

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

ДИССЕРТАЦИЯ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель:  
к.х.н. Кустов Александр Леонидович

Москва — 2025

## Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ.....	3
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	8
2.1. Реакция раскрытия C <sub>6</sub> -цикла циклических углеводородов как метод повышения цетанового числа.....	8
2.2. Механизм реакции раскрытия C <sub>6</sub> -циклов декалина и циклогексана .....	11
2.3. Влияние состава и свойств катализатора в реакции раскрытия C <sub>6</sub> цикла. 21	
Реакция раскрытия C <sub>6</sub> -цикла на монометаллических системах .....	21
Реакция раскрытия углеводородного цикла на биметаллических и полиметаллических системах.....	27
Обобщение обзора литературы .....	29
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	30
3.1. Перечень использованных реагентов.....	30
3.2. Методики синтеза носителей и катализаторов .....	30
3.3. Физико-химические методы исследования полученных катализаторов... 35	
4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	39
4.1. Влияние природы носителя на каталитическую активность родиевых катализаторов.....	39
4.2. Влияние введения кальция на каталитическую активность катализаторов на основе Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и ZrO <sub>2</sub> .....	61
4.3. Влияние соотношения церия и циркония на активность катализаторов Rh/Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> .....	63
4.4. Влияние промотирующих добавок на свойства носителя на основе оксида циркония.....	72
4.5. Влияние введения в катализатор оксида вольфрама WO <sub>3</sub> на каталитическую активность Rh-катализаторов .....	84
4.6. Влияние способа нанесения родия на носитель ZrO <sub>2</sub> .....	93
4.7. Влияние прекурсора родия на раскрытие цикла декалина .....	98
5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	115
Список литературы.....	117

## 1. ВВЕДЕНИЕ

### 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 [1].

Нередки случаи, когда производят смешение дизельного топлива с фракцией циклических углеводородов, причем данную процедуру проводят 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  $\geq 47$ ) 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 [2]. Вполне очевидно, что при раскрытии  $C_6$ -циклов нафтенов нельзя исключать и образования монозамещенных парафинов, но присутствие этих соединений в дизельном топливе практически не сказывается на величине цетанового числа. В то же время хорошо известно, что численное значение последнего положительным образом зависит от длины углеродной цепи образующегося алкана – чем длиннее углеводородная цепь в появляющемся парафине, тем большее значение приобретает цетановое число [3,4]. 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. [5]. В качестве модельного нафтена для изучения реакции раскрытия шестичленного углеводородного кольца можно рассматривать циклогексан [6–8], 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 нафтенов используют самые разные каталитические системы, от монофункциональных кислотных катализаторов до металлсодержащих катализаторов, нанесенных на кислотные или не кислотные носители, которые образуют, в свою очередь, монофункциональные или бифункциональные металлсодержащие каталитические системы [9]. Для реакции с декалином предлагаются следующие механизмы: 1 – механизм с образованием карбокатионов на монофункциональных кислотных катализаторах, способствующий изомеризации углеводородов; 2 – механизм гидрогенолиза / гидрокрекинга на монофункциональных металлических катализаторах, приводящий к повышению селективности раскрытия кольца и снижению селективности по разветвленным продуктам. Но в этом случае конверсия декалина низкая. Механизм раскрытия кольца при участии кислотной и металлической

функций, который представляется наиболее оптимальным для улучшения качества смесей дизельного топлива с легким газойлем из-за достаточно высокой активности и селективности к продуктам раскрытия кольца и более низкой селективности к изомеризации и гидрокрекингу [10].

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 являлась разработка гетерогенных родийсодержащих катализаторов и исследование влияния свойств носителя, модифицирующих добавок и способа их приготовления на активность в реакции раскрытия шестичленных циклов циклических углеводородов на примере циклогексана и декалина. Для достижения поставленной 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-РСМА, РФА, ПЭМ, ТПВ-Н<sub>2</sub>, 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 отношениях.

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 бициклическом нафтене – декалине.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Оптимальный оксидный носитель, используемый для получения родийсодержащего катализатора, предназначенного для раскрытия C<sub>6</sub>-циклов нафтенов, должен содержать Льюисовские и Бренстедовские кислотные центры.

2. Оптимальным способом получения родиевых катализаторов для реакции раскрытия шестичленных циклов в циклических углеводородах является осаждение на кислотный носитель наночастиц родия из соответствующего раствора.

3. Использование оксида титана в качестве модифицирующей добавки к оксиду циркония, выступающему как основной носитель 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-Н<sub>2</sub>, ИК спектроскопия диффузного отражения (DRIFT), низкотемпературная адсорбция азота. Состав веществ и

продуктов реакции был установлен на основании анализа реакционной смеси методом газовой хроматографии с отбором проб в режиме on-line.

### **Личный вклад автора**

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

### **Структура и объем работы**

Выпускная квалификационная работа изложена на 129 печатных страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных 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 представлены на 3 международных конференциях:

XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2023» (Москва, Россия, 10–21 апреля 2023);

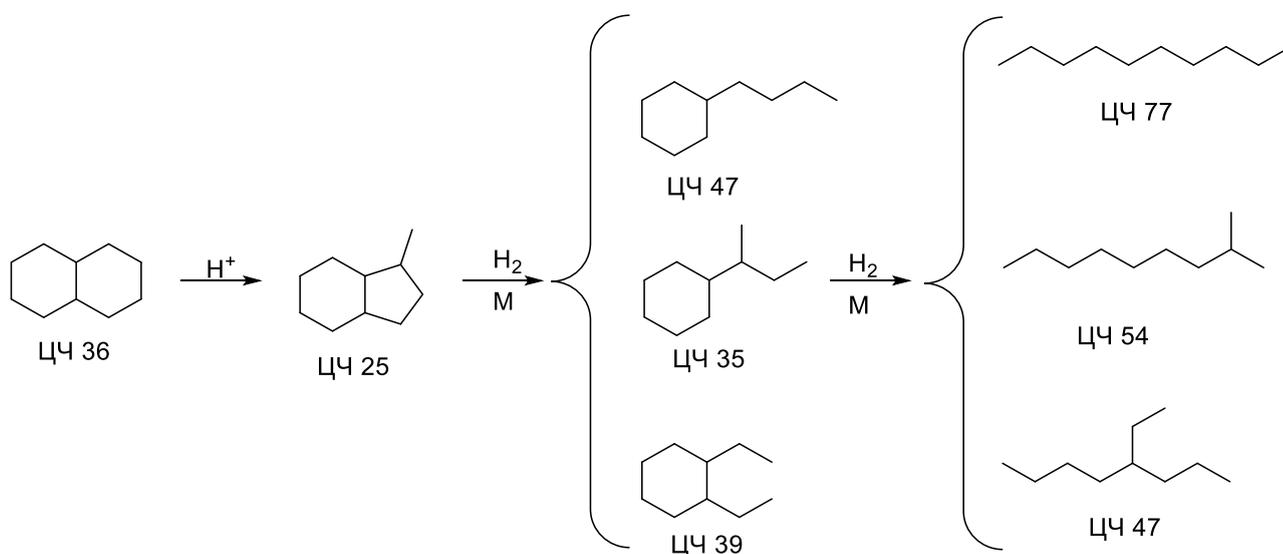
The 7th International Scientific School-Conference for Young Scientists Catalysis: From Science To Industry, Томск, Россия, 11–15 октября 2022;

VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Суздаль, Россия, 29 июня – 1 июля 2023.

## 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 2.1. Реакция раскрытия C<sub>6</sub>-цикла циклических углеводородов как метод повышения цетанового числа

Проблема повышения цетановых чисел может быть частично решена за счет раскрытия циклических углеводородов, причем преимущество стоит отдавать линейным и моноразветвленным углеводородам, образующимся в качестве продуктов реакции (рисунок 2.1).



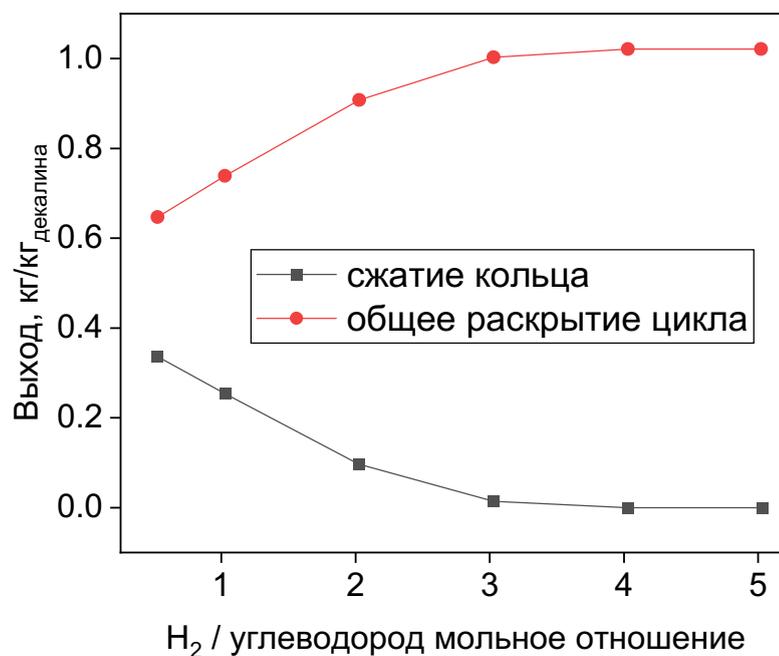
**Рисунок 2.1.** Продукты реакции раскрытия циклов декалина и их цетановые числа (ЦЧ) [11,12].

Попытки использования катализаторов на основе неблагородных металлов, таких как W [2] или Ni [13] не оказались успешными: наиболее активными и селективными катализаторами до сих пор остаются катализаторы на основе благородных металлов (Rh, Ru и Pt) наиболее активными и селективными по отношению к линейным алканам оказались катализаторы на основе Rh [8]. Также некоторое применение находят катализаторы на основе иридия, которые демонстрируют достаточно высокую эффективность в раскрытии кольца [5,14].

Существует мнение, что достаточно активными и селективными в реакции раскрытия цикла циклических углеводородов являются биметаллические катализаторы, но сравнение их с монометаллическими системами не всегда

демонстрирует значительное улучшение показателей: тем не менее, в некоторых случаях выходы продуктов раскрытия C<sub>6</sub>-кольца углеводородов выше, чем для монометаллических катализаторов [15]. Для биметаллических Pt-Ir катализаторов различного состава была проведена оценка временной зависимости каталитической эффективности и показано, что распределение выхода продуктов изменяется во времени: с увеличением времени пребывания в потоке происходит осаждение углерода на катализаторе, при этом реакция уменьшения размера цикла подавляется, а конверсия исходного углеводорода увеличивается [16]. Тем не менее Rh как активный металл широко используется, а также представляется достаточно перспективным в реакции раскрытия кольца циклогексана за счет его высокой селективности и приемлемой себестоимости в ряду благородных металлов, поэтому исследование систем на его основе вызывает определенный интерес исследователей. Монометаллические катализаторы xRh/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием Rh были исследованы в реакции раскрытия кольца декалина и выявлено, что существует оптимальное содержание Rh для раскрытия кольца и подавления других процессов, оно составляет ~ 1.5 масс. % [17].

Термодинамический анализ показывает, что оптимальная температура для раскрытия цикла декалина составляет около 225 °C [18]. При этом увеличение мольного соотношения водород/углеводород приводит к увеличению термодинамического выхода процесса раскрытия цикла и уменьшению выхода продуктов дегидрирования [18]. Рисунок 2.2 иллюстрирует этот факт. В таблице 2.1 приведены расчетные значения констант реакции на основе данных базы ИВТАНТЕРМО, полученной с помощью программы Chet. Анализ таблицы показывает, что целевая реакция раскрытия цикла циклогексана (как модельного соединения) менее термодинамически благоприятна по сравнению с остальными рассмотренными реакциями, что говорит о необходимости разработки высокоактивных и селективных катализаторов, которые позволят преодолеть проблему выбора наиболее оптимального катализатора.



