

ФИО соискателя Картавова Кристина Евгеньевна

Название диссертации ***Раскрытие циклов циклогексана и декалина на гетерогенных родийсодержащих катализаторах: влияние носителя, модифицирующих добавок и способа приготовления***

Шифр специальности –1.4.14. – кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: (499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

16 сентября 2025 года

Дата приема к защите

18 сентября 2025 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.gisnauka.ru/adverts-list/advert>

23 сентября 2025 года

Дата защиты

25 ноября 2025 года

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



КАРТАВОВА КРИСТИНА ЕВГЕНЬЕВНА

Раскрытие циклов циклогексана и декалина на гетерогенных родийсодержащих катализаторах: влияние носителя, модифицирующих добавок и способа приготовления

1.4.14. — Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2025

Работа выполнена в лаборатории экологической химии кафедры общей химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

Кустов Александр Леонидович

кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Михаленко Ирина Ивановна

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы

Стыценко Валентин Дмитриевич

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита состоится «25» ноября 2025 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.222.02 в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru>. Автореферат разослан «___» _____ 2025 года.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь

Диссертационного совета 24.1.092.02

кандидат химических наук

Е. А. Редина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Несмотря на попытки частичного перевода автомобильного транспорта на альтернативные виды топлива (попутный газ, метан, водород), добыча нефти с переработкой ее на нефтеперегонных и нефтеперерабатывающих заводах остается базовой основой, способной удовлетворить все возрастающие потребности общества в самых различных видах топлива. В мировой практике качество автомобильного топлива, как правило, тщательно регулируется; поэтому все современные исследования, связанные с повышением эксплуатационных характеристик топлива, имеют существенное значение. При этом большое внимание уделяется таким параметрам топлива, как его вязкость, содержание в нем серы и полиароматических углеводородов, и др. Для дизельного топлива важной характеристикой является также величина его цетанового числа.

Нередки случаи, когда производят смешение дизельного топлива с фракцией циклических углеводородов, причем данную процедуру проводят только при условии, что молекулярный состав фракции циклических углеводородов соответствует молекулярному составу самого топлива. Однако при этом может возникнуть проблема несоответствия стандартам дизельного топлива по цетановому числу (которое должно быть ≥ 47) и содержанию в нем полиароматических углеводородов. Частично данная проблема может быть решена проведением каталитического гидрирования ароматических соединений, входящих в состав указанной фракции. Но, как отмечается в ряде работ, дополнительное внесение в топливо нафтеновых углеводородов, образующихся из ареновых соединений, практически не влияет на величину цетановых чисел, которые могут иметь относительно низкие значения. Есть основания предполагать, что для получения требуемых по регламенту значений цетановых чисел наиболее целесообразным является проведение в присутствии соответствующего гетерогенного катализатора процесса раскрытия шестичленных циклов нафтеновых углеводородов с получением соответствующих насыщенных алканов, при этом предпочтительным является образование линейных углеводородов. Вполне очевидно, что при раскрытии C_6 -циклов нафтен не исключать и образования монозамещенных парафинов, но присутствие этих соединений в дизтопливе практически не сказывается на величине цетанового числа. В то же время хорошо известно, что численное значение последнего положительно образом зависит от длины углеродной цепи образующегося алкана – чем длиннее углеводородная цепь в появляющемся парафине, тем большее значение приобретает цетановое число. В решении всех этих вопросов наиболее важной и актуальной задачей является разработка высокоактивных и селективных катализаторов, позволяющих осуществлять раскрытие C_6 -циклов нафтеновых углеводородов с образованием соответствующих линейных алканов, отвечающих молекулярному составу дизельного топлива.

Для исследования процесса раскрытия шестичленных колец в циклических углеводородах используют различные субстраты, чаще всего – декалин, реже – тетралин, метилциклогексан и др. В качестве модельного нафтена для изучения реакции раскрытия шестичленного углеводородного кольца можно рассматривать циклогексан, поскольку этот нафтен является простейшим C_6 -циклическим углеводородом, причем обладающим относительно невысокой стабильностью.

Обзор научных публикаций последнего десятилетия показывает, что в качестве катализаторов раскрытия углеводородного кольца нафтен используют самые разные каталитические системы, от монофункциональных кислотных катализаторов, до металлосодержащих катализаторов, нанесенных на кислотные или не кислотные носители, которые образуют, в свою очередь, монофункциональные или бифункциональные металлосодержащие каталитические системы.

Данная работа направлена на детальное исследование гетерогенных родийсодержащих катализаторов на различных носителях, с подробным изучением их физико-химических свойств, а также проведение ряда каталитических опытов в реакции раскрытия шестичленных колец циклогексана и декалина в атмосфере водорода.

Цель работы

Целью данной работы являлось комплексное исследование влияния носителя, модифицирующих добавок и способа приготовления на свойства родиевых катализаторов и их активность в реакции раскрытия шестичленных циклов циклических углеводородов на примере циклогексана и декалина.

Для достижения цели в работе решались следующие задачи:

- 1) Синтез родийсодержащих гетерогенных катализаторов с использованием различных носителей, модифицирующих добавок, методов приготовления и прекурсоров родия;
- 2) Исследование состава и строения полученных материалов рядом физико-химических методов анализа (РФЭС, СЭМ-PCMA, РФА, ПЭМ, ТПВ- H_2 , ИК спектроскопия диффузного отражения (DRIFT), низкотемпературная адсорбция азота);
- 3) Изучение каталитической активности и селективности полученных катализаторов в реакциях раскрытия шестичленных циклов циклогексана и декалина.

Научная новизна и практическая значимость работы

Впервые проведено комплексное исследование влияния оксидного носителя на физико-химические свойства родиевых катализаторов, а также на их активность и селективность в реакции раскрытия шестичленных циклов в циклических углеводородах на катализаторах с различными носителями с варьированием их составов как в качественном, так и в количественном отношении.

Предложены высокоэффективные гетерогенные катализаторы на основе родия с оптимальной кислотностью оксидного носителя, в частности, с использованием

коммерческого носителя на основе диоксида кремния с добавками оксидов магния и кальция.

Показано, что наиболее эффективным способом приготовления родийсодержащих катализаторов является осаждение наночастиц металлического Rh на оксидный носитель. Проведены испытания полученных в работе катализаторов в реакции раскрытия шестичленного цикла в более тяжелом субстрате – декалине.

Положения, выносимые на защиту

1. Оптимальный оксидный носитель, используемый для получения родийсодержащего катализатора, предназначенного для раскрытия C₆-циклов нафтен, должен содержать Бренстедовские кислотные центры умеренной силы. По данным работы, оптимальным носителем для родиевого катализатора, оказался силикагель, модифицированный оксидами кальция и магния.
2. Оптимальным способом получения родиевых катализаторов для реакции раскрытия шестичленных циклов в циклических углеводородах является осаждение наночастиц родия из соответствующего раствора.
3. Использование оксида титана в качестве модифицирующей добавки к оксиду циркония, выступающему в качестве основного носителя родиевого катализатора, позволяет существенно повысить селективность реакции раскрытия цикла в циклогексане по целевому продукту – н-гексану.

Степень достоверности

Состав, структура и свойства синтезированных гетерогенных катализаторов установлены комплексом современных физико-химических методов, такими как СЭМ-РСМА, РФЭС, РФА, ПЭМ, ТПВ-Н₂, ИК спектроскопия диффузного отражения (DRIFT), низкотемпературная адсорбция азота. Состав исходных веществ и продуктов реакции был установлен на основании результатов анализа реакционной смеси методом газовой хроматографии с отбором проб в режиме on-line.

Личный вклад автора

Картавой К. Е. был проведен обзор литературы за последние десятилетия, поставлены цели и задачи исследования. Автор диссертационной работы принимал непосредственное участие в синтезе каталитических систем, изучении физико-химических и каталитических свойств носителей и катализаторов, в интерпретации полученных данных, а также в написании статей и представлении результатов на конференциях различного уровня (российских и международных) в виде устных и стендовых докладов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 129 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы. Библиография насчитывает 121 литературный источник.

Публикации и сведения об апробации работы

По результатам работы опубликовано 4 статьи в научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Результаты работы были представлены на 3 международных конференциях: XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2023» (Москва, Россия, 10–21 апреля 2023); The 7th International Scientific School-Conference for Young Scientists Catalysis: From Science To Industry (Томск, Россия, 11–15 октября 2022); VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Суздаль, Россия, 29 июня – 1 июля 2023).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 (Введение) обоснована актуальность работы, сформулирована цель проведенных исследований, обсуждены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В Главе 2 представлен обзор научной литературы по современному состоянию исследований в области механизма реакции раскрытия циклов в циклических углеводородах, а также проведен обзор изученных каталитических систем. Глава 2 состоит из трёх разделов: в первом разделе представлена общая научная проблематика процессов раскрытия шестичленных циклов в циклических углеводородах и подходов к ее решению; во втором разделе представлен обзор литературы, посвящённый изучению механизма реакции раскрытия циклов в циклических углеводородах; в третьем разделе рассмотрены различные каталитические системы, используемые для осуществления реакций раскрытия циклов в циклических углеводородах.

В Главе 3 представлены методики синтеза различных носителей и катализаторов на их основе. Также представлены характеристики используемых веществ и материалов и описание приборов и методов с соответствующей пробоподготовкой.

Для изучения влияния состава носителей $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, полученных темплатным методом, синтезировали серию образцов оксидных носителей. В качестве темплата использовали цетилтриметиламмония бромид $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$.

Для оценки влияния добавок оксида вольфрама к носителю ZrO_2 синтезировали серию образцов оксидных носителей с содержанием вольфрама 1, 3, 5 масс. %. Навески вольфрамата (VI) аммония растворяли в воде и полученными растворами пропитывали ZrO_2 .

