

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 541.183:543.545.422

**СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СИСТЕМЫ Pt/SiO₂ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОГЕНОЛИЗА Н-ГЕПТАНА**

Г. Г. ГРИГОРЯН^а, Г. Р. ОГАННИСЯН^а и Н. О. ЗУЛУМЯН^б

^а Ереванский государственный университет
Армения, 0049, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
Тел. (010) 57-33-34 E-mail: Catalysis@ysu.am

^б Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0049, Ереван, ул. Аргутяна, II пер., дом 10

Поступило 24 XII 2008

Синтезированы Pt/SiO₂ катализаторы и исследована их каталитическая активность в процессе гидрогенолиза *н*-гептана. Показано, что катализатор, синтезированный на основе силикагеля, полученного золь-гель методом из серпентинита, обработанного соляной кислотой, проявляет более высокую активность по сравнению с силикагелями, полученными из жидкого стекла и серпентинита, обработанного серной кислотой, а также высокую селективность в процессе изомеризации *н*-гептана (~90%). ИК-спектры показали, что на поверхности катализатора интермедиаты образуют водородные связи с поверхностными гидроксильными группами. При повышении температуры интермедиаты превращаются в конечные продукты и удаляются с поверхности. Использование водорода в качестве газа-носителя предотвращает образование разновидностей кокса на поверхности катализаторов.

Рис. 4, библиографических ссылок 23.

Промышленная обработка нефти связана в основном с каталитическим крекингом и реформингом, которые осуществляются на бифункциональных катализаторах [1]. При изготовлении этих катализаторов металлы наносятся на кислотные поверхности цеолитов, Al₂O₃, SiO₂ или алюмосиликатов [2, 3]. Кислотные свойства катализатора обеспечивают изомеризацию, а металлические участки (Pt, Pd и т.д.) – дегидрирование алканов и гидрирование алкенов [4-6].

В частности, широкое применение кремнезема в катализе обусловлено, прежде всего, его развитой поверхностью, пористой структурой. Механизм образования каркаса кремнезема подробно описан в работах [7, 8], в которых структурные характеристики поверхности крем-

незема связывают как со способом его получения, так и с природой исходного вещества, из которого получают кремнезем.

В последние годы нами были получены силикагели из серпентинитов золь-гель методом и использованы в катализе [9]. В настоящей работе синтезированы каталитические системы Pt/SiO₂, включая силикагели, полученные из серпентинитов с использованием серной и соляной кислот [10], и изучена их каталитическая активность в превращениях *п*-гептана. Для выяснения участия силанольных групп исследуемых силикагелей в конверсии *п*-гептана, а также роли водорода в предотвращении пассивации катализатора ИК-спектроскопическим методом исследованы адсорбция реакционной смеси *п*-гептан/H₂, *п*-гептан/He на поверхностях катализаторов. Выбор *п*-гептана был обусловлен тем, что его гидрокрекинг протекает намного легче, чем гидрокрекинг *п*-пентана или *п*-гексана, поскольку в этом процессе интермедиат - карбоний-ион, является более стабильным [11-13]. С другой стороны, каталитические превращения углеводородов часто используются для изучения активных центров и структуры катализаторов [7, 14].

Для исследования и объяснения механизма протекающих реакций на поверхности катализаторов часто используют спектроскопические методы, в частности, ИК-спектроскопию [15-17]. Этим и объясняется выбор FT-IR-спектроскопического метода для исследования катализаторов в данной работе.