**Рисунок 2.2.** Результаты моделирования термодинамического равновесия [12,18].

**Таблица 2.1.** Термодинамические константы реакции из базы термодинамических данных ИВТАН-Термо.

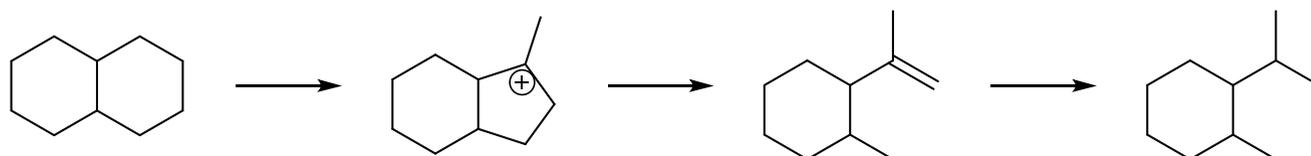
Реакция	lgK(548K)	lgK(623K)
цикло-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> + H <sub>2</sub> = н-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2.163	1.668
цикло-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> + 2H <sub>2</sub> = н-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> + CH <sub>4</sub>	8.030	6.859
цикло-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> + 2H <sub>2</sub> = н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7.104	6.053
цикло-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> + 2H <sub>2</sub> = 2C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.958	5.923

Оценке влияния природы носителя на каталитическую активность посвящено большое количество исследований. Обычно используются традиционные носители, такие как цеолитные материалы или пористые Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> [19–22]. Сообщается также об успешном применении силиката SBA-15 [19]. Доказано, что определенную роль в процессе раскрытия цикла играют как кислотные центры носителя, так и металлические центры [8]. В ряде работ говорится о том, что кислотные центры средней силы способствуют процессу раскрытия кольца, а также протеканию реакций изомеризации и крекингу, но процесс крекинга играет значительную роль в том случае, когда в цеолите

присутствуют сильные кислотные центры [23]. Влияние остаточного хлора исследовано для катализаторов, содержащих Pt, Rh и Ir, и выявлено, что поведение катализатора зависит от природы благородного металла и носителя. В частности, Rh-катализаторы демонстрируют как прямую циклическую конверсию углеводородов, так и бифункциональный механизм с участием кислотных участков хлорированного носителя [24]. Попытки создания единого катализатора, способного обеспечить гидрирование ароматических соединений и протекание последующей реакции раскрытия цикла углеводорода, представлены в работах [24,25].

## 2.2. Механизм реакции раскрытия C<sub>6</sub>-циклов декалина и циклогексана

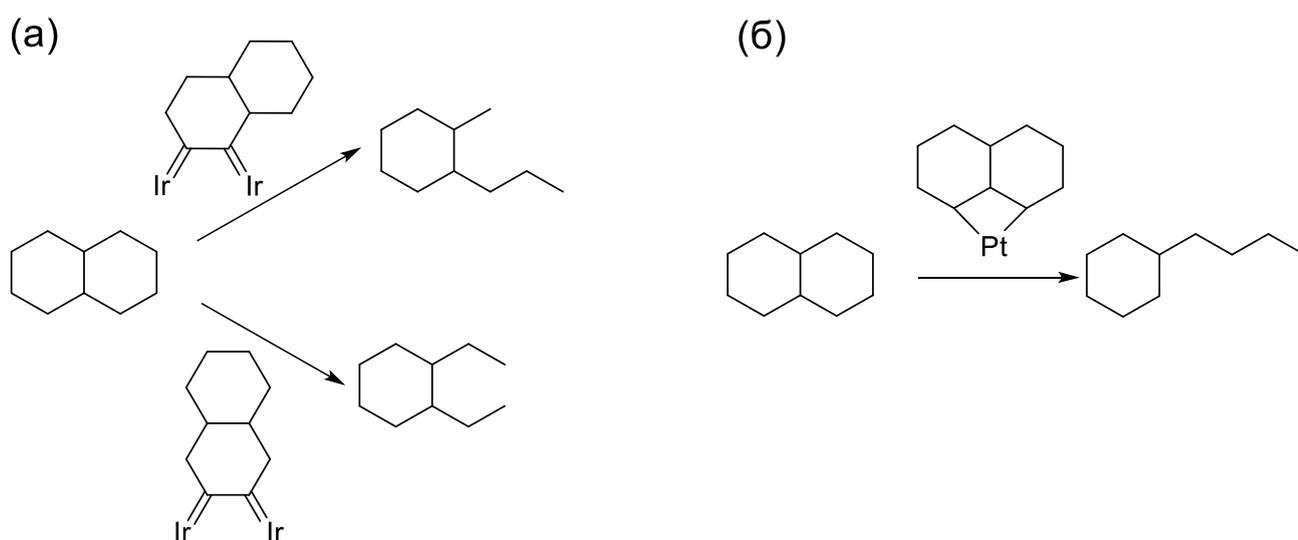
Исследование раскрытия цикла декалина на цеолитных кислотных катализаторах (монофункциональные кислотные катализаторы) позволило предположить механизм реакции, связанный с образованием карбокатиона в качестве интермедиата [10, 26]. При низкой конверсии декалина наблюдались только продукты изомеризации циклов, при повышении конверсии количество продуктов изомеризации уменьшалось, а количество продуктов раскрытия C<sub>6</sub>-цикла увеличивалось, что позволило предположить, что изомеризация представляет собой начальную стадию процесса раскрытия цикла (рисунок 2.3) [17]. Кислотные центры взаимодействуют с декалином с образованием карбокатиона, после чего происходит скелетная изомеризация, за которой идет β-разрыв C-C связи и последующая десорбция карбокатиона.



**Рисунок 2.3.** Предположительный механизм раскрытия цикла декалина через карбокатионный механизм [10].

Подобные выводы о механизме реакции сделаны и в работе [27] для каталитических систем  $WO_3-Al_2O_3$ , однако отмечается, что несмотря на положительное влияние Бренstedовской кислотности на конверсию исходного углеводорода, активное протекание реакций изомеризации приводит к образованию разветвленных углеводородных цепей, что не дает необходимого эффекта в увеличении цетанового числа.

Для монофункциональных металлических катализаторов предложен трехстадийный механизм, который включает адсорбцию и дегидрирование декалина, разрыв C-C связи и гидро-десорбцию продукта, при этом предполагается два возможных сценария процесса, в зависимости от положения адсорбированной молекулы: дикарбеновый и металл-циклобутановый механизмы [10] (рисунок 2.4).



**Рисунок 2.4.** Предполагаемые механизмы раскрытия цикла на монофункциональных металлических катализаторах (а) дикарбеновый механизм, (б) металл-циклобутановый механизм [10].

Традиционно в качестве катализатора в реакции раскрытия цикла используется активный по отношению к гидрогенолизу металл, нанесенный на нейтральный носитель, либо на носитель, который может принимать участие в реакции, в частности, за счет образования промежуточных соединений, либо на кислотном носителе, который может также активировать побочные реакции изомеризации [12].

Кислотно катализируемое раскрытие кольца подробно изучалось на цеолитных катализаторах [2, 26, 28]. Было показано, что кислотные центры Бренstedовского типа протонируют циклическую молекулу, что приводит к изомеризации и последующему расщеплению С-С связи. В реакции раскрытия цикла моноциклических молекул, таких как метилциклопентан и метилциклогексан были исследованы также цеолиты H-Beta, H-Y, H-Mordenite и H-ZSM5, 77-84 H-ZSM-5 (Si/Al = 20), однако несмотря на большие значения конверсии субстрата, селективность по продуктам крекинга достигала до 99 %, что делает данные катализаторы неперспективными [29].

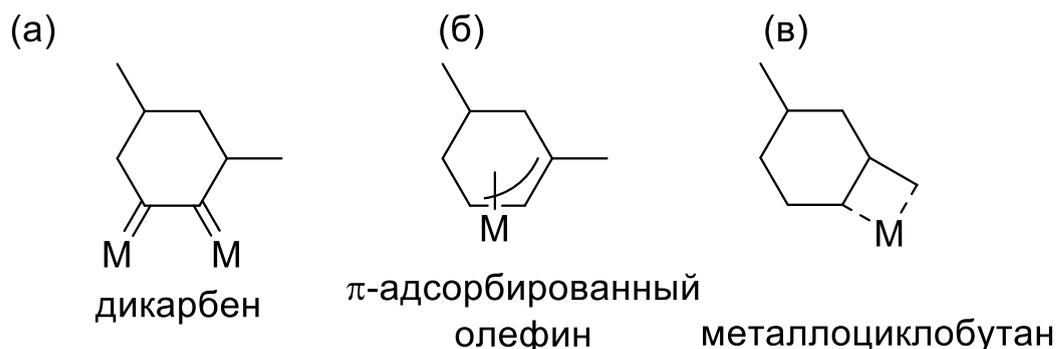
Сравнение цеолитов с разными диаметрами каналов, таких как среднепористых (10-членное кольцо, MCM-22, ZSM-5 и ITQ-2), крупнопористых (12-членное кольцо, Beta, USY) и сверхкрупнопористых (UTD-1) показало, что крупнопористые цеолитные материалы хорошо работают в реакции раскрытия кольца для тетралина и декалина, а наиболее селективными являются цеолиты типа Beta [30]. При использовании для раскрытия декалина цеолитов USY, ZSM-5 и морденита никаких изомерных продуктов или продуктов раскрытия кольца не наблюдалось [31,32]. H-Beta-25, H-Beta-75, H-Y-12, H-Mordenite-20 и H-MCM-41 в раскрытии кольца декалина демонстрировали следующую последовательность по Бренstedовской кислотности, определенной методом адсорбции пиридина: H-Mordenite-20 (331 ммоль г<sup>-1</sup>) > H-Beta-25 (269 ммоль г<sup>-1</sup>) > H-Y-12 (255 ммоль г<sup>-1</sup>) > H-Beta-75 (147 ммоль г<sup>-1</sup>) > H-MCM-41 (26 ммоль г<sup>-1</sup>). При этом на слабокислых цеолитах наблюдались небольшие выходы раскрытия кольца (5–8 масс. %) наряду с изомерами (50 масс. %), продуктами крекинга (23 масс. %) и другими тяжелыми продуктами (10 масс. %). Было установлено, что конверсия декалина и выходы раскрытия циклов коррелировали с Бренstedовской кислотностью [26].

По данным некоторых исследователей протолитическое дегидрирование декалина приводит к образованию карбокатиона на кислотных центрах. На следующей стадии происходит β-разрыв и гидридный перенос, в результате чего образуются такие изомеры, как метилбициклононан, диметилбициклононан, диметилбициклооктан и триметилбициклогептан, которые в конечном итоге

гидрируются с получением соответствующих насыщенных продуктов раскрытия кольца. Наиболее распространенными продуктами раскрытия цикла декалина (ЦЧ = 36) являются 1-этил-3,5-диметилциклогексан (ЦЧ = 30), 1,2,3,5-тетраметилциклогексан (ЦЧ = 18), метил-изопропилциклогексан (ЦЧ = 24) и изобутилциклогексан (ЦЧ = 36), что свидетельствует о том, что твердокислотные катализаторы сами по себе не могут существенно повысить ЦЧ нафтенов и поэтому не подходят для улучшения качества топлива [33–35].

В ряде работ показано, что цеолитные катализаторы также дезактивируются в результате коксования и образуют значительное количество легких углеводородов (ЦЧ от 15 до 29) при высоких конверсиях, что зависит от силы кислотных центров и структуры пор. Поскольку выход продуктов раскрытия кольца невелик (не более 5–10 %) [26], а продукты кислотного катализа не дают улучшенного ЦЧ [2,36], непромотированные твердокислотные катализаторы непригодны для реакции раскрытия цикла [12].

Катализаторы на основе переходных металлов также могут раскрывать циклы нафтяных соединений, если они обладают активностью по отношению к гидрогенолизу [37], как: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/SiO<sub>2</sub>, Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Ir/SiO<sub>2</sub>, Ru-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5, 33, 38–40]. Предполагается, что раскрытие шестичленного кольца происходит путем гидрогенолиза эндоциклических связей С-С, связанных с металлическими центрами в трех различных координационных комплексах (дикарбен, π-адсорбированный олефин или металлоциклобутан), как показано на рисунке 2.5.



**Рисунок 2.5.** Три потенциальных промежуточных комплекса, ведущих к раскрытию кольца, образующихся при активации 1,3-диметилциклогексана на катализаторах на основе переходных металлов [41]: (а) дикарбен; (б) олефин; (в) металлоциклобутан [2,11].