Для анализа воздействия добавок оксида кальция к носителям Al_2O_3 и ZrO_2 синтезировали две серии образцов оксидных носителей с содержанием кальция 0,25; 0,5; 0,75; 1%. Носители пропитывали раствором нитрата кальция с концентрацией 20 мгСа/мл, предварительно полученного растворением металлического кальция в воде с последующим добавлением в раствор азотной кислоты.

Синтезированные в работе, а также коммерческие носители SiO_2 , Al_2O_3 , Al_2O_3 с добавками CaO и MgO , Al_2O_3 с добавками Na_2O и SiO_2 , ZrO_2 , а также ZrO_2 , допированный оксидами SiO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , WO_3 , с размером частиц 0,25–0,5 мм пропитывали избытком по объему относительно влагоемкости раствором $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ из расчета, что масса Rh в готовом катализаторе должна составлять 1% от массы всего катализатора.

Для определения оптимального метода нанесения родия на поверхность носителя ZrO_2 образцы были приготовлены следующими методами: нанесением Rh пропиткой по влагоемкости, пропиткой избытком раствора $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ по объему, осаждением продуктами гидролиза мочевины, осаждением наночастиц родия из раствора RhCl_3 на носитель.

Перед каталитическими испытаниями все образцы катализаторов сушили при 90 °C в течение 3 часов и прокаливали при 550 °C в течение 4 часов, затем их восстанавливали в токе водорода (скорость подачи H_2 = 50 мл/мин, T = 450 °C, давление H_2 = 40 атм.) в течение 3 часов в проточном реакторе. Температуру прокаливания образцов выбирали на основании термогравиметрического анализа модельного образца, а температуру восстановления — на основе данных ТПВ- H_2 .

Для проведения гидрогенолиза циклогексана была собрана проточная каталитическая установка. Реакцию проводили при температурах 275–350 °C, давлении 40 атм., скорость потока H_2 50 мл/мин и скорости подачи циклогексана 0,017 мл/мин. Загрузка катализатора составляла 0,3 см³. Состав реакционной смеси анализировали в режиме on-line с помощью газового хроматографа Хроматэк Кристалл 5000 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой ZB-1 (60м×0,32мм), газ носитель – гелий. Температурный режим работы: 0–2 минуты – изотерма при 40 °C, 2–12 минут – программируемый нагрев до 80 °C, 12–18 минут – изотерма при 80 °C.

В Главе 4 представлены и обсуждены результаты исследований физико-химическими методами использованных в работе оксидных носителей и катализаторов на их основе, а также сопоставлены каталитические свойства полученных на их основе гетерогенно-каталитических систем в раскрытии циклов нафтеновых углеводородах на примере циклогексана и декалина.

Раскрытие цикла циклогексана на бифункциональных катализаторах

Раскрытие циклов нафтеноев представляет бифункциональный процесс, требующий присутствия сильных Бренстедовых кислотных центров и металлических электронодефицитных наночастиц. На рисунке 1 представлена предполагаемая схема превращений циклогексана на бифункциональном катализаторе, включающем как кислотные, так и металлические центры.

Кислотные центры носителя инициируют реакцию, протонируя циклогексан с образованием циклогексильного карбокатиона ($\text{C}_6\text{H}_{11}^+$), который стабилизируется за счет

делокализации заряда на поверхности. Электрон-дефицитный карбокатион подвергается β -распаду, разрывая С-С связи цикла с образованием коротких алкенов (C_3H_6) и карбокатионов ($C_3H_7^+$). Наночастицы Rh обеспечивают диссоциацию молекул H_2 на атомарный водород (H^*), который гидрирует промежуточные продукты реакции: алкены превращаются в алканы (C_3H_8), а рекомбинация фрагментов с последующим гидрированием приводит к линейному н-гексану (C_6H_{14}). Кислотные центры активируют субстрат и стабилизируют интермедиаты, а Rh-центры подавляют побочные реакции (изомеризацию, коксообразование) за счет быстрого гидрирования, обеспечивая высокую селективность ($>90\%$) благодаря оптимальному стерическому соответствию своей кристаллической решётки с длиной С-С связей.

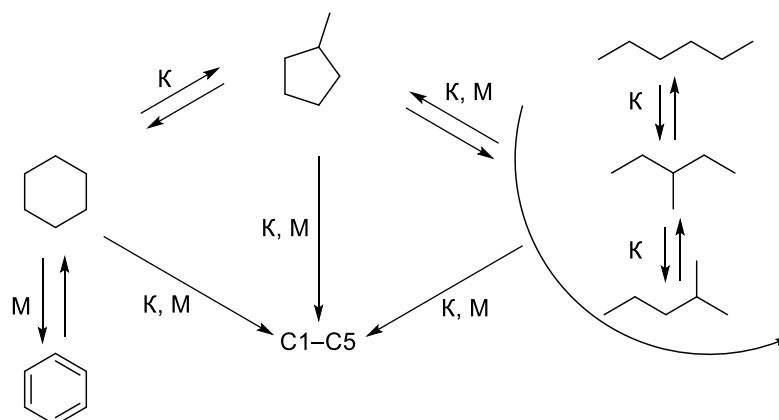


Рисунок 1. Предполагаемая схема превращения циклогексана на бифункциональном катализаторе. Символом К обозначены кислотно-катализируемые реакции, М — катализируемые металлическими центрами.

Влияние природы носителя на каталитическую активность родиевых катализаторов

В рамках исследования влияния природы носителя на каталитические свойства родиевых катализаторов синтезировали серию образцов с содержанием Rh 1% на коммерчески доступных кислотных носителях фирмы “Saint Gobain”: Rh/ $Na_2O/SiO_2/Al_2O_3$, Rh/ $CaO/MgO/Al_2O_3$, Rh/ Al_2O_3 , Rh/ SiO_2 . Носители и приготовленные на их основе катализаторы были изучены рядом физико-химических методов.

Все носители указанной серии исследовали методом низкотемпературной адсорбции N_2 . Все полученные для них изотермы адсорбции азота относятся к IV типу по классификации ИЮПАК.

Образцы оказались преимущественно мезопористыми (таблица 1), с небольшим вкладом микропор. Площади их внешней поверхности достаточно большие: за исключением Al_2O_3 , они превышают $200\text{ м}^2/\text{г}$. Положения максимума распределения мезопор в образцах различаются и увеличиваются в следующей последовательности: $Na_2O/SiO_2/Al_2O_3 <$

$\text{CaO/MgO/Al}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$. Образцы различаются и по объему пор, причем наиболее пористым образцом среди изученных является SiO_2 , а наименее пористым — Al_2O_3 . Распределения пор по размерам в смешанных носителях близки друг к другу. На рис. 2 приведены данные расчетов по DFT модели распределения пор по размерам в области микропор. Следует отметить, что смешанные носители $\text{CaO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ обладают практически одинаковыми распределениями пор по размерам в области микропор, однако в образце $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ имеется дополнительный пик на границе между микро- и мезопорами. Поскольку пик расположен в области мелких мезопор, он должен влиять и на общую площадь поверхности, поэтому очевидно, что площадь поверхности образца $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ является наибольшей по сравнению с другими образцами.

Таблица 1. Текстульные характеристики носителей катализаторов, полученные из данных по низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{max}}, \text{ нм}$
SiO_2	239	0,92	0,92	0,005	12,9
Al_2O_3	96	0,28	0,27	0,016	9,8
$\text{CaO/MgO/Al}_2\text{O}_3$	245	0,58	0,57	0,011	7,7
$\text{Na}_2\text{O/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	410	0,58	0,57	0,015	1,6; 6,4

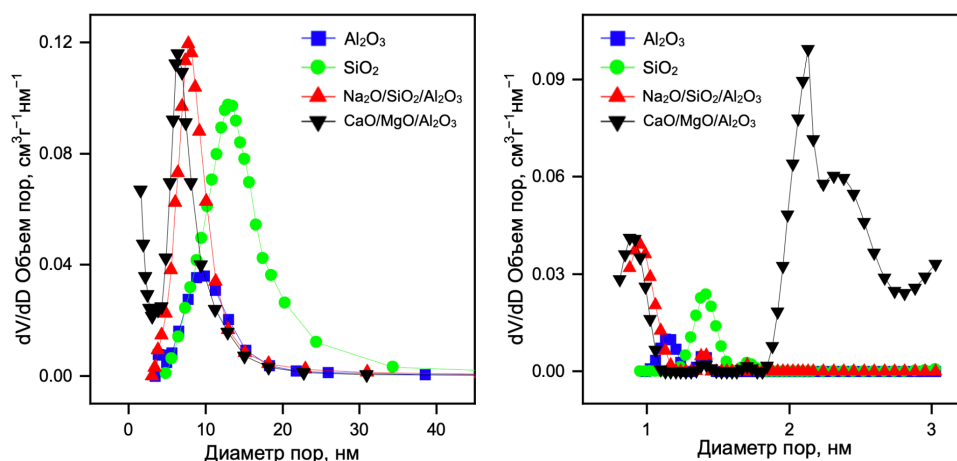


Рисунок 2. Распределение по размерам мезо- (слева) и микропор (справа) в полученных носителях.

Элементный состав на поверхности носителей был изучен методом СЭМ-РСМА. Для всех образцов элементный состав поверхности соответствовал составу, заявленному производителем.