Экспериментальная часть

Pt/SiO₂ катализаторы были приготовлены путем многократного пропитывания силикагелей раствором H₂PtCl₆ марки “ч.д.а.”, содержащим 1.885 г Pt в 100 мл раствора. Объем раствора подбирали таким образом, чтобы его количество было достаточным для равномерного смачивания носителя, а конечное количество Pt составляло 0.5% от веса носителя. После каждого смачивания образец высушивали на воздухе при 353 К. С достижением необходимого количества металла на поверхности образцы нагревали от 353 до 573 К со скоростью 2°/мин, а затем держали при максимальной температуре в течение 1 ч (был применен медленный нагрев, чтобы избежать скопления и спекания Pt и получить хорошую дисперсию частиц на поверхности SiO₂). Перед использованием образцы были восстановлены в потоке водорода (50 см³/мин) в течение 3 ч при 573 К.

Силикагели были получены из серпентинитов Шоржинского месторождения путем термокислотной обработки последних. Отметим, что силикагель, полученный сернокислотной обработкой серпентинита, имеет удельную поверхность в 464 м²/г, а сернокислотной обработкой - 536 м²/г.

Каталитическое превращение *п*-гептана осуществлено на контактной проточной каталитической установке с газохроматографическим анализом продуктов реакции. Газ-носитель – водород, проходя через барботер с жидким *п*-гептаном, находящимся в 273 К (тающий лёд), насыщался его парами и поступал в кварцевый U-образный реактор. Специальным опытом было показано, что это соотношение не меняется, т.е. концентрация *п*-гептана остается

постоянной в исследуемом интервале объемных скоростей газа-носителя ($20-100 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$), при этом объем катализатора составлял $2-3 \text{ см}^3$.

Для ИК-спектроскопического исследования была использована специальная кварцевая кювета с окошками из NaCl. Образец катализатора прессовали в таблетку под давлением $250 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$, прикрепляли к кварцевой подложке и затем перемещали в ИК кювету. Термовакuumную обработку образца проводили на одном конце кюветы, а для снятия ИК-спектров образец перемещали у окошка из NaCl. Перед измерением для восстановления катализатора образец обрабатывали при 773 К в атмосфере H_2 в течение 1 ч. После обработки образец охлаждали до желаемой температуры ($523-723 \text{ К}$) и подавали реакционную смесь *n*-гептан / H_2 при давлении 60 Торр и с молярным соотношением 1:5. В некоторых случаях газ-носитель (водород, заменяли гелием.

В работе использовали ИК-спектрометр “Nicolet / NEXUS” с Фурье-преобразованием с CsI светоделиателем. Спектры были записаны в области частот $4000-1300 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 8 см^{-1} с числом накоплений 32. Газохроматографический анализ *n*-гептана и продуктов реакции осуществляли на приборе ГЖХ марки “ЛХМ-8” на колонках с “Squalane”, нанесенным на Chromosorb P (размер колонки $3 \times 6000 \text{ мм}$), и динонилфталатом, нанесенным на целит-545 (размер колонки $3 \times 6000 \text{ мм}$), при 353 К . Скорость газа-носителя составляла $30 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$.

Обсуждение результатов

На носителях без активной фазы превращение *n*-гептана было незначительно даже при высоких температурах. Нанесение Pt на поверхность носителей приводит к увеличению активности катализаторов, и конверсия начинается уже при температуре 448 К (рис. 1). Дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению конверсии *n*-гептана, но начиная с $543-553 \text{ К}$ уменьшается, что, вероятно, связано с коксованием поверхности, приводящим к дезактивации катализатора.

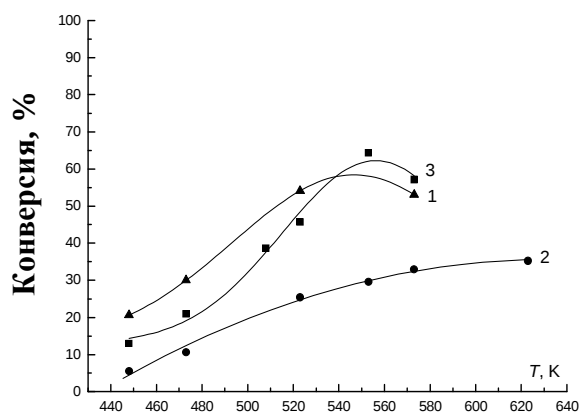


Рис. 1. Зависимость конверсии *n*-гептана на Pt/SiO₂-катализаторах при времени контакта ($\tau=3$ с: 1(SiO₂(I), 2(SiO₂(II), 3(SiO₂(III)).