Очевидно, что селективность и распределение продуктов раскрытия кольца должны зависеть от того, какой из этих промежуточных продуктов образуется. На рисунке 2.5а показан дикарбеновый интермедиат, образующийся при координации соседних вторичных атомов углерода к двум металлическим центрам, что приводит к перпендикулярной адсорбционной конфигурации, способствующей исключительно разрыву незамещенных вторичных связей С-С. Такой механизм называют "селективным", что приводит к предсказуемому распределению продуктов и часто предпочтительнее для крупных металлических наночастиц, где доминируют подходящие металлические ансамбли [33, 42]. В отличие от этого,  $\pi$ -адсорбированное состояние для олефинов (рисунок 2.5 (б)) требует связывания только с одним атомом металла и приводит к "неселективному механизму", что предпочтительно для высокодисперсных металлических центров. Более плоская геометрия адсорбции приводит к равной вероятности как вторично-вторичного, так и вторично-третичного или третично-третичного расщепления С-С связи, а значит, к непредсказуемому распределению продуктов. Металлциклобутановый механизм (рисунок 2.5в) также предполагает координацию на одном атоме металла, однако присоединение к кольцу и экзоциклической боковой группе в такой геометрии приводит к избирательному расщеплению замещенных связей С-С с получением только линейных парафинов, что весьма желательно для производства дизельного

топлива [43]. Механизм реакции и распределение продуктов реакции зависят от металла, ведущего гидрогенолиз, например, типа и размера частиц, носителя и исследуемого модельного соединения. В целом селективность расщепления незамещенных С-С в нафтеновых молекулах соответствует порядку  $Ir \gg Rh \approx Ru \approx Ni > Pt$ , если оно протекает по дикарбеновому механизму [5]. Pt проявляет более высокую активность при расщеплении замещенных С-С связей, а также ее активность имеет сильную зависимость от размера частиц, что объясняется протеканием реакции по альтернативному металлоциклобутановому пути на более мелких наночастицах [2, 5, 33]. Барьер активации металлоциклобутанового интермедиата выше, чем дикарбенового, и поэтому первый механизм, скорее всего, работает только в тех случаях, когда дикарбеновый механизм заблокирован, например, блокированием участка коксом или стерическими препятствиями со стороны субстрата [33]. Как будет показано далее, при определенных условиях Ir благоприятствует металлоциклобутановому механизму, но это также сильно зависит от условий реакции и используемого носителя, причем Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более селективен к парафинам, чем Ir/SiO<sub>2</sub>, независимо от дисперсности металла [33].

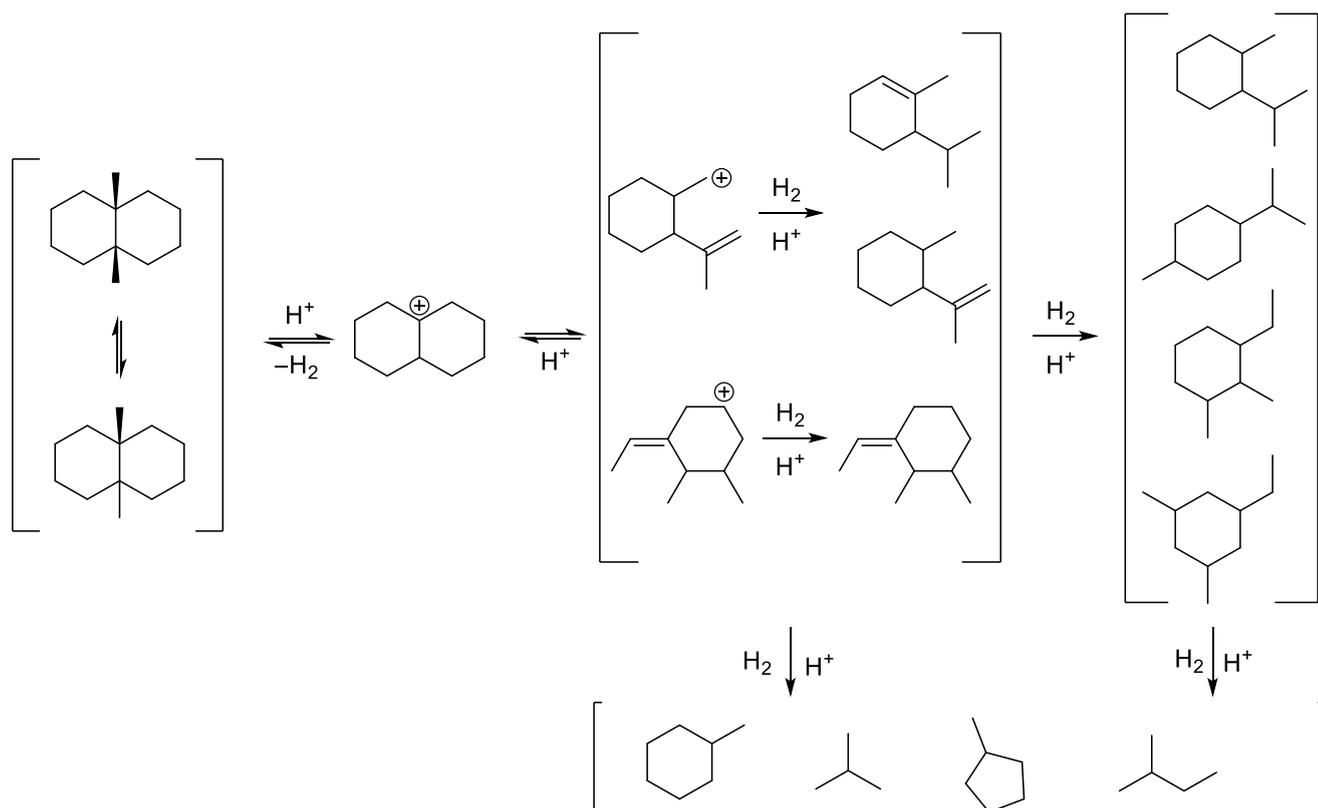
Бифункциональные катализаторы на основе переходных металлов с кислотным носителем металлов обеспечивают кооперативность (некоторый синергизм) между металлом, ведущим гидрогенолиз, и изомеризацией, катализируемой кислотной функцией, что стимулирует протекание процесса раскрытия цикла. Как правило, такие катализаторы синтезируют путем диспергирования металлических наночастиц на кислотном носителе, при этом кислотная природа подложки способствует изомеризации, а также последующему раскрытию кольца до продукта, которое происходит на металлических центрах [44].

Бифункциональные катализаторы хороши для раскрытия цикла полициклических соединений, так как в этом случае кислотная функция способствует изомеризации и сжатию кольца, а металлические центры способствуют протеканию раскрытия пятичленных колец. Например, тандемное кислотно-металлическое раскрытие кольца декалина по механизму расщепления

замещенной связи С-С приводит к образованию н-бутилциклогексана, диэтилциклогексана и 1-метил-2-пропилциклогексана [11].

Металлы Rh, Ru, Ir, Pt, Pd известны как обладающие неплохой активностью в гидрогенолизе, и, по имеющимся данным, обладают превосходной активностью и селективностью в отношении раскрытия кольца при диспергировании на твердых кислотных носителях, таких как цеолиты и алюмосиликата  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Цеолиты со средними и крупными порами, такие как USY, HY и H-Beta, считаются наиболее подходящими для диспергирования металла-катализатора гидрогенолиза [30, 45]. Примерами таких бифункциональных катализаторов могут служить описанные в литературе системы состава Pt/HY, Pt/H-Beta, Pt/H-морденит, Pt-Ir/H-Beta, Ir/H-Beta, Ir/ $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ir/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Rh-Pd/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  и Ru-MCM-41 [46–51]. Дисперсность металла и кислотность носителя сильно влияют на эффективность раскрытия кольца, причем селективность по продуктам регулируется изменением кислотности подложки и состава металлической фазы (моно- или биметаллическая, содержание металла, размер частиц) [9, 52, 53]. Сильные взаимодействия между металлом и носителем также могут влиять на активность в реакции гидрогенолиза, и наоборот, металлы могут подавлять кислотность носителя, что представляется вполне естественным [54].

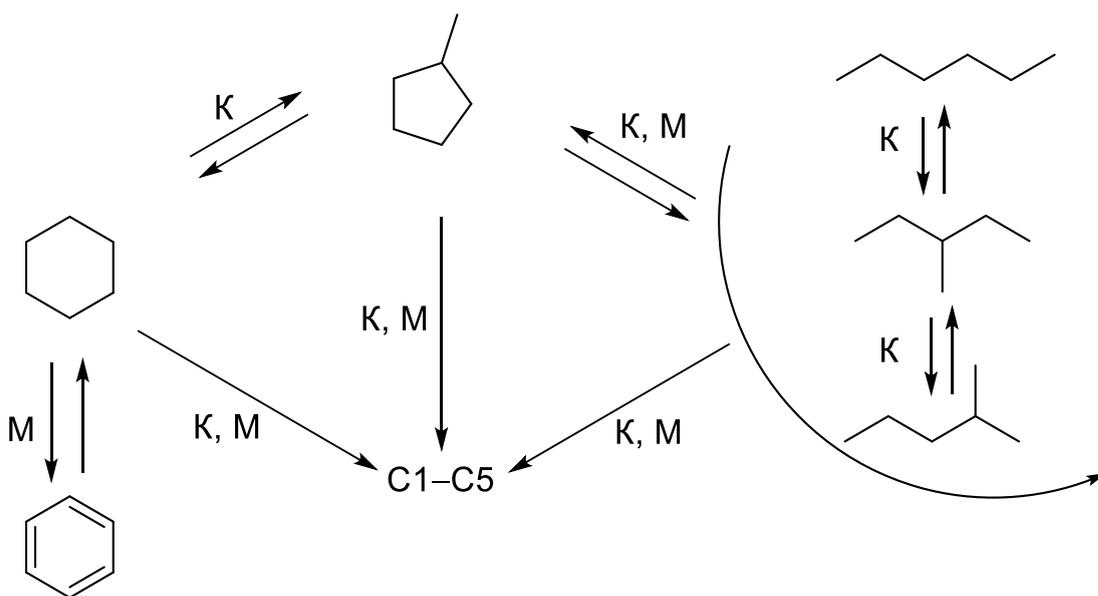
Бифункциональный механизм кратко проиллюстрирован на рисунке 2.6 для реакции раскрытия цикла декалина [53]. В этом механизме раскрытие кольца происходит не прямым путем, а с помощью металла, при этом дегидрирование / гидрогенизация происходят на самих металлических центрах, а скелетная изомеризация и  $\beta$ -разрыв — при участии металла.



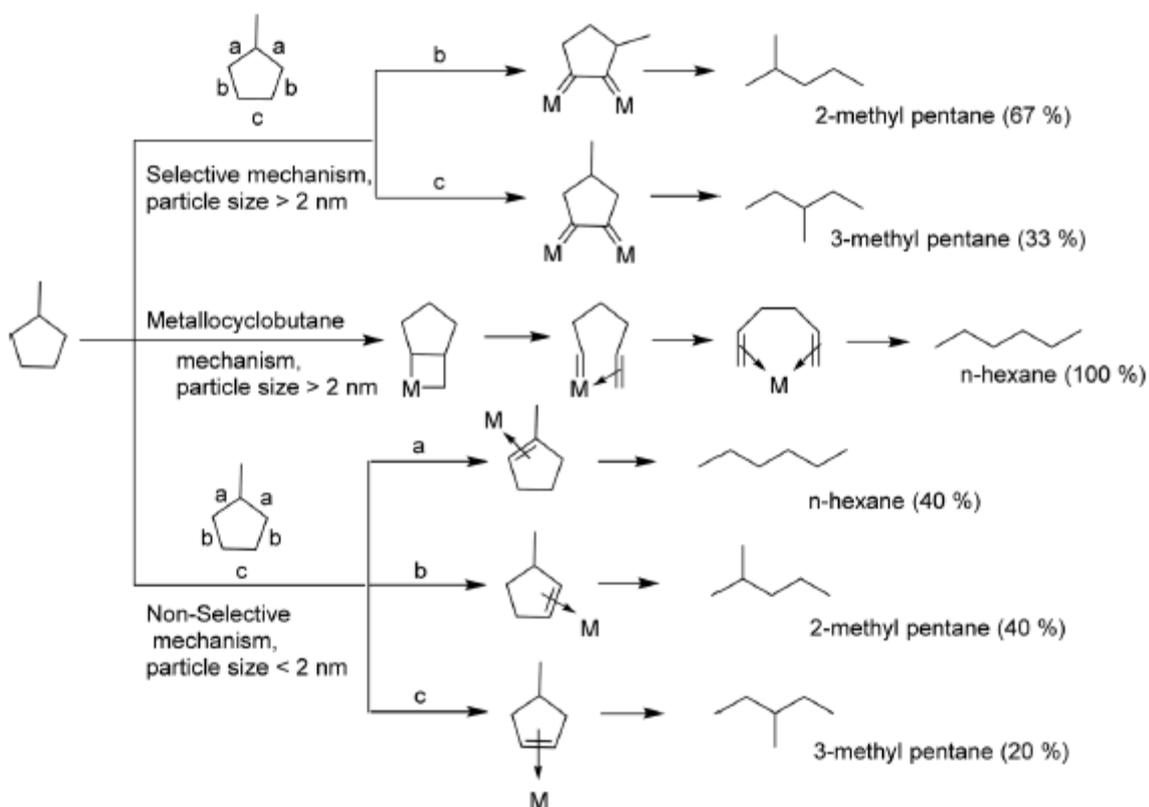
**Рисунок 2.6.** Предполагаемый механизм изомеризации и раскрытия цикла декалина на Бренstedовском кислотном катализаторе [55]. Символом  $H^+$  обозначены Бренstedовские кислотные центры.