Исследование приготовленных катализаторов методом СЭМ-РСМА показало различие в распределении родия на поверхности образцов. В случае катализаторов с однокислотными носителями, такими как Rh/SiO_2 и $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$, осажденный родий распределен на носителе относительно равномерно. Катализаторы со смешанными носителями, такие как $\text{Rh/Na}_2\text{O/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Rh/CaO/MgO/Al}_2\text{O}_3$, демонстрируют определенное различие в распределении родия на их поверхности, так, образец $\text{Rh/Na}_2\text{O/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет ярко выраженное неоднородное распределение родия.

Все приготовленные катализаторы были исследованы методом ПЭМ (рисунок 3). Как видно из полученных данных, проявляется различие в распределении частиц по размерам. Если в $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ содержатся большие частицы размером около 20 нм, но в $\text{Rh}/\text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ размеры частиц составляют 18–23 нм, в $\text{Rh}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ размер частиц находится в интервале 13–19 нм, а в Rh/SiO_2 размер наночастиц составляет 2–8 нм. Таким образом, самые мелкие частицы присутствуют в катализаторе на основе SiO_2 , а самые крупные — в катализаторе на основе смешанного носителя $\text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Родий присутствует не во всех ЭДС-спектрах для каждого образца. Это может свидетельствовать о том, что атомы Rh не покрывают всю поверхность, а распределены на ней в виде относительно мелких частиц.

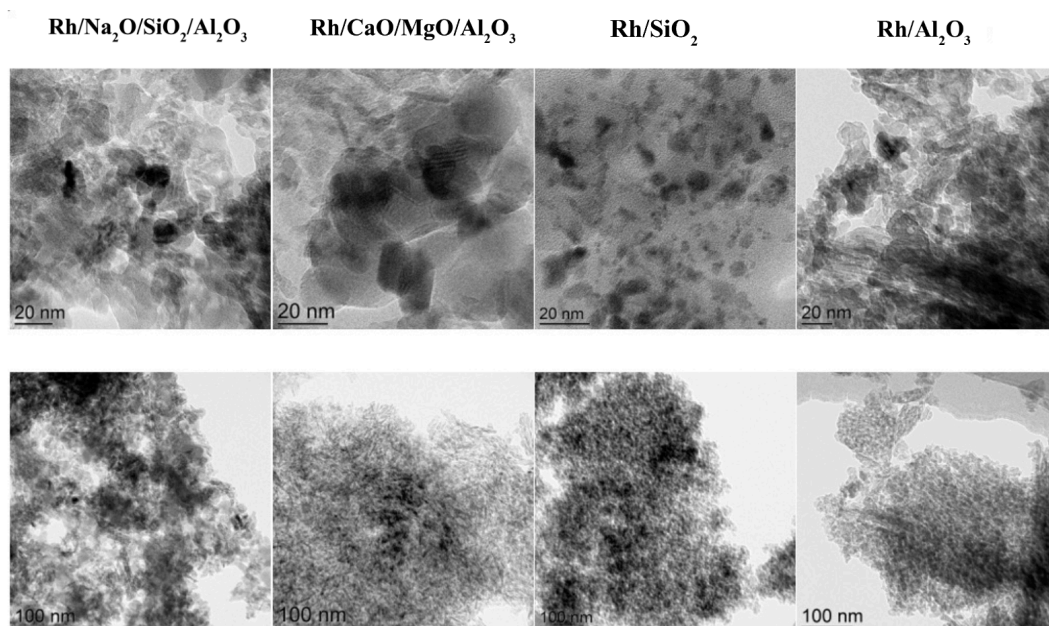
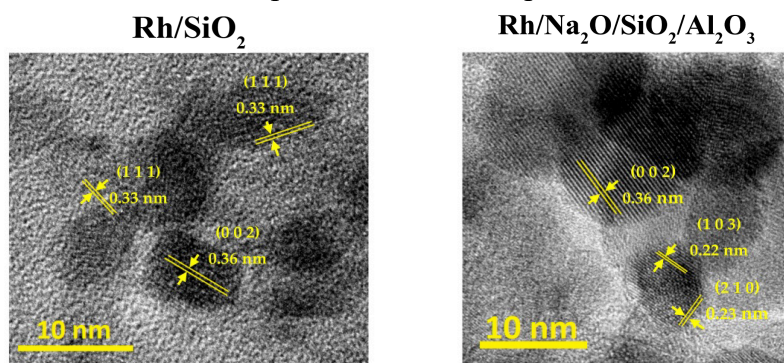


Рисунок 3. ПЭМ-изображения прокаленных на воздухе катализаторов с различными носителями.

Измеренные межплоскостные расстояния для образца Rh/SiO_2 составили 0,36 и 0,33 нм для областей кристалличности на изображении ПЭМ (рисунок 4). Эти межплоскостные расстояния соответствуют фазе Rh_2O_3 , номер карточки в базе ICDD [24-924]. Выявленные межплоскостные расстояния для образца $\text{Rh}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составили 0,36, 0,22 и 0,23 нм



для различных областей. Эти межплоскостные расстояния также соответствуют фазе Rh_2O_3 . Оценка фазового состава по снимкам ПЭМ проводилась в том числе из-за невозможности его определения по данным рентгенофазового анализа ввиду аморфности образцов.

Рисунок 4. Изображения ПЭМ прокаленных на воздухе катализаторов с SiO_2 -содержащими носителями. На снимках отмечены кристаллические плоскости.

На двух других катализаторах (приготовленных на носителях без SiO_2) кристаллические плоскости не наблюдаются. Возможно, это связано с природой носителя и спецификой взаимодействия носителя и металла с различной кислотностью Бренстеда. Тем не менее, катализаторы использовались только после восстановления в потоке H_2 , поэтому оксидная фаза родия (III) переходит в металлическое состояние.

Катализаторы с кремнийсодержащими носителями были дополнительно исследованы после восстановления с помощью H_2 (см. далее). Видно, что в образцах присутствуют мелкие Rh-содержащие частицы (рисунок 5).

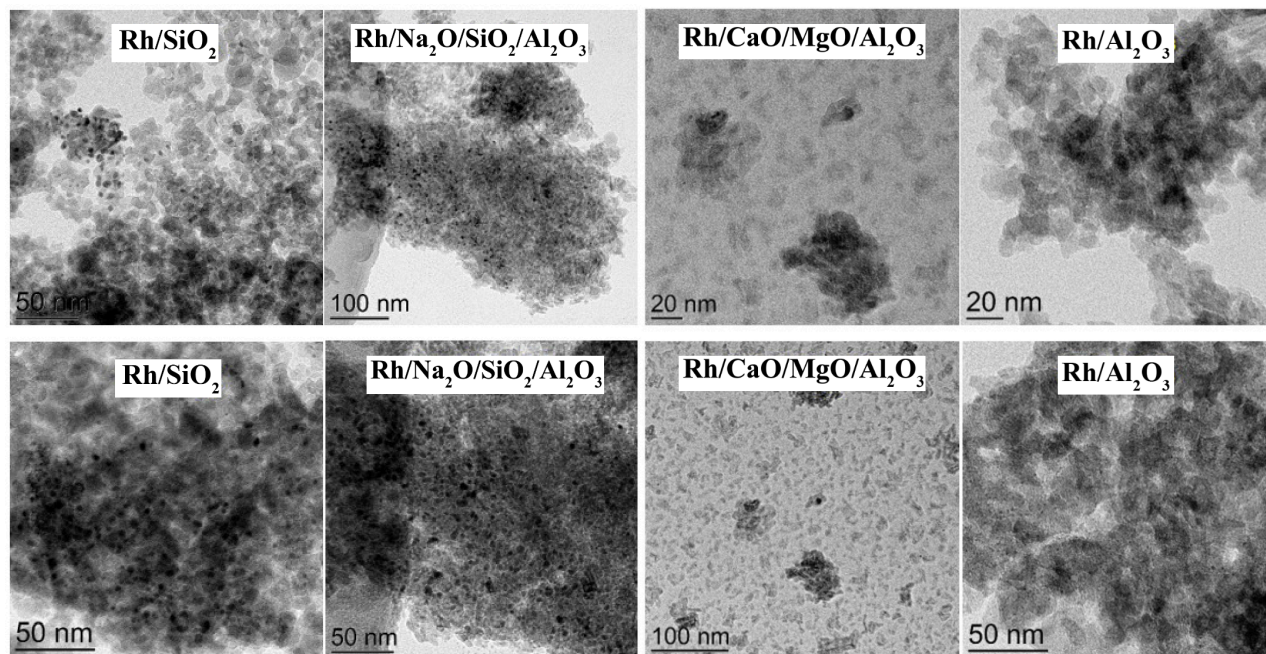


Рисунок 5. Изображения ПЭМ для восстановленных в токе водорода катализаторов на носителях SiO_2 и Al_2O_3 .

Распределение частиц Rh по размерам отличается от первоначально прокаленного на воздухе образца Rh/SiO_2 в сторону уменьшения. Видно, что распределение стало бимодальным, исчез максимум при 4 нм и появились два меньших максимума при 2 и 5 нм (по-видимому, из-за уменьшения размера). Более того, в случае образца $\text{Rh/Na}_2\text{O/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ только после восстановления стало возможным выявить наночастицы родия на поверхности (рисунок 6). На рисунке 5 приведены также изображения ПЭМ для восстановленных образцов $\text{Rh/CaO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$. Видно, что после восстановления появились наночастицы Rh, но количество наблюдаемых частиц для этих образцов меньше, чем для образцов с носителями на основе SiO_2 . Отсюда можно заключить, что во всех восстановленных образцах присутствуют наночастицы Rh, а в случае образцов, прокаленных на воздухе, таковые находятся только в образцах на основе SiO_2 .

