрировании бензола для Pd-содержащих катализаторов во всех случаях выше 50 % (рис. 4, б), а в случае Pt катализаторов она ниже этого значения (см. рис. 3, б). Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что катализаторы на основе ССП перспективны для использования в процессах селективного гидрирования бензола в смеси с другими ароматическими УВ.

Гидрирование терфенила

Кинетические кривые зависимости давления в автоклаве при гидрировании терфенила на образцах 2,1 % Pt/MN-200 и 3 % Pd/MN-200 показаны на рис. 5. Для сравнения на рисунке представлена кривая для катализатора 5 % Pt/C, хорошо зарекомендовавшего себя ранее в реакциях гидрирования полициклических ароматических углеводородов [11].

Расчет количества водорода, поглотившегося в ходе реакции, свидетельствует о том, что гидрирова-

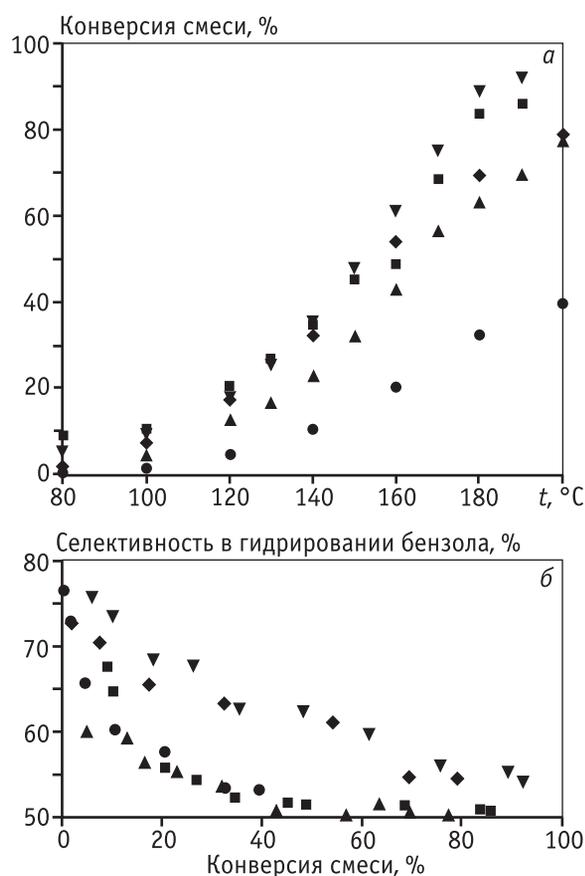


Рис. 5. Зависимость конверсии смеси бензол–толуол от температуры проведения реакции гидрирования (а); зависимость селективности в гидрировании бензола от конверсии смеси для катализаторов (б)

▼ – 3,0 % Pd(А)/MN-200; ■ – 2,25 % Pd(А)/MN-270;
◆ – 3,0 % Pd(Б)/MN-200; ● – 2,25 % Pd(Б)/MN-270;
▲ – 2,0 % Pd/Сибунит

ние терфенила на всех образцах прошло полностью с достаточно высокой скоростью. Следует отметить, что 100 % конверсия терфенила для 2,1 % Pt(A)/MN-200 достигается в течение 60–70 мин, в то же время для образца 5 % Pt/C, содержащего в 2,5 раз больше платины, это время составляет около 40–45 мин (см. рис. 6).

Кинетические кривые зависимости количества водорода, выделяющегося из системы в ходе обратной реакции дегидрирования при 320 °С, представлены на рис. 7. Из него видно, что скорость выделения водорода для образца 2,1 % Pt/MN-200 (кривая 2) сравнима со скоростью дегидрирования на 5 % Pt/C (кривая 1) как одним из наиболее эффективных катализаторов этой реакции. Следует отметить, что в отличие от Pt-содержащих образцов, 100 % конверсии терциклогексана при его дегидри-

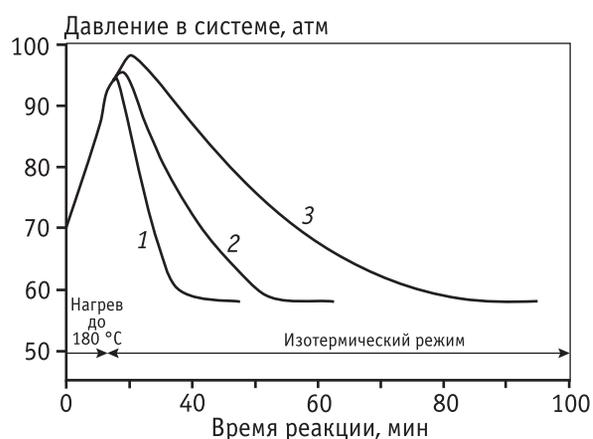


Рис. 6. Зависимость давления в автоклаве от времени гидрирования терфенила при 180 °С для 5 % Pt/C (1); 2,1 % Pt(A)/MN-200 (2); 3 % Pd(Б)MN-200 (3)

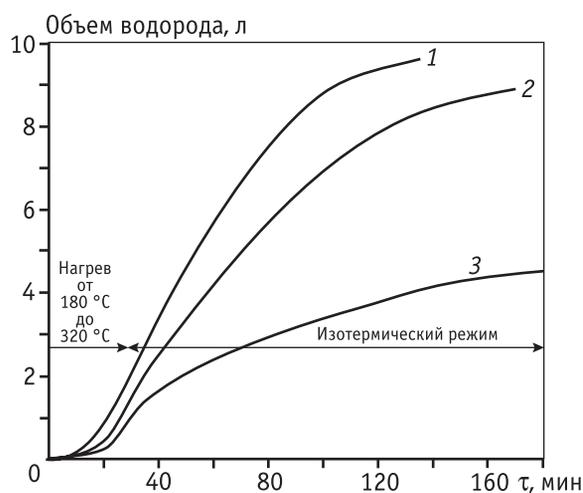


Рис. 7. Зависимость количества выделившегося водорода от времени проведения стадии дегидрирования терфенила при 320 °С и скорости перемешивания 300 об/мин для 5 % Pt/C (1); 2,1 % Pt(A)/MN-200 (2); 3 % Pd(Б)/MN-200 (3)

ровании на 3 % Pd/MN-200 достичь не удастся, по-видимому, вследствие дезактивации палладия при повышенных температурах или из-за спекания частиц металла.