Различные катализаторы на основе благородных и переходных металлов на носителях типа MCM-41,  $WO_3$ , USY, HZSM-5,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , исследованы в реакции раскрытия моноциклических углеводородов (метилциклопентан, метилциклогексан), в C6 и C7 алканы соответственно, хотя селективность по отношению к парафинам с меньшим числом разветвлений (и более высоким цетановым числом), как правило, низкая.

Конверсия метилциклопентана на нанесенных металлических катализаторах приводит к образованию продуктов расширения кольца (циклогексана и бензола), крекинга (C1–C5), и раскрытия кольца — 2-метилпентана, 3-метилпентана, н-гексана [56]. Конверсия метилциклопентана и селективность по продуктам зависит от используемого металла, кислотности подложки и температуры реакции. Общая схема конверсии метилциклопентана на нанесенном металлсодержащем катализаторе приведена на рисунке 2.7 [57]. Предполагаемые механизмы гидрогенолиза на платиновом катализаторе приведены на рисунке 2.8.



**Рисунок 2.7.** Раскрытие цикла циклогексана, изомеризация и гидрогенолиз на бифункциональном катализаторе [57]. Символом К обозначены кислотнокатализируемые реакции, М — катализируемые металлическими центрами.

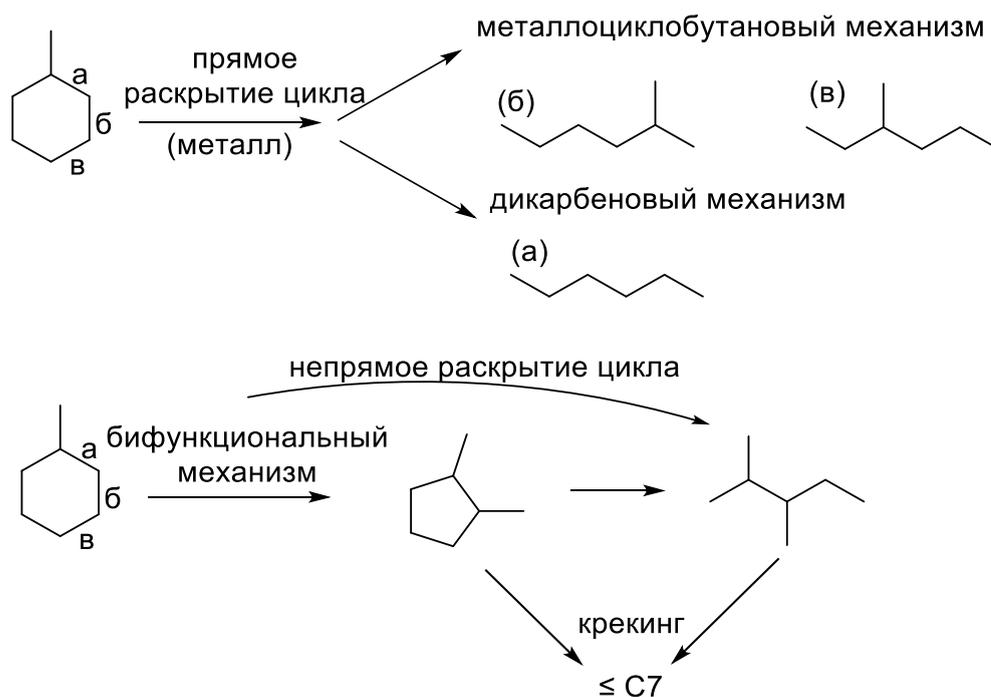


**Рисунок 2.8.** Предполагаемые механизмы гидрогенолиза метилциклопентана на алюмоплатиновом катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [37].

К бифункциональным катализаторам, используемым в раскрытии цикла метилциклопентана, относятся преимущественно катализаторы на основе платины, иридия и родия [35, 48, 58–60]. В дополнение к металл-катализируемому гидрогенолизу, кислотные свойства носителя существенно влияют на селективность катализатора и механизм раскрытия кольца метилциклопентана [61]. Избыточная кислотность поверхности благоприятствует образованию легких алканов из-за преимущественного крекинга. Таким образом, соотношение продуктов реакции, образующихся при конверсии метилциклопентана, зависит от кислотности и морфологии носителя, а также от взаимодействия металла с носителем [61].

Превращение метилциклогексана является более сложным, чем преобразование метилциклопентана, в связи с наличием дополнительных маршрутов реакции, приводящих к раскрытию кольца, расширению кольца, сужению кольца и образованию продуктов крекинга [62]. Как и в случае метилциклопентана, метилциклогексан может претерпевать раскрытие кольца как прямым, так и косвенным путем, при этом распределение продуктов зависит от катализатора [39].

На рисунке 2.9 показаны различные реакционные маршруты для процесса раскрытия цикла метилциклогексана, и, как видно, расщепление связи С-С в метилциклогексане может происходить по трем различным положениям. Оно может быть классифицировано как прямое раскрытие кольца (для катализаторов на основе переходных металлов) или не прямое раскрытие кольца (бифункциональные металл-кислотные катализаторы). В случае реакции, катализируемой переходными металлами, раскрытие кольца происходит по двум реакционным направлениям, которые описываются дикарбеновым или металлоциклобутановым механизмом. Сохранение высокой селективности по продуктам раскрытия цикла является сложной и не решенной до конца задачей.



**Рисунок 2.9.** Реакционные маршруты раскрытия цикла метилциклогексана [39].

На бифункциональных катализаторах металл-кислотной природы, предполагается, что сначала происходит катализируемое кислотными центрами сжатие кольца, а затем металл участвует в реакции гидрогенолиза с образованием продуктов раскрытия цикла.

### 2.3. Влияние состава и свойств катализатора в реакции раскрытия $C_6$ цикла

#### *Реакция раскрытия $C_6$ -цикла на монометаллических системах*

Среди монометаллических катализаторов, используемых в реакции раскрытия циклических углеводородов определенный интерес представляют катализаторы на основе платины. В работе [63] исследовали модельные платиновые катализаторы, нанесенные на пленки оксида алюминия, общего состава Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Было показано, что существует явная зависимость распределения продуктов реакции раскрытия цикла метилциклопентана от размера платиновых наночастиц на поверхности катализатора: чем крупнее наночастицы, тем больше доля 2-метилпентана и меньше доля н-гексана в смеси продуктов при равной конверсии — 9 %. В данной работе селективность в раскрытии цикла составила 100 %, что,

вероятно, связано с невысокой температурой проведения реакции. Схожее распределение продуктов раскрытия цикла при несколько большей конверсии субстрата (10,4 %) наблюдали авторы работы [5], причем в данном случае и размеры наночастиц платины были такими же, как и в предыдущей работе. Дальнейшее уменьшение размера платиновых наночастиц приводит к некоторому небольшому сдвигу распределения продуктов в сторону образования 2-метилпентана, однако это изменение носит отнюдь не кардинальный характер [64]. Еще более мелкие наночастицы платины были получены в работе [60], но распределение продуктов раскрытия цикла в этом случае мало отличается от работы [64].

В работе [24] исследовали влияние хлора на поведение платинового, родиевого и иридиевого катализаторов в реакции раскрытия циклических углеводородов. Для всех изученных катализаторов наблюдался тренд в снижении каталитической активности по мере увеличения содержания остаточного хлора в катализаторе, при этом распределение продуктов реакции раскрытия цикла циклогексана для платинового катализатора практически не менялось. В случае же раскрытия более сложного субстрата — метилциклопентана — для всех изученных катализаторов присутствие остаточного хлора приводило к увеличению активности катализатора. В данной работе также было показано, что при прочих равных условиях иридиевые и родиевые катализаторы демонстрируют явное увеличение активности при замене оксида алюминия на оксид кремния, используемых в качестве носителя, в то время как для платинового катализатора такого улучшения не происходит, а напротив, наблюдается значительное снижение активности. Авторы отмечают, что влияние носителя и содержания хлора в катализаторе в большей степени проявляется в конверсии метилциклогексана, чем в конверсии метилциклопентана, но сильно зависит от природы металла. Для Ir-катализаторов активность раскрытия метилциклогексана возрастает с увеличением содержания хлора в катализаторе, и это связано с увеличением его кислотности. Однако менее кислый носитель  $\text{SiO}_2$  оказался наиболее удачным для Ir-катализатора. Поскольку увеличение кислотности оксида алюминия с ростом содержания хлора оказывается

недостаточным и для изомеризационного маршрута, и для бифункционального механизма. Авторы настаивают на том, что разница в активности, наблюдаемая на силикагеле и оксиде алюминия связана с дисперсностью металла. Так, для Ir реакция раскрытия цикла метилциклогексана протекает через дикарбеновый интермедиат с образованием 2-метилгексана и 3-метилгексана. Для катализаторов на основе Rh кислотность носителя больше благоприятствует образованию изомеров — диметилциклопентанов, которые затем раскрываются до диметилпентанов. Напротив, на катализаторе Rh/SiO<sub>2</sub>, в отсутствие какой-либо кислотности, возможно прямое раскрытие цикла метилциклогексана.

В работе [65] исследовали катализаторы с различными большими содержаниями платины (1, 9, 21 масс. % Pt). Авторы отмечают, что при увеличении содержания платины в образце селективность по н-гексану падает в 2–3 раза. При этом при увеличении диаметра частиц платины наблюдается рост значения TOF по метилциклопентану. Однако такие большие количества благородного металла в катализаторе вряд ли целесообразны. Было исследовано распределение продуктов раскрытия цикла метилциклопентана на катализаторах с размерами частиц платины от 0.91 до 2.41 нм. Этот диапазон представляет особый интерес, поскольку, с одной стороны, эволюция «заселенности» поверхности (углы, края и грани) наиболее важна для малых металлических частиц, а с другой стороны, в литературе показано, что влияние размера частиц на распределение продуктов раскрытия цикла наиболее существенно для частиц размером менее 3 нм. Исследование, проведенное в кинетическом режиме при 300 °С, показало, что единственными наблюдаемыми продуктами реакции являются продукты раскрытия цикла. По мнению авторов, распределение продуктов зависит от размера частиц, причем наибольшее влияние на образование н-гексана оказывают частицы размером менее 1.5 нм. Такая высокая доля н-гексана не может быть объяснена неселективным механизмом, который обычно допускается для частиц малого размера. Для объяснения избыточного образования н-гексана предложена геометрическая модель, позволяющая подсчитать количество доступных поверхностных атомов для частиц Pt любого размера. Зная активные центры, участвующие в образовании

каждого продукта, определенные с помощью DFT-расчетов, и, сопоставив «заселенность» поверхности с результатами катализа, авторам удалось построить соотношение поверхности и распределения продуктов для реакции раскрытия цикла. Активными участками, ответственными за образование н-гексана, являются углы и часть краевых участков, в то время как разветвленные продукты образуются на гранях и части краевых участков. Данное исследование показало, что распределение продуктов раскрытия цикла является не только линейной комбинацией селективных и неселективных механизмов реакции, поскольку для полного объяснения этой чувствительной к размерам реакции необходимо учитывать долю доступной поверхности каждого поверхностного атома.

Сравнение катализаторов с одинаковым содержанием платины 0.5 масс. % с подложками из оксида титана [66, 67] и оксида вольфрама [68] показывает, что в случае носителя на основе оксида вольфрама, несмотря на очень малую поверхность  $2 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ , наблюдается значительно большая конверсия субстрата — метилциклопентана — при ином распределении продуктов реакции.

В случае использования метилциклогексана в качестве субстрата наблюдаются значительно меньшие конверсии и селективности по продуктам раскрытия кольца на платиновых катализаторах, схожих с рассмотренными выше катализаторами [5,24,69].

Иридиевые катализаторы также проявляют неплохую активность в реакции раскрытия цикла циклических углеводородов. Катализатор 0.9 масс. % Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показывает крайне высокую селективность по продуктам раскрытия цикла метилциклопентана (99 %) при достаточно высоком уровне конверсии — 52 %, при том, что соотношение 2-метилпентана и 3-метилпентана составляет примерно 2:1, а селективность по н-гексану составляет около 1 % [5].

Катализатор 0.5 % Ir/TiO<sub>2</sub> при 100% конверсии при 260 °С демонстрирует очень низкую селективность по продуктам раскрытия цикла — на уровне 3.5 % [66,67], что, возможно может быть связано с очень высокой кислотностью носителя.

По сравнению с предыдущим катализатором, система 0.3 масс. % Ir/SiO<sub>2</sub> демонстрирует селективность по продуктам раскрытия цикла на уровне свыше 98 %, при этом распределение продуктов 2-метилпентан: 3-метилпентан: н-гексан составило 70.3: 28.1:0.2 [70].