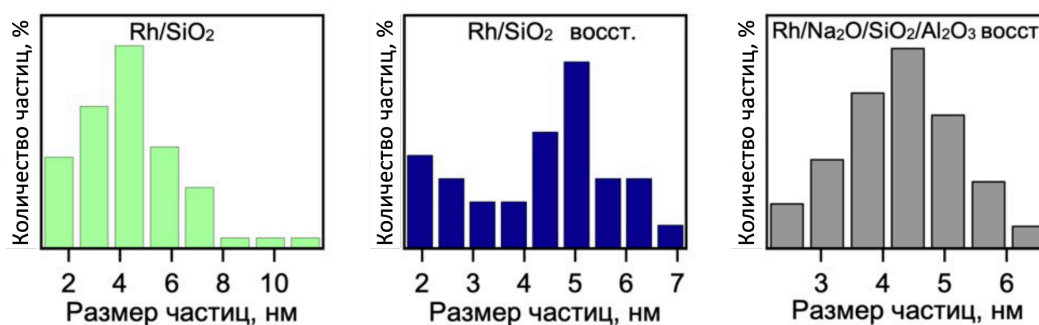


Рисунок 6. Распределение частиц Rh по размерам в первоначально прокаленных на воздухе и восстановленных катализаторов.

Все носители, использованные для приготовления катализаторов, были исследованы методом DRIFT с использованием в качестве молекул зондов CD_3CN и CO .

Результаты для однокомпонентных носителей Al_2O_3 и SiO_2 , представлены на рисунке 7. По данным DRIFT образец Al_2O_3 содержит на поверхности слабые Бренstedовские кислотные центры (БКЦ), тогда как в SiO_2 обнаруживаются БКЦ умеренной силы. Это подтверждается сдвигами полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп. Al_2O_3 содержит на поверхности также и Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ), которые фиксируются по сдвигу полосы поглощения валентных колебаний групп CN (полоса при 2319 cm^{-1}).

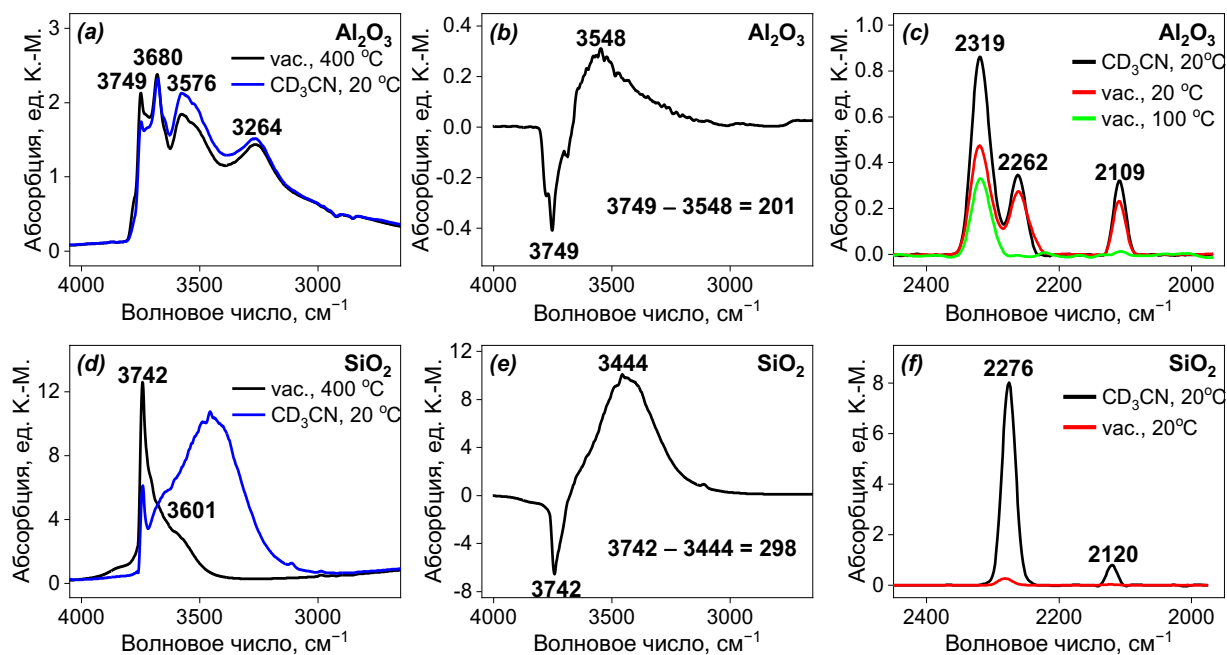


Рисунок 7. Спектры DRIFT в области ОН-колебаний Al_2O_3 и SiO_2 : (a,d) после вакуумирования и адсорбции CD_3CN ; (b,e) разность спектров до и после адсорбции CD_3CN ; (c,f) спектры после десорбции CD_3CN с Al_2O_3 и SiO_2 .

Результаты для многокомпонентных носителей — $\text{CaO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ — представлены на рисунке 8. Как видно из данных DRIFT, образец $\text{CaO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ содержит на поверхности слабые БКЦ, а в $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ также находятся БКЦ, но умеренной силы, что можно объяснить наличием в образце Si. Данные подтверждаются

сдвигами полосы поглощения валентных колебаний $C\equiv N$ групп. Оба образца демонстрируют присутствие ЛКЦ на поверхности образцов, полосы которых остаются в спектрах и после термической десорбции CD_3CN вплоть до 100 °С. Следует отметить, что при нагревании обоих образцов полосы БКЦ исчезают первыми.

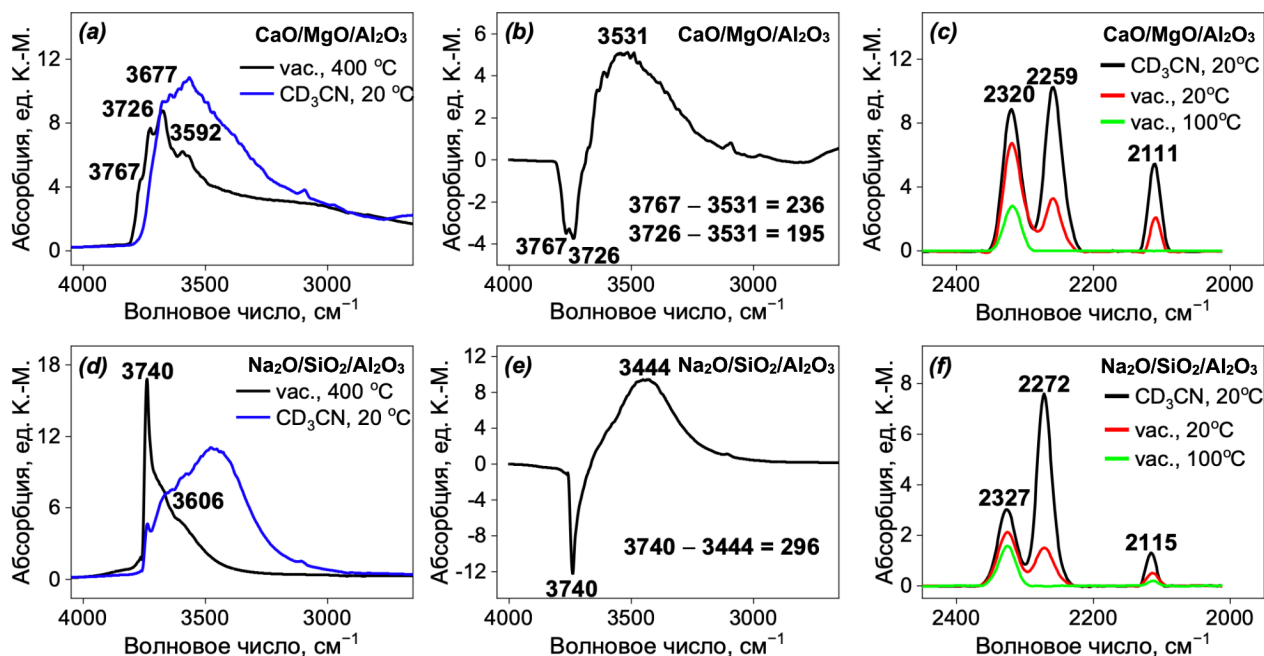


Рисунок 8. Спектры DRIFT для образцов $Na_2O/SiO_2/Al_2O_3$ и $CaO/MgO/Al_2O_3$: (a,d) спектры для ОН-групп после вакуумирования и после адсорбции CD_3CN ; (b,e) разность спектров для ОН-групп до и после адсорбции CD_3CN ; (c,f) спектры при десорбции CD_3CN с носителя.

Все полученные катализаторы были исследованы в реакции раскрытия цикла циклогексана. Результаты представлены в таблице 2. Как показывают эксперименты, все катализаторы демонстрируют определенную активность в конверсии циклогексана. Причем во всех случаях прослеживается тенденция к увеличению конверсии циклогексана с ростом температуры.

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний в реакции раскрытия цикла циклогексана на катализаторах состава $Rh/Na_2O/SiO_2/Al_2O_3$, $Rh/CaO/MgO/Al_2O_3$, Rh/SiO_2 , Rh/Al_2O_3 .