При низких температурах катализатор, синтезированный из серпентинита с использованием HCl, является активным, и конверсия при 543 K составляет ~60% (рис. 1, кр.1). Катализатор, синтезированный на основе растворимых силикатовых солей, проявляет среднюю активность, а при высоких температурах его активность превышает активность катализатора Pt/SiO₂(I), и при 553 K конверсия достигает ~65% (рис. 1, кр. 3). Самую низкую активность проявляет катализатор, синтезированный из серпентинита с использованием H₂SO₄ (рис. 1, кр. 2).

В результате превращения *n*-гептана на всех образцах наблюдаются продукты изомеризации, а также в малых количествах продукты крекинга – ΣC_3 , ΣC_4 . При низких температурах катализаторы селективны к изомеризации, а при 473 K селективность проходит через максимум (рис. 2). Увеличение температуры приводит к потере селективности к изомеризации и увеличению количества продуктов расщепления. В отличие от селективности к изомеризации, при высоких температурах наблюдаются только продукты расщепления и гидрогенолиза (C₁, C₂, C₃) (рис. 2).

На катализаторе Pt/SiO₂(III) была также исследована конверсия *n*-гептана в зависимости от времени контакта реагента с катализатором при 473 K. На рис. 3 приведены зависимости конверсии, селективности по крекингу и изомеризации от времени контакта. Как видно из рис. 3, кривые конверсии и селективности по крекингу проходят через максимум при $\tau=3$ с, а селективность к изомеризации монотонно снижается с повышением времени контакта.

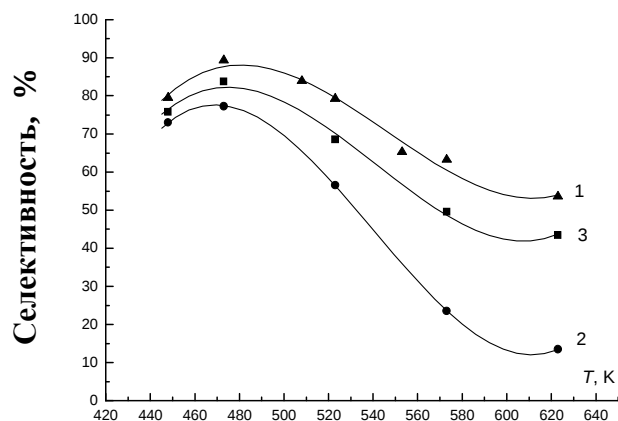


Рис. 2. Селективность катализаторов к изомеризации *n*-гептана: 1(SiO₂ (I), 2(SiO₂ (II), 3(SiO₂ (III).

Это можно объяснить тем, что при малых временах контакта продукты реакции успевают десорбироваться с поверхности катализатора. При больших временах контакта происходит накопление на поверхности катализатора молекул интермедиатов – как продуктов реакции, так и молекул непрореагировавшего *n*-гептана, в результате чего происходит образование кокса и пассивация катализатора.