На образце 0.5Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получена селективность по продуктам раскрытия цикла 88 % при конверсии метилциклопентана 66 %, при этом распределение продуктов в большей степени смещено в сторону образования н-гексана [71].

Сравнение катализатора 0.5Ir/WO<sub>3</sub> с аналогичным платиновым катализатором, рассмотренным выше, показывает низкую конверсию метилциклопентана 2.5 % при высокой селективности по продуктам раскрытия цикла — 73 %, причем с весьма большой долей н-гексана в смеси продуктов раскрытия цикла [68].

Интересно отметить, что в случае иридиевых катализаторов переход к метилциклогексану в качестве субстрата приводит к большим конверсиям, чем на аналогичных платиновых катализаторах, при этом наблюдается весьма высокая селективность по продуктам раскрытия цикла — в этом случае образуется преимущественно 3-метилгексан, его доля составляет почти 66 % от всех продуктов раскрытия цикла [5, 69]. В случае образца 1.8Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаемая селективность по продуктам раскрытия цикла составляет 55 % при конверсии 79 % [27, 28].

Иридиевые катализаторы с 1 масс. % металла на силикагели исследовали в реакции раскрытия цикла метилциклогексана, причем сравнивали как катализатор без промотирующих добавок, так и катализатор с добавкой калия с содержанием калия 2.1 атомов К/нм<sup>2</sup>, при этом отмечается уменьшение размеров наночастиц иридия при переходе к катализатору, промотированному калием, с 7.4 до 2 нм [38]. При этом для непротированного катализатора наблюдается большая конверсия при меньшей селективности по продуктам раскрытия цикла метилциклогексана (36 и 62 % против 24 и 82 % для непротированного и промотированного калием катализаторов соответственно).

Влияние структуры субстрата на поведение катализатора 0.9Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было показано на примере сравнения каталитических данных, полученных в реакции

раскрытия 1,2-диметилциклогексана и 1,3-диметилциклогексана [33]. В случае использования в качестве субстрата 1,3-диметилциклогексана наблюдается большая конверсия по сравнению с конверсией 1,2-диметилциклогексана (80 % против 90 %) при одинаковой общей селективности по продуктам раскрытия цикла.

Необычную систему 0.3 масс. % Ir/Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучили в реакции раскрытия циклов декалина, при этом при конверсии субстрата 40 % была получена общая селективность по продуктам раскрытия цикла 42 %, что не является выдающимся результатом [72]. Помимо этого, довольно большая доля в продуктах реакции — 31% — продукты сжатия кольца.

Также иридиевые катализаторы на различных носителях изучали в реакции раскрытия циклов индана: 2 масс. % Ir/бемит [73] и 2 масс. % Ir/CeO<sub>2</sub> [45]. В случае катализатора с подложкой из бемита получена селективность по продуктам раскрытия цикла до 68 % при конверсии 79 %, а на катализаторе с подложкой из оксида церия (IV) — 77 % при конверсии 58 %, при температуре 325 °C в обоих случаях.

Родиевые катализаторы состава 0.6 масс. % Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [64] и 5 масс. % Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Al/Si = 0.385) [35] изучали в реакции раскрытия метилциклопентана при 300 °C. По данным авторов, активность Rh катализаторов в конверсии метилциклопентана снижается с увеличением концентрации протонов в носителе [35]: Rh/SiO<sub>2</sub> > Rh/NaY(нейтральный) > Rh/NaY > Rh/HY. Эта тенденция противоположна ожидаемой при электронодефицитности металлических частиц. Определение доли свободных металлических центров после обработки метилциклопентаном с помощью реакции изотопного обмена показывает, что в присутствии протонов 75 % металлических центров остаются открытыми, а 25 % покрываются, предположительно ионами C<sub>5</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>. При 200 °C родий является очень эффективным катализатором гидрогенолиза, при этом раскрытие кольца является доминирующей реакцией на всех образцах Rh/Y. Раскрытие кольца, хотя и вносит незначительный вклад, все же протекает в 2.5 раза быстрее на Rh/HY, чем на физической смеси Rh/NaY(нейтральный) и HY с тем же числом атомов металла и

протонов. Это подтверждает, что в наиболее активных центрах кластеры металла и протоны находятся в непосредственной близости друг от друга, предположительно образуя Rh-протонные аддукты. Однако вследствие высокой энергии активации реакции расширения кольца большинство карбениевых ионов, адсорбированных на Rh-протонных аддуктах, не вступает в дальнейшую реакцию при 200 °С. Они блокируют часть поверхности Rh и снижают активность металла в каталитической реакции раскрытия цикла метилциклопентана.

Среди других металлов, используемых для раскрытия циклов углеводородов, можно отметить рутений, рений и палладий. Сравнение катализаторов 0.6 масс. % Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.6 масс. % Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции раскрытия метилциклопентана показывает, что оба катализатора обеспечивают 100% селективность по продуктам раскрытия цикла при 300 °С, однако конверсия на рутениевом образце составляет 75 % против 36 % для рениевого образца, для которого при этом характерна большая доля n-гексана в продуктах реакции [64].

Из благородных металлов определённой активностью в рассматриваемой реакции обладает никель. В раскрытии кольца метилциклопентана при 300 °С на катализаторе 30 масс. % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [74] наблюдается 100% селективность по продуктам раскрытия цикла при конверсии метилциклопентана 34 %, а на катализаторе 60 масс. % Ni/SiO<sub>2</sub> [75] селективность составила 84 % при конверсии 83 %. Никелевые катализаторы с 15 [5] и 60 масс. % никеля [75] в реакции раскрытия метилциклогексана также демонстрируют 100 % селективность по продуктам раскрытия цикла при температурах 275 °С и 300 °С, однако конверсия в этом случае весьма невелика — 2.3 % на катализаторе с 15 масс. % Ni.

#### *Реакция раскрытия углеводородного цикла на биметаллических и полиметаллических системах*

Среди полиметаллических систем наиболее изученными являются биметаллические катализаторы, причем среди них — преимущественно используются комбинации двух благородных металлов.

Сравнение катализаторов 0.25Pr-0.25Ir на носителях  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [71] и TiO<sub>2</sub> [66,76] показывает, что катализатор на подложке из оксида алюминия демонстрирует 100% селективность по продуктам раскрытия цикла метилциклопентана при конверсии последнего 29 %, а катализатор с подложкой из оксида титана показывает 81% селективность при конверсии 89 %. Катализатор такого же состава на подложке из оксида вольфрама показывает небольшую селективность 12 % по продуктам раскрытия цикла метилциклопентана при конверсии 33 % [68], что, возможно, связано с его кислотностью.

Катализаторы 0.3Ir-10Co/SiO<sub>2</sub> и 1Ir-10Co/SiO<sub>2</sub> показывают селективности по продуктам раскрытия цикла метилциклопентана на уровне 75–80 % при 350 °С, конверсия ~22 и ~13 %, соответственно [70]. Среди изученных комбинаций Pt-Ir-Co только присутствие сразу трех металлов привело к одновременно высокой селективности ~76 % (она не зависела от конкретного состава) и приемлемому уровню конверсии 35 % (против 2 и 4.5 % для биметаллических систем) [77]. Однако авторами [39] были получены сопоставимые результаты на биметаллической системе Ir-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: селективность по продуктам раскрытия цикла составила 70 % при конверсии метилциклогексана 28 % (при том, что метилциклогексан является более сложным субстратом в данной реакции).

Введение щелочного металла — натрия [78] или щелочноземельного элемента — магния [79], к платино-иридиевым катализаторам приводит к заметному росту конверсии декалина и увеличению селективности по продуктам раскрытия цикла в случае введения добавки натрия по сравнению с добавкой магния .

В литературе также представлены и иные системы, включая так называемые системы «ядро-оболочка» («core-shell»), однако сложность их приготовления существенно выше, чем у традиционных катализаторов, а достигнутые каталитические характеристики часто не превосходят таковые для обычных систем.

### *Обобщение обзора литературы*

Таким образом, реакция раскрытия цикла является важной с точки зрения возможности улучшения топлив, в частности дизельных топливных смесей. Однако, катализ на родиевых катализаторах изучен не настолько широко, несмотря на его неплохие показатели работы — активность и селективность по продуктам раскрытия цикла. В связи с этим появляется необходимость более четко выяснить влияние природы и свойств носителя на поведение катализаторов в реакции раскрытия нафтеновых углеводородов. Также немаловажной задачей является дальнейшее повышение активности и селективности катализаторов по целевому продукту, а также эффективности использования атомов благородного металла в катализаторе.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Перечень использованных реагентов

В качестве исходных веществ и материалов использовали следующие:

1.  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99.5% Acros — Organics,
2. бромид цетилтриметиламмония ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ) 98% — Alfa Aesar,
3. самостоятельно перекристаллизованный  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  99.5% — Acros Organics,
4. водный раствор аммиака 25% ч.д.а. — СигмаТек,
5. коммерческие носители фирмы Saint Goban:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , допированный оксидами лантана, иттрия, вольфрама, титана, а также смеси  $\text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — Honkong,
6. Ca металл в гранулах 99 % — Acros,
7.  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  99.99 % — Alfa Aesar,
8.  $\gamma$ -оксид алюминия (PURALOX Nwa155) — SASOL,
9.  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  — Красцветмет,
10.  $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ч.д.а.,
11.  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  99 % — Acros,
12. этиловый спирт 95 %,
13.  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , х.ч. — SigmaAldrich,
14. поливинилпирролидон  $M_w = 10000$ , 99 % — SigmaAldrich,
15.  $\text{NaBH}_4$ , 99 % — SigmaAldrich,
16. ацетон,
17. дистиллированная вода.

#### 3.2. Методики синтеза носителей и катализаторов

*Катализаторы для изучения влияния природы носителя на активность катализатора*

Коммерческие носители  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , а также  $\text{ZrO}_2$ , допированный оксидами лантана (далее  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ), иттрия

( $Y_2O_3/ZrO_2$ ), вольфрама ( $WO_3/ZrO_2$ ), титана ( $TiO_2/ZrO_2$ ), с размером частиц 0.25–0.5 мм пропитывали избытком по объему относительно влагоемкости раствором  $(NH_4)_3RhCl_6$  из расчета на получение катализатора с соотношением масс  $m_{Rh}/(m_{Rh}+m_{носитель})=0.01$ . Пропитанные образцы сушили при 60–90 °С в течение 2 ч и прокаливали при 550 °С в течение 4 ч. Температуру прокаливания выбирали на основании термогравиметрического анализа модельного образца, температуру восстановления определяли на основе ТПВ- $H_2$  (рисунок 3.1). Полученные катализаторы были обозначены как Rh/SiO<sub>2</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Перед каталитическими испытаниями образцы восстанавливали в токе  $H_2$  50 мл/мин при температуре 450 °С ( $p_{H_2}$  40 атм) в течение 3 ч в проточном реакторе.

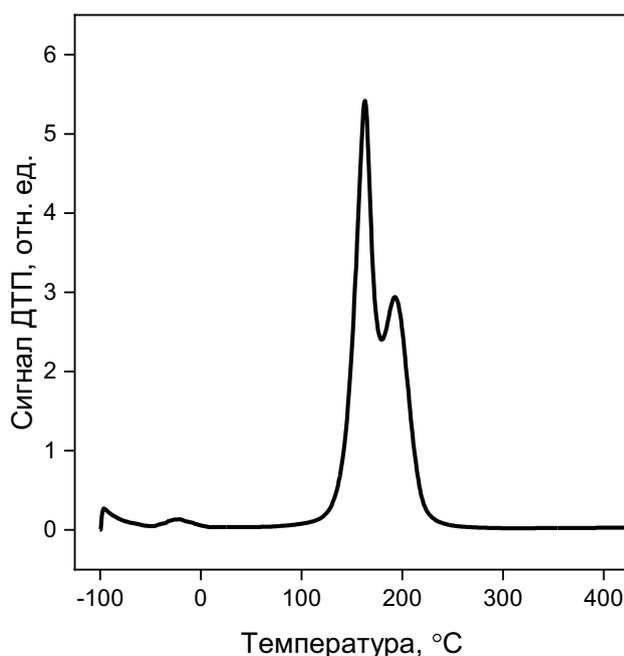


Рисунок 3.1. ТПВ- $H_2$  профиль для модельного образца 9Rh/SiO<sub>2</sub> (Acros).