Катализатор	T, °C	Конверсия циклогексана, %	Выход н-гексана, %	Селективность по н-гексану, %
$Rh/Na_2O/SiO_2/Al_2O_3$	275	6	4	62
$Rh/CaO/MgO/Al_2O_3$		25	18	74 *
Rh/SiO_2		10	6	57
Rh/Al_2O_3		10	5	48
$Rh/Na_2O/SiO_2/Al_2O_3$	300	10	6	55
$Rh/CaO/MgO/Al_2O_3$		52	12	24
Rh/SiO_2		11	6	58
Rh/Al_2O_3		18	12	70
$Rh/Na_2O/SiO_2/Al_2O_3$	325	40	17	43
$Rh/CaO/MgO/Al_2O_3$		63	7	11
Rh/SiO_2		35	13	37
Rh/Al_2O_3		34	12	35

Образец Rh/CaO/MgO/Al₂O₃ показал максимальную селективность по н-гексану при температуре 275 °С, однако при повышении температуры селективность этого образца существенно снижается: при температурах 300 и 325 °С его селективность становится минимальной по сравнению с другими катализаторами. Данный образец показал и максимальную конверсию циклогексана в указанном температурном интервале. При этом наибольший выход н-гексана получается при 275 и 300 °С, но при 325 °С он несколько снижается. Примечательно, что выход н-гексана на катализаторе Rh/CaO/MgO/Al₂O₃, примерно такой же, как и на катализаторах Rh/Na₂O/SiO₂/Al₂O₃ и Rh/Al₂O₃, причем в случае образца Rh/CaO/MgO/Al₂O₃ температура на 50 °С ниже. Для всех образцов выход н-гексана увеличивается с повышением температуры, кроме катализатора Rh/CaO/MgO/Al₂O₃, для этого образца получена обратная температурная зависимость.

Результаты DRIFT-спектроскопии хорошо согласуются с приведенными выше данными. Обращает на себя внимание тот факт, что образец с носителем CaO/MgO/Al₂O₃, обладающий большей Бренстедовской кислотностью, проявляет и большую активность в образовании н-гексана при 275 и 300 °С. Но при более высоких температурах конверсия циклогексана на нем снижается. Это позволяет нам предположить, что данный образец имеет оптимальную Бренстедовскую кислотность. При более высоких температурах количество Бренстедовских центров может снижаться. Это хорошо согласуется с литературными данными.

Отсюда можно заключить, что полученный нами катализатор Rh/CaO/MgO/Al₂O₃ можно считать оптимальным для протекания реакции разрыва цикла циклогексана. При этом важно отметить, что он содержит БКЦ умеренной силы. В этом случае селективность по н-гексану составила около 74 % при конверсии циклогексана 25 %.

Влияние введения в катализатор оксида кальция CaO на каталитическую активность Rh-катализаторов

Для оценки влияния добавки кальция на каталитические свойства родийсодержащих систем была приготовлена серия образцов состава Rh/xCaO/Al₂O₃, где x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1 масс. % Ca. Результаты каталитических измерений представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты каталитических испытаний в реакции раскрытия цикла циклогексана на катализаторах состава $\text{Rh}/x\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, где $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ масс. % Са.

Катализатор	Т, °С	Конверсия циклогексана, %	Выход н-гексана, %	Селективность по н-гексану, %
$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	275	10	5	52
$\text{Rh}/0,25\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		44 *	18	40
$\text{Rh}/0,5\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		19	12	64
$\text{Rh}/0,75\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		13	8	63
$\text{Rh}/1\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		10	6	60
$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	300	20	14	68
$\text{Rh}/0,25\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		25	17	68
$\text{Rh}/0,5\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		37	15	41
$\text{Rh}/0,75\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		27	16	60
$\text{Rh}/1\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		16	14	89 *
$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	325	35	11	32
$\text{Rh}/0,25\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		39	16	42 *
$\text{Rh}/0,5\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		52	9	18
$\text{Rh}/0,75\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		35	12	33
$\text{Rh}/1\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		50	11	21
$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	350	42	7	16
$\text{Rh}/0,25\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		50	5	11
$\text{Rh}/0,5\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		56	7	13
$\text{Rh}/0,75\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		53	7	12
$\text{Rh}/1\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$		18	8	48 *

Как видно из данных, добавка оксида кальция заметно увеличивает конверсию циклогексана, а в ряде случаев — и селективность по н-гексану. Это может быть связано с тем, что внесение в катализатор СаО «блокирует» часть Бренстедовских кислотных центров, которые отвечают в том числе за адсорбцию на поверхности катализатора интермедиатов реакции. Наибольший выход по н-гексану составил 17 % был получен на катализаторе $\text{Rh}/0,25\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Влияние соотношения церия и циркония на активность катализаторов

$\text{Rh}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

Для выявления зависимости свойств катализаторов состава $\text{Rh}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ от мольного соотношения церий/циркония в носителе и их текстурных характеристик синтезировали серию катализаторов, в которых это соотношение составило $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$.

В таблице 4 представлены распределения пор по размерам, рассчитанные из изотерм низкотемпературной адсорбции азота для синтезированных носителей. А на рисунке 9 приведены данные по текстуре катализаторов.

Все полученные носители характеризуются небольшими величинами удельной поверхности и пористости. При этом удельная поверхность и удельный объем пор обратно пропорциональны содержанию оксида циркония в образце. Однако чистый оксид циркония не укладывается в эту зависимость: объем пор в образце ZrO_2 оказался больше, чем в образце $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$.

Таблица 4. Удельная площадь поверхности, удельный объем и диаметр пор в образцах.

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$
CeO_2	55	0,11	0,11	2–40
$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	42	0,11	0,11	3–40
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	29	0,04	0,04	2–20
$\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$	32	0,04	0,04	2–20
ZrO_2	23	0,14	0,14	7–50

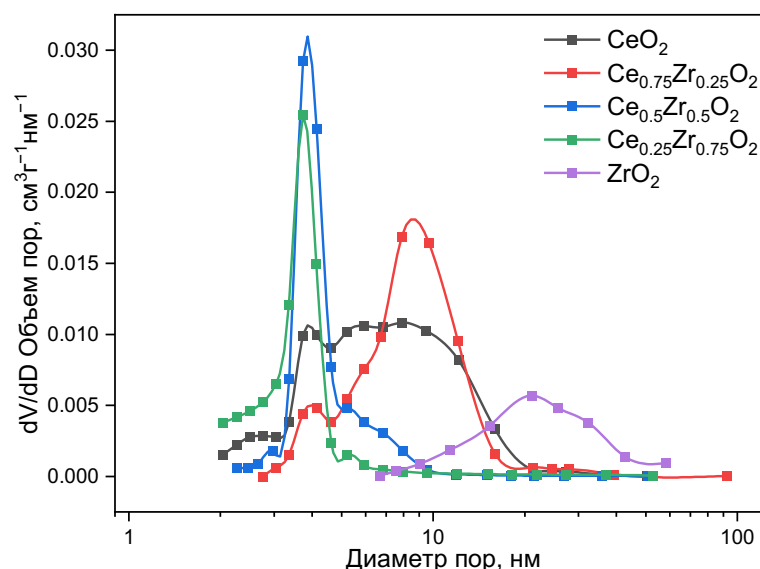


Рисунок 9. Распределение пор по размерам для различных Ce/Zr – содержащих носителей.

На дифрактограммах полученных образцов носителей рефлексы образцов с большим содержанием циркония (образцы $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$, ZrO_2) совпадают с теоретическими положениями рефлексов, приведенных в базе данных ICDD. Дифрактограммы образцов с соотношениями CeO_2 , $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ соответствуют фазе CeO_2 . Возможно, это связано с тем, что оксид циркония при заданных условиях синтеза выделяется в виде включений наночастиц в матрице оксида церия, при этом фаза ZrO_2 на дифрактограмме отсутствует, что можно объяснить тем, что размер частиц ZrO_2 очень мал.

В таблице 5 приведены результаты каталитических испытаний Ce/Zr – катализаторов. Образец Rh/ ZrO_2 оказался наиболее активным при всех температурах, а при температуре 275 °C еще и наиболее селективным катализатором среди полученных образцов. На нем селективность по н-гексану составила 73 % при конверсии циклогексана 15 %. Также хорошо себя показал и образец Rh/ CeO_2 , для которого была достигнута наибольшая селективность по н-гексану – 55 % при температуре 325 °C, что, по-видимому, связано с его большей термической стабильностью.

Таблица 5. Результаты каталитических испытаний в реакции раскрытия цикла циклогексана на катализаторах состава $\text{Rh/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, где $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ масс. доли.

Катализатор	T, °C	Конверсия циклогексана, %	Выход н-гексана, %	Селективность по н-гексану, %
Rh/CeO ₂	275	5	2	30
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂		10	7	66
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂		19	10	53
Rh/Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂		21	12	58
Rh/ZrO ₂		15	11	73 *
Rh/CeO ₂	300	11	6	54 *
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂		27	14	50
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂		37	11	29
Rh/Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂		37	13	36
Rh/ZrO ₂		44	23	52
Rh/CeO ₂	325	32	18	55 *
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂		37	10	26
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂		43	7	15
Rh/Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂		55	7	13
Rh/ZrO ₂		58	9	16
Rh/CeO ₂	350	37	10	27 *
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂		57	5	8
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂		53	4	7
Rh/Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂		59	4	7
Rh/ZrO ₂		59	6	10

Влияние промотирующих добавок на каталитические свойства носителя на основе ZrO₂

В работе для проведения реакции раскрытия цикла циклогексана были также использованы катализаторы на основе коммерческих неокислотных носителей, состоящие из оксида циркония, допированного различными модифицирующими добавками — TiO₂, SiO₂, La₂O₃, Y₂O₃, WO₃, введенными для увеличения удельной поверхности носителя. На рисунке 10 и в таблице 6 приведены данные по низкотемпературной адсорбции азота для циркониевых образцов с модифицирующими добавками.