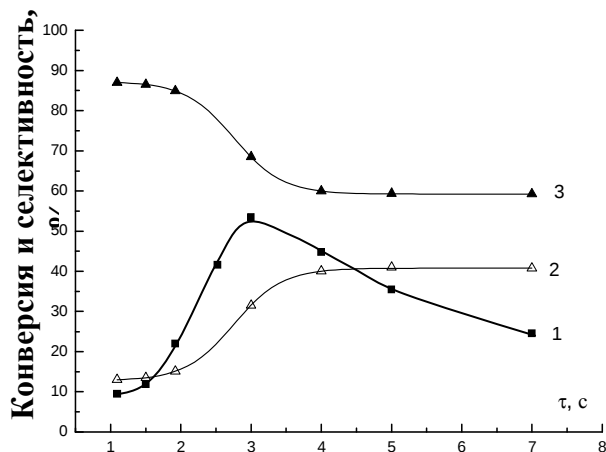


Рис. 3. Зависимости конверсии и селективности превращения *n*-гептана на катализаторе Pt/SiO₂ (III) от времени контакта при 523 K: 1(конверсия, 2(селективность по крекингу, 3(селективность к изомеризации *n*-гептана.

Для выяснения механизма изомеризации, а также роли H₂ в гидрогенолизе были проведены ИК-адсорбционные исследования реакционной смеси *n*-гептан/H₂ и *n*-гептан/He при разных температурах (373-573 K), приближенные к условиям протекания реакции, что позволило сравнить полученные нами данные с данными, полученными “in situ” ИК-измерениями в процессе изомеризации *n*-гептана на Pt/H-бетта цеолите [17].

На рис. 4(А) приведены ИК-спектры катализатора Pt/SiO₂, полученные после термовакуумной обработки при 593 K.

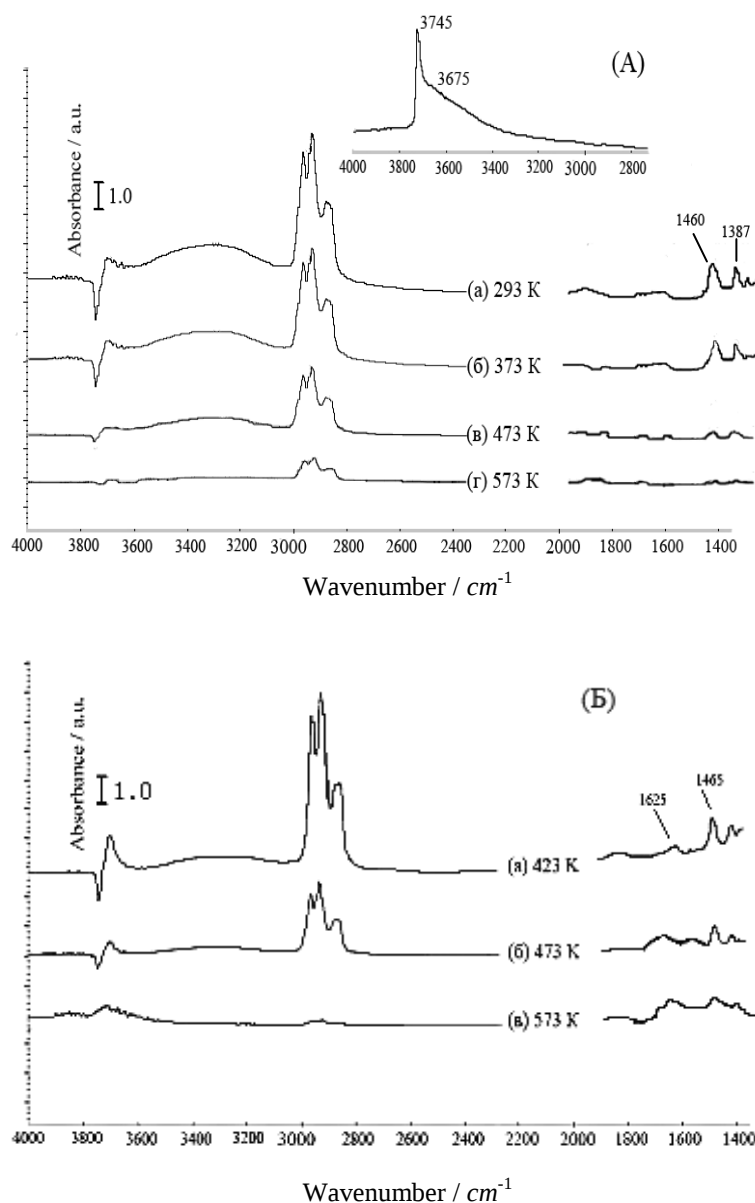


Рис. 4.
Сравнение
ИК-спектров
n-гептана,
адсорбирован
ного на
катализаторе
Pt/SiO₂: (А)
H₂, в (а) 293,
(б) 373, (в) 473,
(г) 573 К, и (Б)
He, в (а) 423,
(б) 473 и (в)
573 К.