*Катализаторы для оценки влияния состава носителей  $Se_xZr_{1-x}O_2$  на активность катализатора*

Темплатным методом синтезировали серию образцов оксидных носителей состава  $Se_xZr_{1-x}O_2$ , где  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ , далее обозначенных как  $SeO_2$ ,  $Se_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ,  $Se_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ,  $Se_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ ,  $ZrO_2$ . В качестве темплата использовали цетилтриметиламмония бромид. К 0.15М раствору темплата в воде добавляли

предварительно растворенные в небольшом количестве воды навески нитратов церия и цирконила и при интенсивном перемешивании по каплям вносили раствор аммиака. Для уменьшения вязкости раствора на этом этапе вносили небольшое количество этилового спирта. Осадки подвергали старению в растворе в течение 2 часов, после чего проводили центрифугирование для отделения осадков от жидкости. Далее промывали осадок этанолом, разливали раствор по пробиркам и повторяли процедуру центрифугирования. Влажные осадки оставляли на ночь в закрытых емкостях, после чего сушили их при 120 °С 2 часа и затем прокаливали в проточном кварцевом реакторе при 600 °С 4 часа, скорость нагрева составляла 10 °С мин<sup>-1</sup>. Полученные материалы фракционировали на ситах сечением 0.25–0.5 мм.

*Катализаторы для оценки влияния добавок оксида вольфрама к носителю ZrO<sub>2</sub>*

Навески вольфрамата (VI) аммония брали из расчета на получение носителя с соотношениями  $m_W/(m_W+m_{\text{zirconia}}) = 0.01, 0.03, 0.05$ , растворяли в 1, 3 и 5 мл воды, соответственно, и полученными растворами пропитывали ZrO<sub>2</sub>. Образцы сушили при 90 °С при периодическом перемешивании в течение 3 часов. (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[RhCl<sub>6</sub>]×H<sub>2</sub>O растворяли в воде для получения раствора концентрацией родия 5 мг/мл раствора, после чего полученным раствором пропитывали подготовленные носители. Образцы сушили при 90 °С с периодическим перемешиванием их в течение 3 часов и затем прокаливали на воздухе в статической атмосфере при 550 °С в течение 4 часов. Непосредственно перед каталитическими испытаниями образцы восстанавливали в токе водорода 50 мл/мин при 450 °С и 40 атм в течение 3 часов.

*Катализаторы для изучения влияния способа нанесения родия*

*а) Нанесение Rh пропиткой носителя по влагоемкости по влагоемкости и из избытка*

В обоих случаях количество родия подбирали из расчета на получение соотношения  $m_{\text{Rh}}/(m_{\text{Rh}}+m_{\text{носитель}}) = 0.01$ . Для пропитки по влагоемкости растворяли

родийсодержащий прекурсор  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \times \text{H}_2\text{O}$  в рассчитанном количестве воды для получения концентрации родия в растворе  $11.1 \text{ мг мл}^{-1}$ . Пропитку из избытка раствора проводили раствором с концентрацией родия  $5 \text{ мг мл}^{-1}$ . Образцы сушили при  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов при периодическом перемешивании.

*b) Осаждение Rh продуктами гидролиза мочевины*

Те же массовые соотношения между родием и носителем брали для расчета синтеза с использованием гидролиза мочевины. К  $0.42 \text{ M}$  раствору мочевины добавляли родийсодержащий прекурсор в рассчитанном количестве и при интенсивном перемешивании после полного растворения комплекса родия нагревали до  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 24 часов. Осадок фильтровали и сушили при  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 часов при периодическом перемешивании, затем прокачивали его на воздухе в статической атмосфере при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Непосредственно перед каталитическими испытаниями образцы восстанавливали в токе водорода  $50 \text{ мл/мин}$  при  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $40 \text{ атм}$  в течение 3 часов.

*c) нанесение наночастиц Rh*

*a) Синтез наночастиц Rh*

Синтез проводили в колбе  $V = 250 \text{ мл}$ . Объем раствора  $V = 100 \text{ мл}$ .  $50 \text{ мл}$  раствора, содержащего  $1 \times 10^{-2} \text{ моль л}^{-1} \text{ RhCl}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$  смешали с  $48 \text{ мл}$  дистиллированной воды, затем к раствору добавили  $0.555 \text{ г PVP}$  ( $5 \times 10^{-2} \text{ моль л}^{-1}$  по мономеру). Раствор интенсивно перемешивали на магнитной мешалке в течение получаса при  $500 \text{ об/мин}$ . В качестве восстановителя был использован боргидрид натрия. Навеску  $0.133 \text{ г NaBH}_4$  растворяли в  $5 \text{ мл}$  холодной воды (около  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке.  $2 \text{ мл}$  полученного раствора боргидрида натрия добавили к раствору родия. Рабочий раствор перемешивали на магнитной мешалке при  $600 \text{ об/мин}$  в течение 30 минут. После этого процесс перемешивания продолжали сутки при  $300 \text{ об/мин}$  до полного завершения реакции и разложения  $\text{NaBH}_4$ .

Итоговые концентрации реагентов в растворе составили:  $c(\text{RhCl}_3) = 5 \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup>;  $c(\text{поливинилпирролидон } 10 \text{ кДа}) = 5 \times 10^{-2}$  моль л<sup>-1</sup>;  $c(\text{NaBH}_4) = 1.5 \times 10^{-2}$  моль л<sup>-1</sup>;

*b) Методика приготовления катализатора с наночастицами Rh*

Полученные наночастицы Rh осаждали из раствора путем смешивания 100 мл коллоидного раствора наночастиц Rh со смесью этиловый спирт-ацетон (1:3 по объему) и центрифуговали при 3000 об/мин в течение 15 минут. Надосадочную жидкость убрали, затем опять добавляли смесь этиловый спирт-ацетон (1:3 по объёму), встряхивали и центрифуговали с той же скоростью в течение того же времени. Эту процедуру повторяли 3 раза. Полученный осадок перерастворяли в 2 мл той же смеси и трижды центрифугировали при 15000 об/мин.

Перед нанесением наночастиц Rh носитель прокаливали при температуре 180 °С в течение 30 мин (до постоянного веса). Полученные наночастицы высушивали, затем перерастворяли в 10 мл этилового спирта. Прокаленный носитель пропитывали 0.5 мл раствора наночастиц Rh с последующей сушкой в течение 15 мин в печи при 150 °С. Процедуру повторяли до полного нанесения гидрозоля. Образцы прокаливали при температуре 550 °С в течение 4 часов на воздухе в статической атмосфере.

*Получение катализаторов для изучения влияния оксида кальция CaO*

Оксид алюминия пропитывали раствором нитрата кальция концентрацией 20 мг<sub>Ca</sub>/мл, предварительно полученного растворением металлического кальция в воде с последующим добавлением азотной кислоты. Полученные носители сушили при температуре 90 °С, после чего пропитывали раствором  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \times \text{H}_2\text{O}$  и снова сушили при температуре 90 °С, после чего отжигали при 550 °С 4 часа в статической атмосфере.

*Получение катализаторы для раскрытия C<sub>6</sub>-кольца декалина*

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PURALOX Nwa155) использовали в качестве носителя после предварительного прокаливания на воздухе при 600 °С. Материалы были

синтезированы пропиткой оксида алюминия (влагоемкость 0.8 мл/г) водными растворами прекурсоров:  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  (раствор, содержание металла:  $9.0 \pm 1.0\%$ );  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (содержание металла: 37.0–40.0%) и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (раствор, содержание металла: 1.75 мг/мл). Содержание родия в катализаторах составляло 1 мас.%. Размер зерен катализаторов составлял 0.3–0.6 мкм. Катализаторы сушили при 20 °С в течение 16 ч, прокачивали на воздухе при 500 °С в течение 5 ч, затем восстанавливали в токе  $\text{H}_2$  при 450 °С, постепенно повышая температуру следующим образом: нагрев до 450 °С 4 ч, выдержка при 450 °С, 2 ч.

### 3.3. Физико-химические методы исследования полученных катализаторов

Анализ текстурных характеристик катализаторов проводили путем измерения изотерм адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  при 77 К на приборе ASAP 2020 Plus (Micromeritics, США). Для определения удельной поверхности образцов и пористости по изотермам адсорбции использовали методы БЭТ, БДХ и метод  $t$ -графика. Перед низкотемпературной адсорбцией  $\text{N}_2$  образцы вакуумировали при 300 °С при давлении  $10^{-5}$  мм Hg в течение 4 ч.

Микрофотографии СЭМ и ЭДС спектры были получены с помощью электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP (Karl Zeiss) с энергодисперсионным спектрометром INCA-Energy 350 (Oxford Instruments).

ИК-Фурье спектры диффузного отражения получали на спектрометре NICOLET Protege 460, оснащенном приставкой диффузного отражения, разработанной в Институте органической химии имени НД Зелинского [3], при комнатной температуре. Диапазон волновых чисел составлял 6000–400  $\text{cm}^{-1}$  с шагом 4  $\text{cm}^{-1}$ . Для получения соответствующего отношения сигнал/шум для каждого образца снимали не менее 500 спектров. Перед записью спектров образцы нагревали до 400 °С и выдерживали при давлении  $10^{-3}$  Торр в течение 2 часов, скорость нагрева составляла 5 °С в минуту. В качестве молекулы-зонда использовали  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Адсорбцию  $\text{CD}_3\text{CN}$  проводили при комнатной температуре и давлении насыщенных паров 96 Торр. Интенсивности полос поглощения

определяли в единицах Кубелки-Мунка. В качестве стандарта использовали порошок  $\text{CaF}_2$ . Обработка ИК-спектров проводилась с помощью программы OMNIC.

Исследования ТПВ- $\text{H}_2$  проводили в полуавтоматической проточной системе с водяной ловушкой, охлажденной до  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ . Калибровки детектора (детектор по теплопроводности) проводили по восстановлению  $\text{CuO}$  (Aldrich-Chemie GmbH, Burlington, MA, USA, 99%). Перед измерениями образцы подвергали предварительной обработке в потоке  $\text{Ar}$  со скоростью потока газа  $30\text{ мл мин}^{-1}$  при температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Затем катализаторы нагревали до  $850\text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$  в 5%-ной газовой смеси  $\text{H}_2\text{-Ar}$ .

Рентгеновскую дифракцию проводили на образцах после прокаливания, был использован дифрактометр ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific) с излучением  $\text{Cu K}\alpha$  со скоростью сканирования  $1.2^\circ$  в минуту в диапазоне  $10 < 2\theta < 70^\circ$ . Для идентификации использовали данные базы ICDD.

Каталитическую реакцию раскрытия циклогексана проводили при температурах  $275\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ , давлении  $40\text{ атм}$ . Реакционная смесь состояла из  $0.0170\text{ мл}$  жидкого циклогексана (испаряемого в реакторе) в мин и водорода ( $50\text{ мл}$  в мин). Загрузка катализатора составляла  $0.3\text{ см}^3$ . Состав реакционной смеси анализировали в режиме on-line с помощью газового хроматографа Хроматэк Кристалл 5000 с пламенно-ионизационным детектором. Селективность по н-гексану ( $S$ ) рассчитывали по формуле:  $S = n_{\text{н-гексан}} / (n_{\text{н-гексан}} + \sum n_i)$ , где  $n_i$  — количество молей каждого продукта реакции, исключая н-гексан.

Реакцию раскрытия  $\text{C}_6$ -кольца декалина исследовали в проточной установке высокого давления с реактором из нержавеющей стали ( $d_{\text{in}} = 12\text{ мм}$ ). Высокотемпературный обратный клапан направлял смесь продуктов на ГЖХ-анализ под давлением при  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Загрузка катализатора составляла  $1\text{ г}$ . Декалин подавали в реактор с помощью насоса для жидкостной хроматографии Gilson-307 S5. Температуру измеряли с помощью термопары, помещенной в слой катализатора. Испытание катализатора проводили при  $350\text{--}370\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 4\text{--}12\text{ МПа}$ ,  $\text{WHSV} = 0.5\text{--}2.7\text{ ч}^{-1}$ , молярном соотношении  $\text{H}_2/\text{C}_{10} = 19.0\text{--}60.5$ . Размер зерна

катализатора, используемого в экспериментах, был выбран с целью достижения оптимального соотношения внутреннего диаметра реактора и пористости слоя катализатора. Такой подход позволял избежать проскок сырья, а также обеспечивал относительно низкое гидравлическое сопротивление слоя катализатора. Анализ жидких и газообразных продуктов реакции проводили методом ГЖХ-МС. В условиях анализа on-line (ввод пробы в хроматограф осуществлялся с помощью дозирующего инжекторного крана ГЖХ) погрешность анализа ГЖХ не превышала 5%. При заданных условиях эксперимента (Т, Р, WHSV) конверсию и селективность рассчитывали по результатам обработки не менее 5 повторных проб.

В ходе предварительных экспериментов было установлено, что при определенных условиях полученные реакционные смеси содержат до 10% продуктов полного или частичного дегидрирования декалина, при этом до 90% всего образовавшегося нафталина может оставаться в обогреваемых трубопроводах и в реакторе. Для более точной оценки количества ароматических углеводородов была разработана методика, согласно которой общее количество образовавшегося нафталина складывается из трех частей:

1) нафталин, хроматографически определяемый в жидких продуктах при заданных условиях;

2) нафталин, хроматографически определяемый в объединенной жидкой фазе, полученной при этих условиях и собранной с каталитической установки после сброса давления (нафталин в продуктах сброса давления);

3) нафталин, хроматографически определяемый в известном объеме циклогексана, после промывки циклогексаном всех коммуникаций, в которых возможно его накопление (твердый нафталин, удаленный из реактора с известным объемом циклогексана).