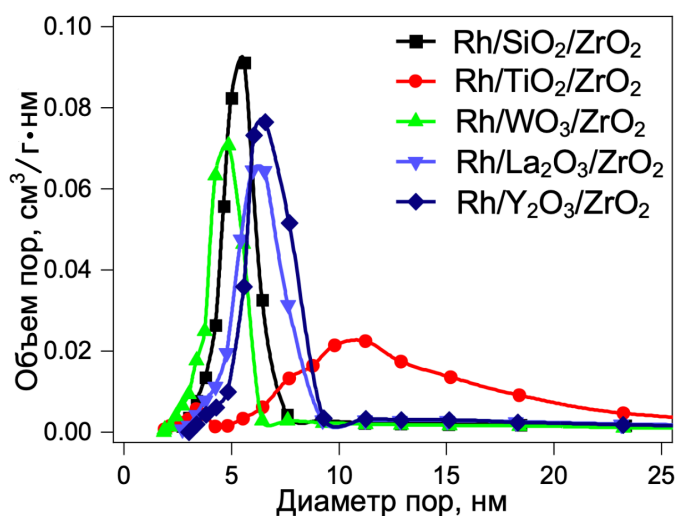


Рисунок 10. Распределение пор по их размерам в нанесенных катализаторах.

Таблица 6. Текстуальные характеристики катализаторов, полученные методами БДХ и БЭТ из изотерм низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	АБЭТ, м ² /г	V _{общ} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г
Rh/SiO ₂ /ZrO ₂	121	0,25	0,25
Rh/WO ₃ /ZrO ₂	112	0,19	0,18
Rh/La ₂ O ₃ /ZrO ₂	101	0,23	0,22
Rh/Y ₂ O ₃ /ZrO ₂	97	0,22	0,22
Rh/TiO ₂ /ZrO ₂	87	0,28	0,27

Результаты низкотемпературной адсорбции N₂ (таблица 6) показывают, что все образцы носителей имеют сравнительно близкие и относительно большие удельные поверхности — на уровне 100 м²/г, значительно превышающие удельную поверхность недопированного оксида циркония. В то же время, пористости образцов различны, причем уменьшается в следующем порядке: Rh/TiO₂/ZrO₂ > Rh/SiO₂/ZrO₂ > Rh/La₂O₃/ZrO₂ > Rh/Y₂O₃/ZrO₂ > Rh/WO₃/ZrO₂. При этом, все образцы, кроме Rh/TiO₂/ZrO₂, демонстрируют мономодальное распределение пор по размерам с максимумами при 5–6 нм, в то время как катализатор Rh/TiO₂/ZrO₂ имеет бимодальное распределение пор с двумя максимумами при 3 и 10 нм, причем само распределение пор по размерам охватывает более широкую область. Положение максимумов увеличивается для образцов Rh/X/ZrO₂ в следующем порядке, где X: TiO₂ > WO₃ > SiO₂ > La₂O₃ > Y₂O₃.

Все образцы использованных в работе носителей были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. По данным СЭМ для всех образцов поверхность частиц выглядит гомогенной, при этом состав поверхности на различных участках для одного и того же образца может отличаться. В энергодисперсионных спектрах для образца ZrO₂ обнаружено присутствие в небольших количествах SiO₂. Мольное соотношение ZrO₂/X, где X — второй оксидный компонент смешанного носителя, для исследованных образцов меняется в следующем порядке (усредненная величина): SiO₂/ZrO₂ (19,7) ≈ Y₂O₃/ZrO₂ (19,5) > La₂O₃/ZrO₂ (12,0) > WO₃/ZrO₂ (11,0) > TiO₂/ZrO₂ (0,8). Результаты показывают, что образцы имеют различный поверхностный состав как по виду допирующего оксида, так и по его содержанию. В случае образца, где вторым компонентом является оксид титана, содержание его на поверхности образца превышает количество оксида циркония.

Все образцы нанесенных родийсодержащих катализаторов были исследованы методом ИК спектроскопии DRIFT с использованием дейтерированного ацетонитрила CD₃CN в качестве тестовой молекулы. Анализ спектров образцов до и после адсорбции CD₃CN показывает, что для всех образцов, за исключением Rh/ZrO₂, сдвиг полос поглощения при адсорбции CD₃CN не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в образцах Бренстедовской кислотности. В случае образца Rh/ZrO₂ в спектре появляется широкая полоса поглощения с максимумом при 3550 см⁻¹, что свидетельствует о сдвиге частоты колебаний ОН-групп при адсорбции CD₃CN, равный 215 см⁻¹. Этот сдвиг характерен для слабых Бренстедовских кислотных центров, однако в спектре не обнаружена

полоса поглощения в районе частот колебаний $C\equiv N$ связи, характерных для этих центров. Присутствие колебаний связи Si-OH согласуется с данными РСМА, свидетельствующими о наличии в образце ZrO_2 небольшого количества SiO_2 .

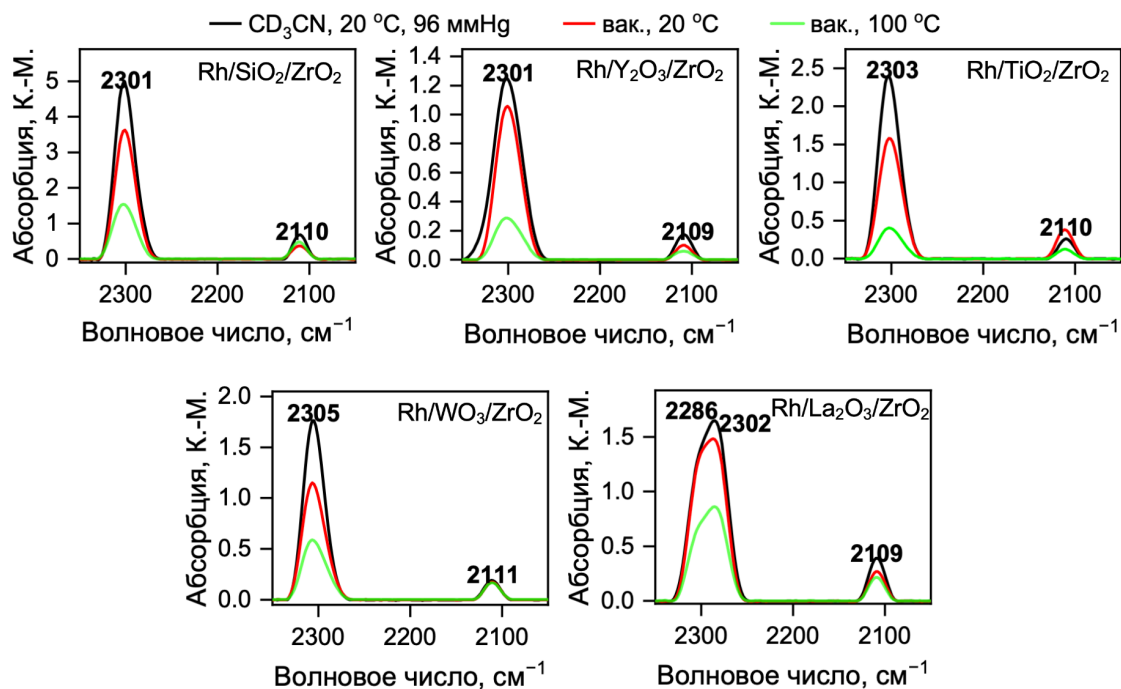


Рисунок 11. ИК-спектры DRIFT образцов родийсодержащих катализаторов в условиях адсорбции CD_3CN (96 ммHg) (точечная линия), вакуумированных при 20 °C (красная линия) и при 100 °C (зеленая линия).

На рисунке 11 приведены ИК-спектры DRIFT в области частот валентных колебаний CN связей в CD_3CN . Для всех образцов наблюдается уменьшение полосы $\sim 2300\text{ см}^{-1}$, характерной для этих колебаний, при вакуумировании образца при комнатной температуре. Данная полоса сохраняется и при вакуумировании образцов при нагревании до 100 °C.

Все образцы демонстрируют присутствие Льюисовских кислотных центров одинаковой силы (с учетом шага записи спектров 4 см^{-1}). Сдвиг полосы поглощения δ группы $C\equiv N$ на образцах отличается незначительно и составляет $48\text{--}52\text{ см}^{-1}$.

На рисунке 12 приведены результаты испытанных нанесенных Rh-содержащих катализаторов в реакции раскрытия цикла циклогексана. По конверсии циклогексана образцы образуют следующий ряд (по убыванию): $Rh/La_2O_3/ZrO_2 \geq Rh/Y_2O_3/ZrO_2 > Rh/SiO_2/ZrO_2 > Rh/WO_3/ZrO_2 > Rh/TiO_2/ZrO_2$. По селективности образования н-гексана существенно лучше других выделяется образец $Rh/TiO_2/ZrO_2$, следующим за ним, но значительно менее селективным оказывается образец $Rh/SiO_2/ZrO_2$. Сравнение образцов с точки зрения получаемого выхода н-гексана показывает, что наиболее перспективным в этом отношении является образец $Rh/SiO_2/ZrO_2$.