Вставка в рис. 4(А) показывает ИК-спектр катализатора после термовакuumной обработки при 593 К. Отличительные спектры получены, вычитая соответствующий спектр силикагеля в реакционных температурах.

В диапазоне 4000-3400 cm^{-1} наблюдается широкая полоса поглощения (п.п.) валентных колебаний гидроксильных групп. Острая п.п. с максимумом 3745 cm^{-1} относится к свободным поверхностным ОН-группам силикагеля. Широкая п.п. с максимумом 3675 cm^{-1} относится к ассоциированным активным гидроксильным группам, имеющим кислотный характер [18].

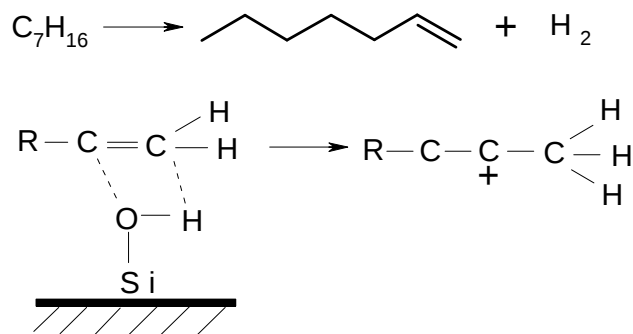
Адсорбция реакционной смеси *n*-гептан/ H_2 на Pt/SiO₂ приводит к появлению на поверхности катализатора адсорбированных форм молекул интермедиатов *n*-гептана и продуктов реакции (рис. 4 (А)).

Отрицательные полосы гидроксильных групп при 3740 см^{-1} указывают на участие этих гидроксильных групп в образовании водородных связей. Это также подтверждается тем, что в спектре в области ассоциированных групп наблюдается широкая п.п. водородосвязанных ОН-групп с максимумом 3500 см^{-1} [19].

В области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ в спектре наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний С-Н связи, а в области деформационных колебаний наблюдаются не очень интенсивные п.п. с максимумами 1460 и 1387 см^{-1} , которые, по данным [20], относятся к δ_{CH} в CH_3 - и CH_2 - группах.

Увеличение температуры приводит к восстановлению отрицательного пика валентных колебаний гидроксильных групп, исчезновению широкой п.п. при 3500 см^{-1} , а также п.п. валентных и деформационных колебаний С-Н связей. Это означает, что повышение температуры приводит к удалению с поверхности водородосвязанных молекул интермедиатов и продуктов реакции (рис. 4(А)). После вакуумирования ИК-кюветы при 573 К на ИК-спектрах исчезает отрицательный пик и остаются незначительные следы валентных колебаний С-Н связей. Эти данные указывают на полное восстановление поверхности катализатора. В этом большую роль играет H_2 , который, гидрируя ненасыщенные углеводороды, предотвращает коксообразование на поверхности.

Из приведенных данных можно предположить следующий механизм реакции. На первом этапе происходит дегидрирование *n*-гептана на металлических центрах с образованием олефинов [21, 22]. Образующиеся олефины адсорбируются на кислотных гидроксильных группах поверхности, образуя водородосвязанные поверхностные соединения, которые в дальнейшем образуют карбоний-ион. Это можно представить следующим образом:



Дальнейшая изомеризация с участием карбоний-катиона происходит по механизму, описанному в работах [21, 22].