Тогда селективность катализатора можно рассчитать с использованием выражения:

$$S_n = \frac{\sum P_n * M_{C_{10}H_{18}}}{P_g * n_w * M_{C_{10}H_8}} * 100\%$$

где  $S_n$  — селективность по нафталину,  $\Sigma P_n$  — нафталин в жидких продуктах + нафталин после сброса давления + нафталин после промывания циклогексаном,  $M_i$  — молекулярная масса декалина и нафталина,  $P_g$  — суммарная масса декалина, вошедшая в реактор,  $n_w$  — мольная доля превращенного декалина. Критерием достоверности определения была сходимость материального баланса по количеству израсходованного в реакциях декалина и количеству образующихся в реакции продуктов.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 4.1. 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<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub>. Носители и приготовленные на их основе катализаторы были изучены рядом физико-химических методов.

#### *Низкотемпературная адсорбция азота*

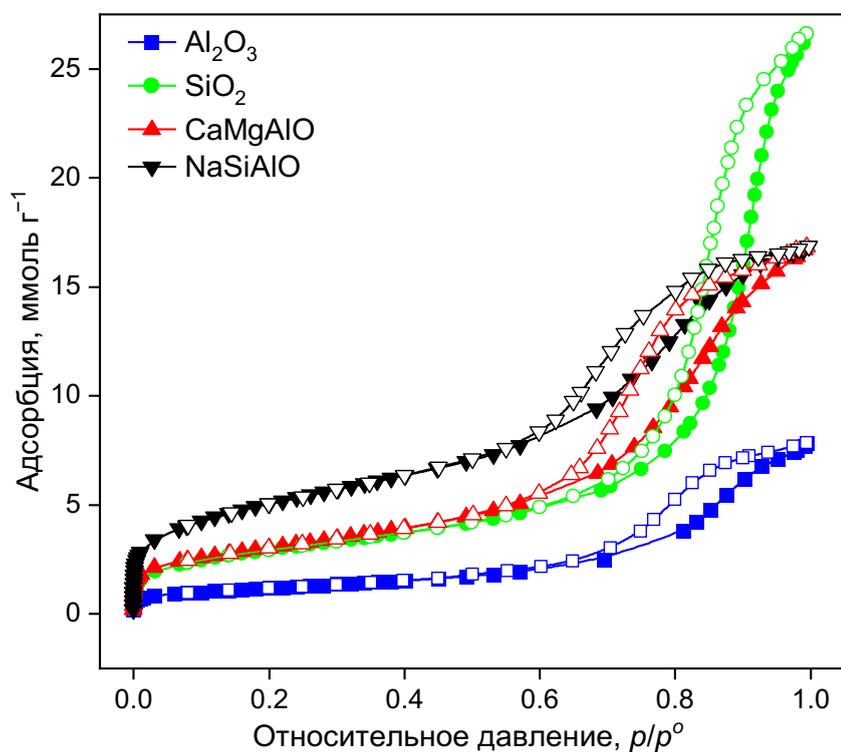
Все носители серии исследовали методом низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>. Изотермы адсорбции азота представлены на рисунке 4.1. Все изотермы относятся к IV типу по классификации ИЮПАК [26].

Образцы оказались преимущественно мезопористыми (таблица 4.1), с небольшим вкладом микропор. Их удельные поверхности достаточно большие: за исключением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, они превышают 200 м<sup>2</sup>/г. Положения максимумов распределения мезопор в образцах различаются и увеличиваются в следующей последовательности: Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < SiO<sub>2</sub>. Образцы различаются и по объему пор, причем наиболее пористым образцом среди изученных является SiO<sub>2</sub>, а наименее пористым — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Распределения пор по размерам в смешанных носителях близки друг к другу. На рис. 4.2 справа приведены данные расчетов по DFT модели распределения пор по размерам в области микропор. Следует отметить, что смешанные носители CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают практически одинаковыми распределениями пор по размерам в области микропор, однако в образце Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеется дополнительный пик на границе между микро- и мезопорами. Поскольку этот пик расположен в области мелких мезопор, он существенно влияет на площадь

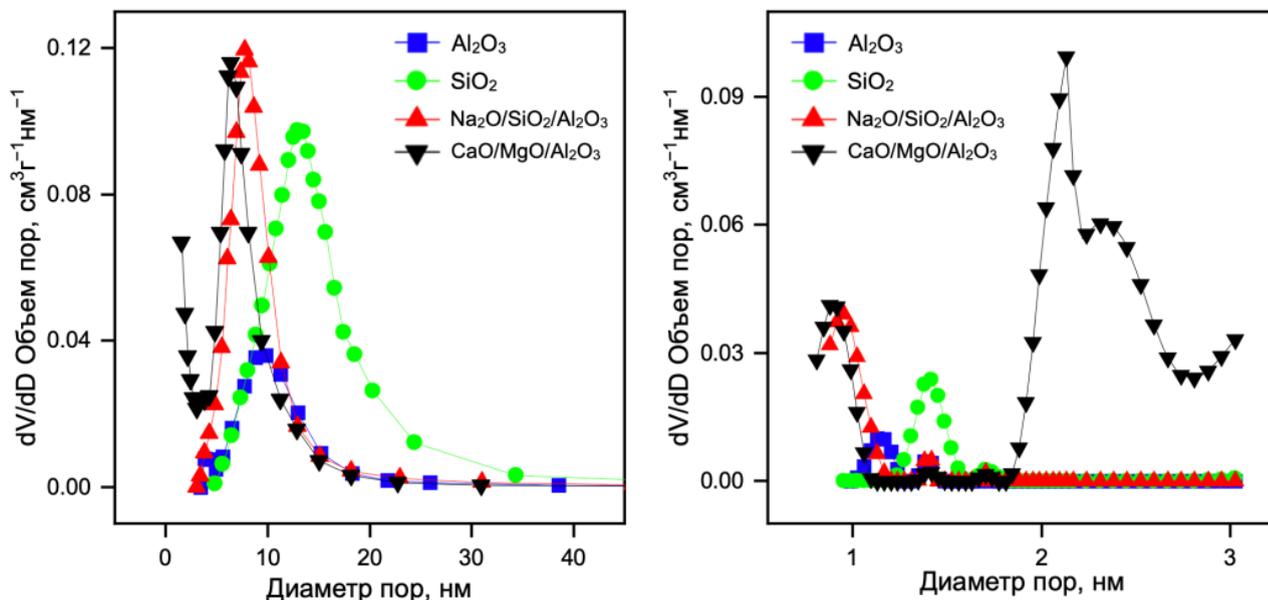
поверхности, поэтому площадь поверхности образца  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  является наибольшей.

**Таблица 4.1.** Текстульные характеристики носителей катализаторов, полученные из данных низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{max}}, \text{ нм}$
$\text{SiO}_2$	239	0.92	0.92	0.005	12.9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	96	0.28	0.27	0.016	9.8
$\text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	245	0.58	0.57	0.011	7.7
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	410	0.58	0.57	0.015	1.6, 6.4



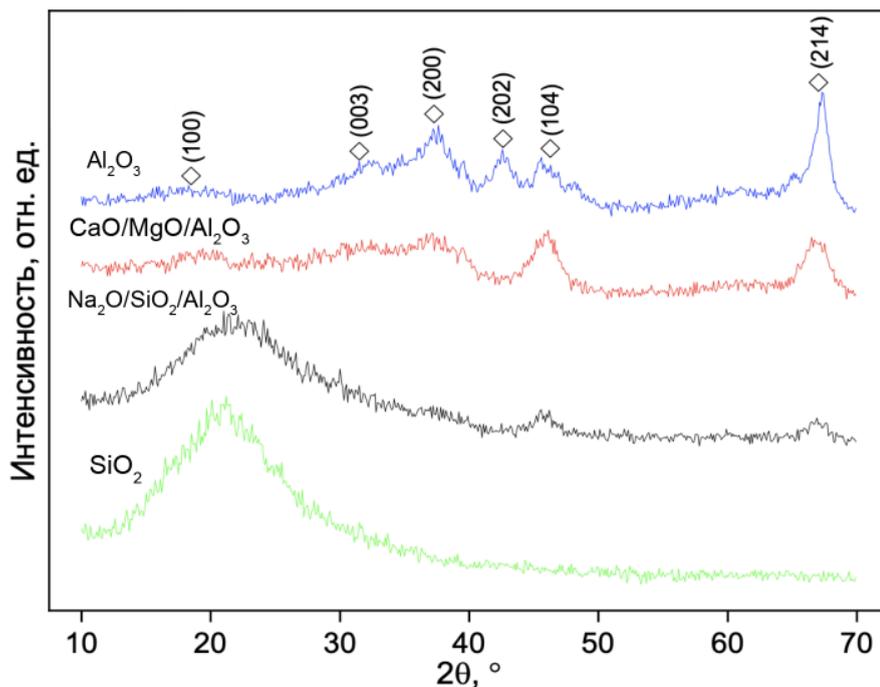
**Рисунок 4.1.** Изотермы низкотемпературной адсорбции азота.



**Рисунок 4.2.** Распределение размеров мезо- (слева) и микропор (справа) для образцов носителей.

#### *Рентгенофазовый анализ (РФА)*

Образцы носителей исследовали методом рентгенофазового анализа (рисунок 4.3). Образец  $\text{SiO}_2$  демонстрирует только широкое гало в диапазоне 10–30 градусов, соответствующее аморфному диоксиду кремния. Интенсивность такого гало в случае образца  $\text{SiO}_2$  больше, чем в случае  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , что, по-видимому, следует отнести к различному содержанию аморфной фазы силикагеля в образце. Смешанный носитель  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  демонстрирует более широкое гало при 10–30 градусах и дополнительные слабые широкие рефлексы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На дифрактограммах носителей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  видны только рефлексы фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Примечательно, что интенсивность рефлексов, соответствующих  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , уменьшается для образцов в следующем порядке:  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это может быть связано с уменьшением количества фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в образцах.



**Рисунок 4.3.** Дифрактограммы образцов носителей. Символом  $\diamond$  обозначены рефлексы фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , номер карточки в базе ICDD [00-013-0373].

*Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)*

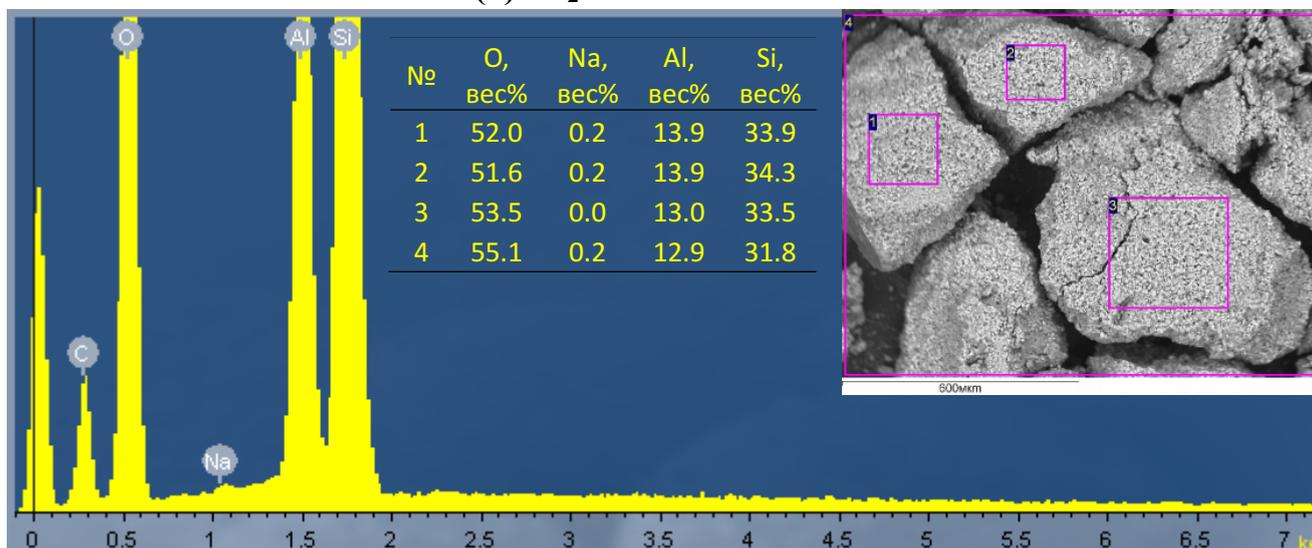
Распределение элементов на поверхности носителей изучали методом СЭМ-РСМА (рисунок 4.4). Для всех образцов элементный состав поверхности соответствует заявленному производителем по наличию компонентов.