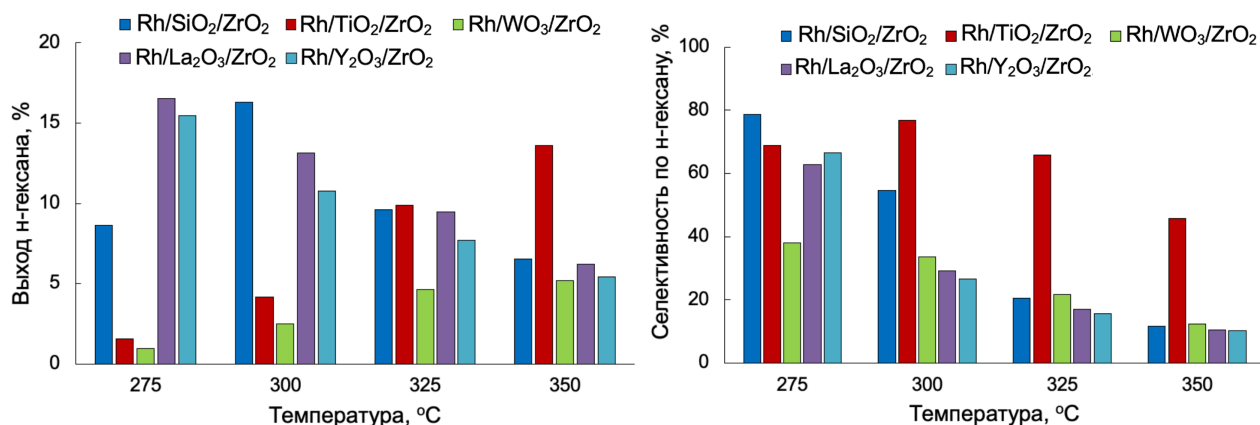
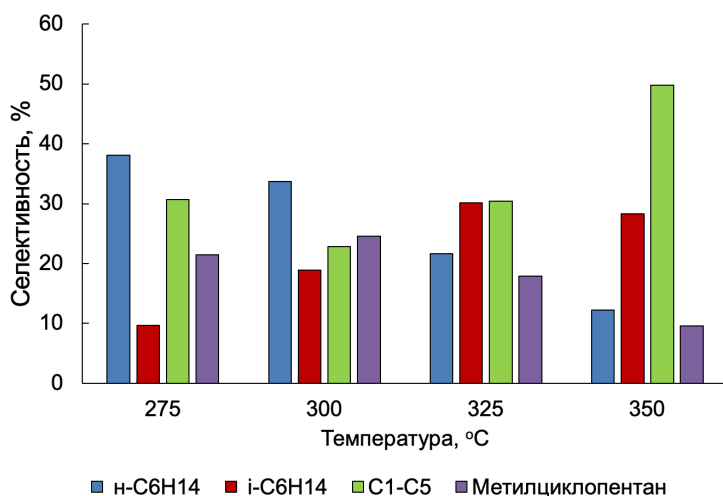


Рисунок 12. Результаты каталитических испытаний нанесенных родиевых катализаторов с различными носителями в реакции раскрытия цикла циклогексана с образованием н-гексана.

Наибольшую селективность по целевому продукту показывает образец Rh/TiO₂/ZrO₂ (77 %) при 300 °C, но из-за низкой конверсии циклогексана выход по н-гексану оказывается небольшим. В области более высоких температур соотношение производительностей образцов меняется, и при 350 °C наибольший выход демонстрирует образец Rh/TiO₂/ZrO₂, что обусловлено ростом конверсии при умеренном падении селективности по н-гексану.



Образец Rh/La₂O₃/ZrO₂ оказался наиболее производительным по образованию н-гексана: достигнутый выход составил 16%. Следует отметить, что образец Rh/WO₃/ZrO₂ демонстрирует высокую селективность в реакции изомеризации циклогексана в метилциклопентан (25% при 300 °C), что связано с наличием в катализаторе кислотных центров (рисунок 13).

Рисунок 13. Селективность по продуктам превращения циклогексана на катализаторе Rh/WO₃/ZrO₂.

Влияние введения в катализатор оксида вольфрама WO₃ на каталитическую активность Rh-катализаторов

Для оценки влияния добавки оксида вольфрама и модификации кислотности катализатора синтезировали три образца, в которых соотношение $mW/(mW+mZrO_2)$ составляло 0,01; 0,03; 0,05, соответственно. На основе этих носителей методом пропитки из

избытка раствора была приготовлена серия катализаторов Rh/xWO₃/ZrO₂. Все образцы были исследованы методом СЭМ-РСМА.

Результаты исследования показали, что во всех катализаторах содержание родия на поверхности образца меньше заданного значения. Это может быть связано с тем, что родий имеет тенденцию к диффундированию в поры носителя. Найденное содержание вольфрама в образцах также несколько меньше заданных значений, что связано с частичным переходом его с поверхности носителя в поры. В таблице 7 приведены результаты каталитических измерений.

Таблица 7. Результаты каталитических испытаний в реакции раскрытия цикла циклогексана на катализаторах состава Rh/ZrO₂ и Rh/xWO₃/ZrO₂, где x = 1%, 3%, 5% (вес. содержание W в носителе).

Катализатор	T, °C	Конверсия циклогексана, %	Выход н-гексана, %	Селективность по н-гексану, %
Rh/ZrO ₂	275	14	10	74
Rh/1WO ₃ /ZrO ₂		5	4	87 *
Rh/3WO ₃ /ZrO ₂		1	1	70
Rh/5WO ₃ /ZrO ₂		1	1	76
Rh/ZrO ₂	300	41	20	49
Rh/1WO ₃ /ZrO ₂		11	8	71
Rh/3WO ₃ /ZrO ₂		1	1	70
Rh/5WO ₃ /ZrO ₂		4	3	68
Rh/ZrO ₂	325	54	11	20
Rh/1WO ₃ /ZrO ₂		29	14	49
Rh/3WO ₃ /ZrO ₂		5	3	58
Rh/5WO ₃ /ZrO ₂		11	6	50
Rh/ZrO ₂	350	59	9	15
Rh/1WO ₃ /ZrO ₂		50	9	17
Rh/3WO ₃ /ZrO ₂		13	6	43
Rh/5WO ₃ /ZrO ₂		33	7	22

Образец, не содержащий оксид вольфрама, оказался наиболее активным в данной реакции, однако на всех трех исследованных катализаторах с добавками WO₃ селективность по н-гексану оказывается больше, чем на катализаторе без добавки вольфрама. Это может говорить о том, что при введении добавки WO₃ катализатор как бы «теряет» часть активных центров, ответственных за разрыв C₆ цикла, но при этом уменьшается и число центров, ускоряющих побочные реакции.

Как видно из данных, увеличение содержания WO₃ в носителе оказывает непосредственное влияние на активность катализатора. Среди вольфрамсодержащих систем оптимальное содержание оксида вольфрама составляет 1 масс. % по W. Наибольшую конверсию циклогексана (50%) показал катализатор Rh/1WO₃/ZrO₂ при температуре 350 °C. Наибольшая селективность по н-гексану (87 %) была достигнута при использовании этого же катализатора при температуре 275 °C.

Зависимость активности катализатора от способа нанесения родия

Для установления степени влияния способа нанесения родия на носитель ZrO_2 было приготовлено несколько образцов, в которых одинаковые количества Rh были нанесены такими способами как: осаждение Rh с использованием мочевины, пропиткой ZrO_2 по влагоемкости и из избытка, а также осаждением наночастиц. Было проведено сравнение характеристик получаемых катализаторов методом СЭМ-РСМА с их активностью реакции раскрытия цикла циклогексана.

Как видно из данных, представленных на рисунке 14, для всех образцов на зависимости выхода н-гексана от температуры наблюдается максимум — при температуре 300 °С — для образцов, полученных осаждением с мочевиной, пропиткой по влагоемкости и пропиткой из избытка, и при температуре 325 °С — для образца, полученного осаждением наночастиц.

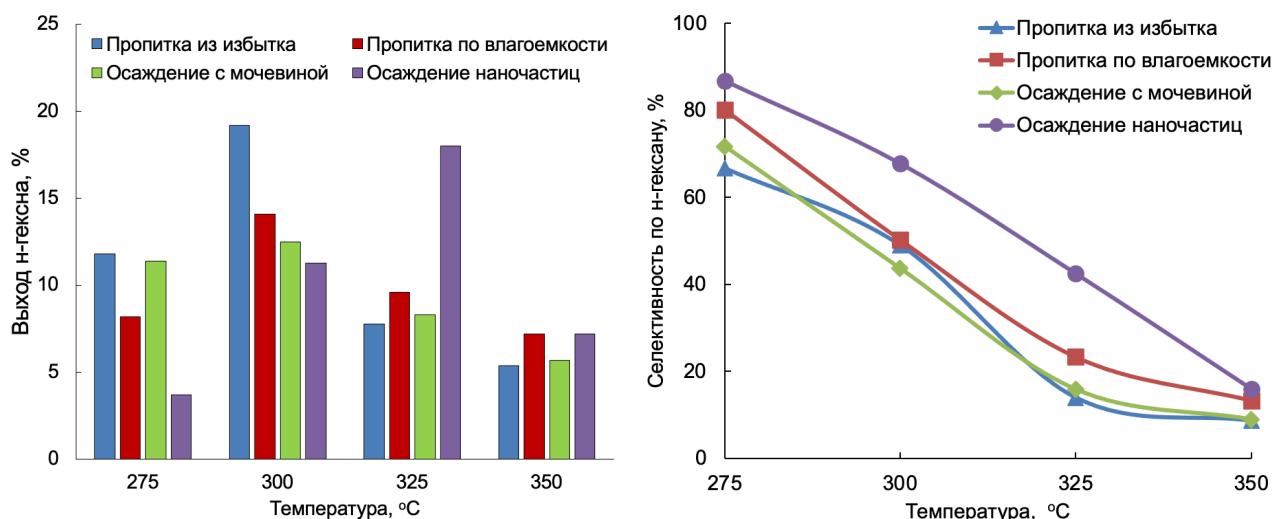


Рисунок 14. Результаты каталитических испытаний в реакции раскрытия цикла циклогексана на катализаторах состава Rh/ ZrO_2 , приготовленных по разным методикам.

Можно предположить, что такая разница в каталитической активности образцов связана с различием в содержании в них родия на поверхности катализаторов. В случае образца, полученного осаждением наночастиц, концентрация родия на поверхности существенно больше.