При замене H_2 инертным газом He характерный ИК-спектр в области валентных колебаний гидроксильных групп почти не меняется. В области деформационных колебаний C-H связи наблюдаются новые полосы в области 1600 см^{-1} , которые, по данным [23], относятся к валентным колебанием C=C связи. Увеличение температуры приводит к образованию новых п.п. в области $1640\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Эти данные указывают на образование кокса на поверхности катализатора. После адсорбции реакционной смеси *n*-гептан/ H_2 поверхность катализатора полностью восстанавливается при обработке кислородом в течение 1 ч при 573 К. А на спектрах образца адсорбированного *n*-гептан/He после обработки кислородом в течение 1 ч при 773 К еще остаются п.п. $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, относящиеся к коксу.

Эти данные указывают на то, что присутствие H_2 предотвращает коксообразование на поверхности катализатора, а образующиеся олефины разного строения гидрируются и легко удаляются с поверхности. Оставшееся незначительное количество олигомеров полностью удаляется при обработке кислородом при низких температурах.

Из приведенных данных можно заключить, что синтезированный катализатор Pt/SiO₂ на основе силикагелей, полученных из серпентинитов, проявляет высокую активность в процессе гидрогенолиза *n*-гептана и высокую селективность (до 80-90%, в процессе изомеризации).

ИК-адсорбционные исследования реакционной смеси (*n*-гептан/ H_2 и/или He) показали, что на поверхностных OH-группах адсорбируются интермедиаты (олефинов) с образованием водородных связей. Образовавшиеся продукты изомеризации и крекинга указывают на кислотный характер поверхностных гидроксильных групп.

Присутствие H_2 эффективно предотвращает формирование кокса на поверхности катализатора в процессе реакции.

Pt/SiO₂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐԴՈՒԹՅՈՒՆԸ Ն-ՀԵՊՏԱՆԻ ՀԻԴՐՈԳԵՆՈՒԼԻԶԻ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ն. Հ. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ

Մինթեզվել են Pt/SiO₂ կատալիզատորներ և ուսումնասիրվել է նրանց կատալիտիկ ակտիվությունը *n*-հեպտանի հիդրոգենոլիզի պրոցեսում: Ցույց է տվել, որ սերպենտինիտից զոլ-ժել մեթոդով աղաթթվային մշակմամբ ստացված սիլիկաժելի հիման վրա սինթեզված կատալիզատորը ցուցաբերում է ավելի բարձր ակտիվություն համեմատած հեղուկ ապակուց և սերպենտինիտից ծծմբաթթվային մշակմամբ ստացված սիլիկաժելերի, ինչպես նաև բարձր ընտրողականություն *n*-հեպտանի իզոմերման պրոցեսում (~90%): ԻՎ-սպեկտրները ցույց են տվել, որ կատալիզատորի մակերևույթին միջանկյալ նյութերը առաջացնում են ջրածնական կապեր մակերևույթային հիդրօքսիլ խմբերի հետ: Ջերմաստիճանի բարձրացման դեպքում միջանկյալ նյութերը վերածվում են վերջանյութերի և հեռանում մակերևույթից: Որպես կրող-զազ ջրածնի օգտագործումը արգելակում է կոքսային տարատեսակների առաջացումը կատալիզատորների մակերևույթին:

SYNTHESIS AND IR SPECTROSCOPIC STUDY OF Pt/SiO₂ SYSTEM IN THE PROCESS OF HYDROGENOLYSIS OF *n*-HEPTANE

G. G. GRIGORYAN^a, G. R. HOVHANNISYAN^a and N. H. ZULUMYAN^b

^a Yerevan State University

1, A. Manukyan str., Yerevan, 0049, Armenia
Ph. (010) 57–33–34 E–mail: Catalysis@ysu.am

^b M.G. Manvelyan Institute of the General and Inorganic Chemistry NAS RA,
Bld. 10, II lanes, Argutyan str., Yerevan, 0051, Armenia.