Таким образом, катализатор Pt/MN-200 может обратимо работать в циклах гидрирование—дегидрирование (терфенил—терциклогексан), открывая перспективу использования таких каталитических систем при создании композитных материалов для хранения водорода. Следует особо отметить, что реакционная смесь после реакции при 320 °С с катализаторами на основе ССП представляет собой однородную массу, в которой уже нет гранул ка-

тализатора, что свидетельствует о дезинтеграции (растворении) ССП.

С другой стороны, образование в системе высокодисперсной суспензии каталитически активных металлов в ароматическом субстрате выгодно отличает такие катализаторы от традиционных возможностью использовать их в циклах гидрирование—дегидрирование без перемешивания реакционной массы.

Выводы

1. Приготовлена серия Pt- и Pd-содержащих катализаторов на оригинальном носителе — сверхшиштом полистироле — с вариацией типа полимерного носителя (MN-200 и MN-270), содержания металла (от 0,5 до 3 %), способа пропитки носителя.

2. Проведено испытание Pt- и Pd-содержащих катализаторов на основе ССП, углеродных носителей и оксида алюминия в реакциях гидрирования ароматических соединений: *n*-бутилбензола, смеси бензола с толуолом и терфенила.

3. Установлено, что:

— в реакциях гидрирования ароматических углеводородов катализаторы на ССП по активности сопоставимы либо превосходят аналогичные по содержанию благородных металлов катализаторы на основе Al₂O₃ и сибунита;

— катализаторы на ССП имеют более высокую селективность в отношении гидрирования бензола в смеси бензол—толуол;

— в реакции гидрирования смеси бензола с толуолом Pt-содержащие образцы значительно активнее Pd-содержащих с тем же количеством металла, особенно при низких (до 120 °С) температурах;

— катализаторы, приготовленные нанесением из хлористоводородных кислот Pt(Pd), показывают более высокую активность, чем их аналоги, полученные нанесением из аммиачных комплексов;

— предварительное смачивание гидрофобного носителя органическим растворителем на стадии пропитки из водных растворов комплексов Pt или Pd увеличивает их дисперсность.

4. При испытании катализаторов в гидрировании терфенила установлено, что Pt-содержащий катализатор на ССП может обратимо работать в циклах гидрирование—дегидрирование (терфенил—терциклогексан), что перспективно в плане использования таких каталитических систем при создании композитных материалов для хранения водорода.

5. Обнаружена способность полистирольных носителей в нанесенных катализаторах к дезинтеграции (при повышенных температурах) в высококипящих органических субстратах (терфенил, терциклогексан) с образованием высокодисперсной суспензии каталитически активных металлов, что может быть использовано при создании композитных материалов для хранения водорода.

Литература

1. *Somorjai G.* Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Wiley, 1994.
2. *Reyes P.* et al. Catal. Lett., 1996, Vol. 37. № 3—4. P. 193.
3. *Gates B.C.* Chem. Rev., 1995, Vol. 95. № 3. P. 511.
4. *Fraga M.A., Jordao E., Mendez M.G., Freitas M.M.A., Faria J.L., Figueriedo J.L.* J. Catal., 2002, 209. 355—364.
5. *Woehrl D., Pomogailo D.* Advanced Functional Molecules and Polymers (Ed. H. Nalva), Gordon & Breach Publ. Group (2003).
6. *Tsyurupa M.P., Maslova L.A., Andreeva A.I., Mrachkovskaya T.A., Davankov V.A.* Reactive Polymers, 1995, 25/1, 69—78.
7. *Долуда В.Ю.* Сверхсшитый полистирол, содержащий Pd, Pt-эффективный катализатор процессов гидрирования. XII Менделеевская школа-конференция студентов-химиков. Москва, 2001.
8. *Sidorov S.N., Volkov I.V., Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Valetsky P.M., Bronstein L.M., Karlinsey R., Zwanziger J.W., Matveeva V.G., Sulman E.M., Vakina N.L., Wilder E.A., Spontak R.J.* J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 10502—10510.
9. *Stytsenko V.D.* Appl. Catal., A, 1995, 126, 1—26.
10. *Давыдов А.А.* ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 242 с.
11. *Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Богдан В.Ю.* Пат. РФ № 2281154.

УДК 66.011

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ УВЕЛИЧЕНИЯ РЕСУРСА РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ НА ОСНОВЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКТОРА

© 2012 г. **Е.Н. Ивашкина,
Е.В. Францина,
Р.В. Романовский,
И.М. Долганов,
Э.Д. Иванчина,
А.В. Кравцов**

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Введение

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности широко распространены процессы каталитического дегидрирования углеводородов. Отличительной их особенностью является нестационарность, обусловленная дезактивацией

катализаторов. Основное требование, предъявляемое к использованию катализаторов в промышленных условиях, — долговременное поддержание максимальной активности, селективности и стабильности, регенерируемости и механической