Все синтезированные образцы были исследованы методом СЭМ-РСМА. Полученные данные показали неоднородность распределения родия на поверхности образцов. Наибольшая неоднородность наблюдалась для образца, полученного путем осаждения наночастиц. Следует отметить, что в реакции превращения циклогексана в н-гексан на образце, синтезированном по методике осаждения наночастиц, был достигнут наибольший выход н-гексана (18 %) при 325 °С, причем наибольшая селективность по н-гексану (87 %) была достигнута на этом же образце при температуре 275 °С.

Раскрытие C₆-цикла декалина на катализаторах Rh/Al₂O₃, полученных из разных прекурсоров

Катализаторы Rh/Al₂O₃ были дополнительно исследованы в реакции раскрытия более тяжелого субстрата — декалина. В качестве прекурсоров родия использовали хлорид Rh, нитрат Rh и аммиачный комплекс родия.

По данным ПЭМ размер наночастиц металла на поверхности носителя составляет 1,5, 2,2 и 17,2 нм для нитратных, хлоридных и комплексных предшественников соответственно, что соответствует значениям дисперсности Rh — 73, 50 и 7,5 %. Было установлено, что все исследованные катализаторы проявляют сильную Льюисовскую кислотность и слабую Бренстедовскую кислотность.

Методом ГХ-МС установлено, что набор образующихся продуктов для исследованных катализаторов идентичен, а в жидких продуктах преобладают алкилциклогексаны C₁₀. Относительно небольшое количество образующихся продуктов, структура изомерных алкилциклогексанов, значительный вклад реакции дегидрирования, отсутствие линейных продуктов C₁₀, а также продуктов изомеризации C₁₀ — все это

позволяет предположить, что раскрытие C₆-цикла декалина на всех исследованных катализаторах протекает преимущественно путем прямого гидрогенолиза шестичленного цикла на металлических центрах.

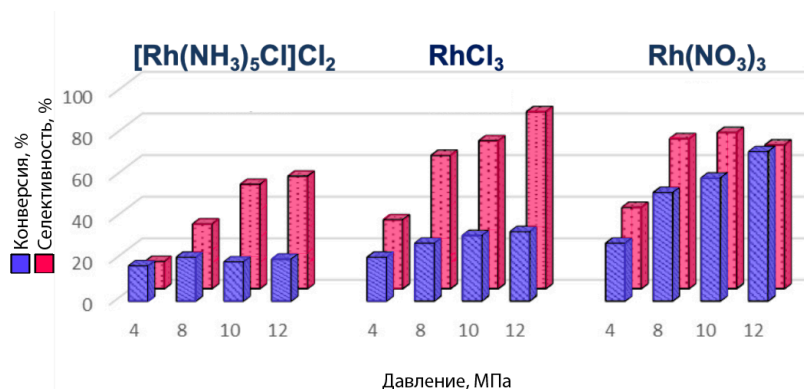


Рисунок 15. Зависимость конверсии декалина и селективности по продуктам раскрытия шестичленного цикла от давления. Условия реакции: 370°C; WHSV = 1,3 h⁻¹.

Катализатор, приготовленный на основе нитрата родия, показывает селективность 70 % по частичному раскрытию цикла, при общей конверсии декалина 72 %. Эти значения являются наилучшими для серии исследованных катализаторов, что, возможно, связано с наименьшим размером частиц металла, образующихся на поверхности Al₂O₃ для катализатора, приготовленного на основе нитрата родия, что подтверждается данными ПЭМ. Результаты каталитических опытов приведены на рисунке 15.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые исследовано влияния добавок оксидов SiO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , WO_3 , TiO_2 к оксиду ZrO_2 , выступающего в качестве базового носителя в родийсодержащих катализаторах. Показано, что в реакции раскрытия цикла циклогексана, протекающей при 300°C , наиболее селективным катализатором по н-гексану (селективность $\approx 77\%$) является образец $\text{Rh}/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, тогда как катализатор $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ проявляет наибольшую производительность в реакции раскрытия шестичленного цикла: наибольший выход н-гексана составляет 17% .
2. Установлено, что введение WO_3 в носитель ZrO_2 позволяет повысить селективность образования н-гексана. Среди изученных каталитических систем $\text{Rh}/x\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ оптимальное содержание WO_3 составляет $1 \text{ масс. \% W}$.
3. Показано, что добавка CaO к Al_2O_3 , выступающему в качестве носителя катализатора, заметно увеличивает конверсию нафта, а в ряде случаев повышает и селективность образования н-гексана. Оптимальным количеством вносимого в катализатор CaO является $0,25 \text{ масс. \%}$.
4. Установлено, что среди изученных в работе катализаторов на основе оксидных церий-циркониевых носителей наибольшие значения каталитической активности и селективности в реакции раскрытия шестичленного кольца циклогексана с образованием н-гексана показывает образец Rh/ZrO_2 : так, при температуре 275°C на нем достигнута селективность по н-гексану 73% при конверсии циклогексана 15% . В то же время при проведении реакции при температуре выше 275°C наиболее селективным является образец Rh/CeO_2 .
5. Согласно полученным данным, среди исследованных в работе катализаторов для реакции раскрытия циклогексанового цикла, приготовленных с использованием коммерческих носителей на основе оксидов SiO_2 и Al_2O_3 , оптимальным катализатором является образец состава $\text{Rh}/\text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в котором имеются Бренстедовские кислотные центры средней силы. Полученная при этом селективность по н-гексану составила $\sim 74 \%$ при конверсии циклогексана 25% .
6. Проведенные исследования показывают, что среди использованных в работе методов нанесения металлического Rh на оксидный носитель ZrO_2 наиболее оптимальным является осаждение на носитель наночастиц Rh из раствора.
7. Впервые при исследовании каталитических свойств полученных в работе алюмородиевых катализаторов для реакции раскрытия шестичленных циклов декалина установлено, что оптимальным из изученных прекурсоров родия для

получения катализатора является $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, который позволяет получать селективность по частичному раскрытию C_6 -циклов декалина на уровне 70% при общей конверсии исходного циклоалкана 72 %.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Kartavova K.E.**, Mashkin M.Y., Kostin M.Y., Finashina E.D., Kalmykov K.B., Kapustin G.I., Pribytkov P.V., Tkachenko O.P., Mishin I.V., Kustov L.M., Kustov A.L. Rhodium-based catalysts: An impact of the support nature on the catalytic cyclohexane ring opening. *Nanomaterials*, 13(5):936, **2023**.
2. **Картавова К.Е.**, Машкин М.Ю., Калмыков К.Б., Капустин Г.И., Ткаченко О.П., Мишин И.В., Кустов Л.М., Кустов А.Л. Влияние природы промотированных циркониевых носителей на каталитическое поведение катализаторов на основе Rh в реакции раскрытия циклогексана в н-гексан. *Журнал физической химии*, 12:1, **2023**.
3. Finashina E.D., Tkachenko O.P., **Kartavova K.E.**, Greish A.A., Kustov A.L., Davshan N.A., Kustov L.M. Influence of the Rh nanoparticle size and Rh precursor nature on decalin ring opening over $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *Catalysis Letters*, 155 (3) **2025**.
4. **Картавова К.Е.**, Байер Е.В., Машкин М.Ю., Капустин Г.И., Мишин И.В., Калмыков К.Б., Кустов А.Л. Конверсия циклогексана в н-гексан на нанесенных родиевых катализаторах: влияние состава носителя $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ // *Нефтехимия*, 12, 6, **2025**.
5. Synthesis of supported rhodium-containing catalysts on various oxide supports for the catalytic reduction of cyclohexane. **Картавова К. Е.**, Кустов А.Л. The 7th International Scientific School-Conference for Young Scientists CATALYSIS: FROM SCIENCE TO INDUSTRY, Томск, Россия, 11–15 октября 2022.
6. Синтез нанесенных родий-содержащих катализаторов на различных оксидных носителях для реакции раскрытия цикла. Костин М.Ю., **Картавова К.Е.**, Кустов А.Л. XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2023» (Москва, Россия, 10–21 апреля 2023).
7. Влияние способа нанесения частиц родия на носитель ZrO_2 на каталитическую активность катализатора в реакции раскрытия цикла циклогексана. **Картавова К. Е.**, Машкин М.Ю., Кустов А.Л. VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Суздаль, Россия, 29 июня – 1 июля 2023.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю — к.х.н., доц. Кустову Александру Леонидовичу за неоценимую помощь и всестороннюю поддержку при выполнении исследования.

Автор выражает огромную благодарность коллективу лаборатории экологической химии Прибыткову П.В., к.х.н. Медведеву А.А., Аймалетдинову Т.Р., Машкину М.Ю., к.х.н. Тедеевой М.А. за помощь в проведении исследования и всестороннюю поддержку.

Автор выражает благодарность к.х.н. Калмыкову К.Б., к.х.н. Ткаченко О.П., д.х.н. Мишину И.В., к.х.н. Капустину Г.И., к.х.н. Абхалимову Е.В. за помощь в исследовании синтезированных катализаторов.

Автор выражает глубокую признательность профессору, д.х.н. Дунаеву Сергею Федоровичу и профессору, д.х.н. Яценко Александру Васильевичу за всестороннюю поддержку, профессору, д.х.н. Кустову Леониду Модестовичу, к.х.н. Финашиной Елене Дмитриевне, профессору, д.х.н. Грейшу Александру Авраамовичу за ценные советы и помощь, а также коллективу кафедры общей химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за ценные рекомендации и отзывчивость.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на крупные научные проекты в приоритетных областях научно-технического развития (075-15-2024-646).