Pt/SiO₂ catalysts were synthesized and their catalytic activity in hydrogenolysis process of *n*-heptane was investigated. It has been shown that the silica based catalysts obtained from serpentinite treated by HCl (sol-gel method) exhibit higher activity in comparison with silica obtained from liquid glass and silica obtained from serpentinite treated by H₂SO₄. These catalysts possess higher selectivity in isomerization process of *n*-heptanes (~90%). IR-spectra showed that on the surface of the catalysts the intermediates form hydrogen bonds with surface hydroxyl groups. The temperature increase results in the transformation of intermediates to products and their removal from the surface. Usage of hydrogen as a carrier-gas prevents the formation of coke species on the surface of catalysts.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Abd El-Wahed M.G., El-Khatib S.A., Mohamed L.Kh., El-Sadaany S.A.* // Arabian J. Chem., 2008, v.1, p. 47.
- [2] *Zhang W., Smirniotis P.G.* // Appl. Catal. A:, 1998, v.168, p.113.
- [3] *Armaroli T., Simon L.J., Digne M., Montanari T., Bevilacqua M., Valtchev V., Patarin J., Busca G.* // Appl. Catal. A:, 2006, v.306, p.78.
- [4] *Smirniotis P.G., Ruckenstein E.* // Appl. Catal. A:, 1994, v.117, p.75.
- [5] *Smirniotis P.G., Ruckenstein E.* // Catal. Lett., 1994, v.25, p.351.
- [6] *Degnan T.F., Kennedy C.R.* // AIChE J., 2004, v.39, p.607.
- [7] *Лисичкина Г.В.* Химия привитых поверхностных соединений. М., Физмат. лит., 2003, 590 с.
- [8] *Chung Ts.-Wang, Yeh Tien-Sheng, Thomas C.-K. Yang* // J. of Non Crystalline Solids, 2001, v.279, p.145.
- [9] *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Григорян Г.Г., Оганнисян Г.Р.* / в кн: XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва, 2007, с. 263.
- [10] *Зулумян Н.О.* // Информационные технологии и управление, 2006, т. 2-2, с.96.
- [11] *Swanadham N.V., Muralidhar G., Rao T.S.R.P.* // J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, v.223, p.269.
- [12] *Wang Z.B., Kamo A., Yoneda T., Komatsu T., Yashima T.* // Appl. Catal. A, 1997, v.159, p.119.
- [13] *Guisnet M., Alvarez F., Lannetto G.G., Perot G.* // Catal. Today, 1987, v.1, p.415.
- [14] *Juszczyk W., Lomot D., Karpinski Z.* // Catal. Lett., 1995, v.31, p.37.
- [15] *Alexeev O., Kim D.-W., Graham G.W., Shelef M., Gates B.C.* // J. Catal., 1999, v.185, p.170.
- [16] *Ryczkowski J.* // Catal. Today, 2001, v.68, p.263.
- [17] *Kondo J.N., Yang Sh., Zhu Q., Inagaki S., Domen K.* // J. Catal., 2007, v.248, p.53.
- [18] *Лыгин В.И.* // ЖОХ, 2001, вып. 9, т. 71, с.1448 [Russ. J. Gen. Chem., 2001, v. 71, p.1368].

- [19] *Mirth G., Cejka J., Lercher J.A.* // J. Catal., 1993, v.139, p.24.
- [20] *Meunier F.C., Domokos L., Seshan K., Lercher J.A.* // J. Catal., 2002, v.211, p.366.
- [21] *Okuhara T.* // J. Japan Petroleum Inst., 2004, v.47, p.1.
- [22] *Chu H.Y., Rosynek M.P., Lunsford J.H.* // J. Catal., 1998, v.178, p.352.
- [23] *Fottinger K., King G., Vinek H.* // Catal. Lett., 2003, v.85, p.117.