Исследование приготовленных катализаторов методом СЭМ-РСМА показало различие в распределении родия на поверхности образцов (рисунок 4.5). В случае катализаторов с однокомпонентными носителями, такими как  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , осажденный родий распределен по поверхности равномерно. Черные боковые области на картах распределения Rh и микрофотографиях могут быть отнесены к областям вне частиц носителя.

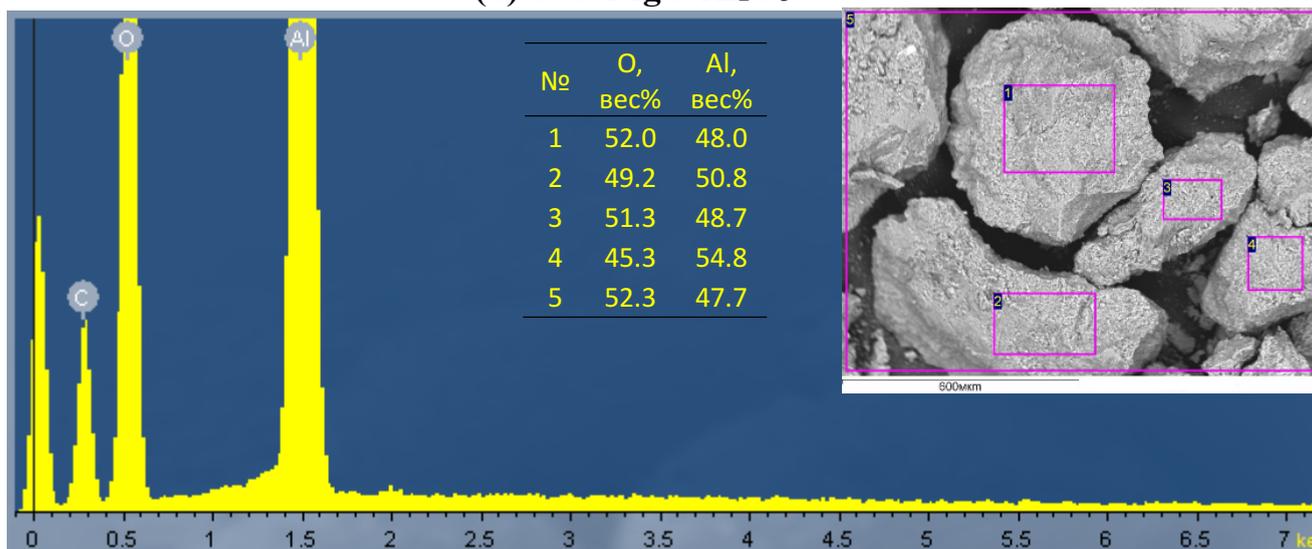
Катализаторы со смешанными носителями —  $\text{Rh}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Rh}/\text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  — демонстрируют различие в распределении родия на их поверхности. Так, образец  $\text{Rh}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет ярко выраженное неоднородное распределение родия: области с большей концентрацией атомов Rh

на поверхности катализатора видны как светлые пятна на картинке, а области с малой концентрацией атомов Rh — как темные пятна.

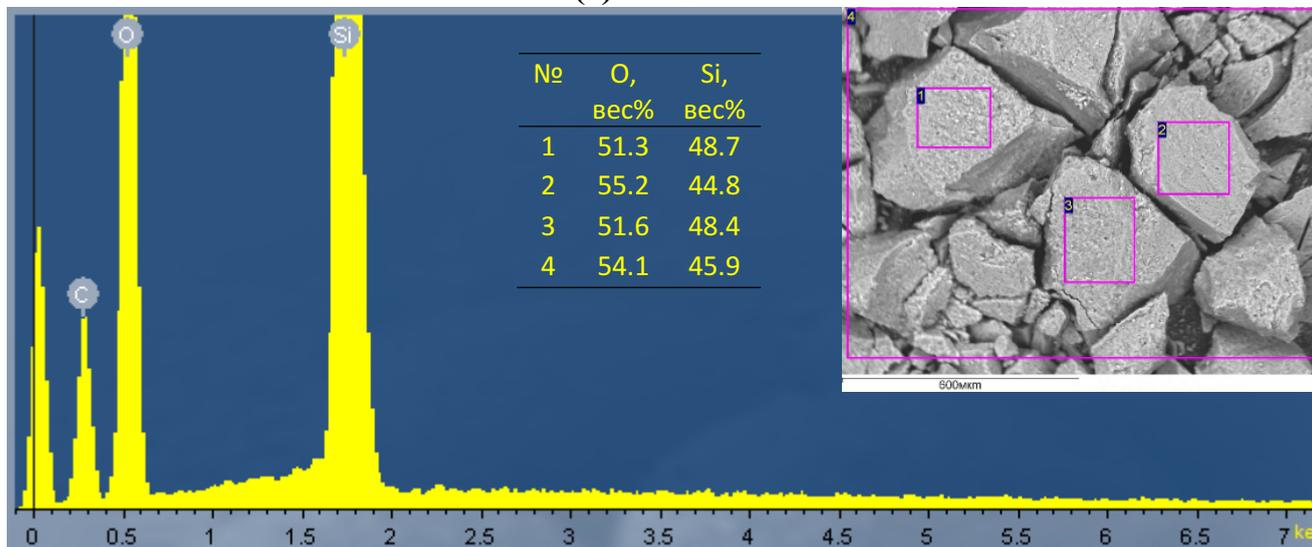
**(a)  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$**



**(b)  $\text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$**



**(c)  $\text{SiO}_2$**



(d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

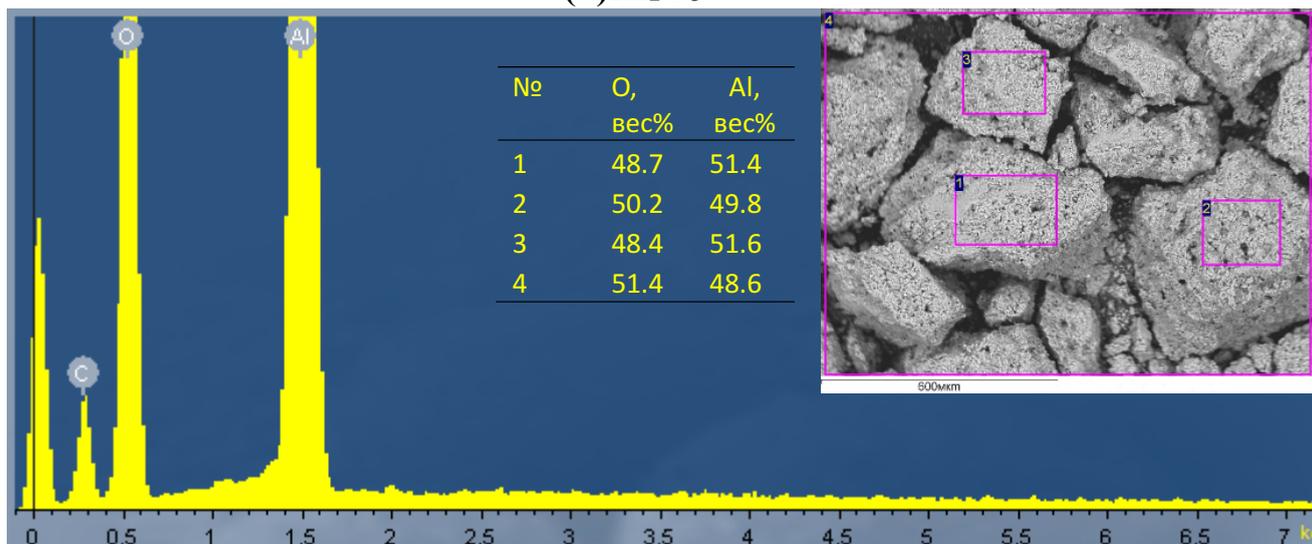


Рисунок 4.4. Результаты энергодисперсионной спектроскопии для носителей: (a) Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) SiO<sub>2</sub>, (d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

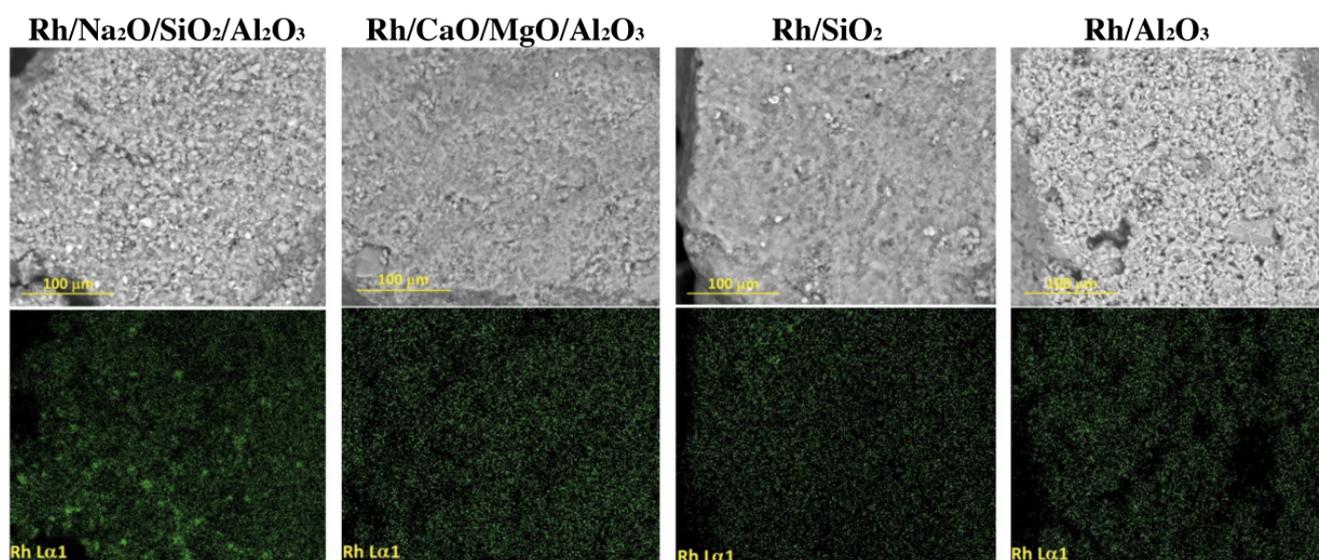
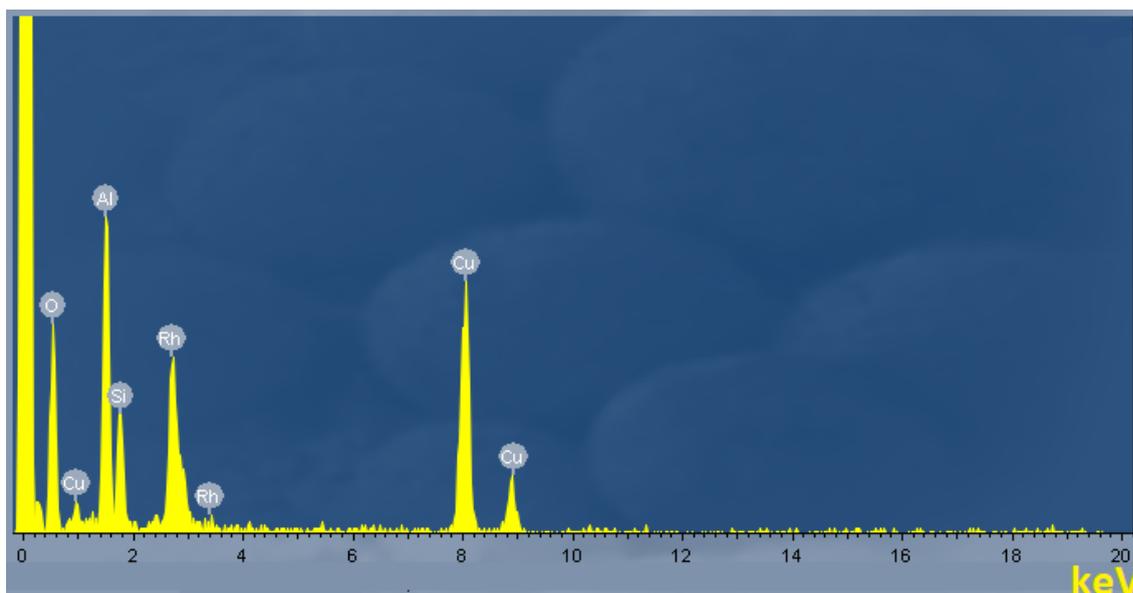
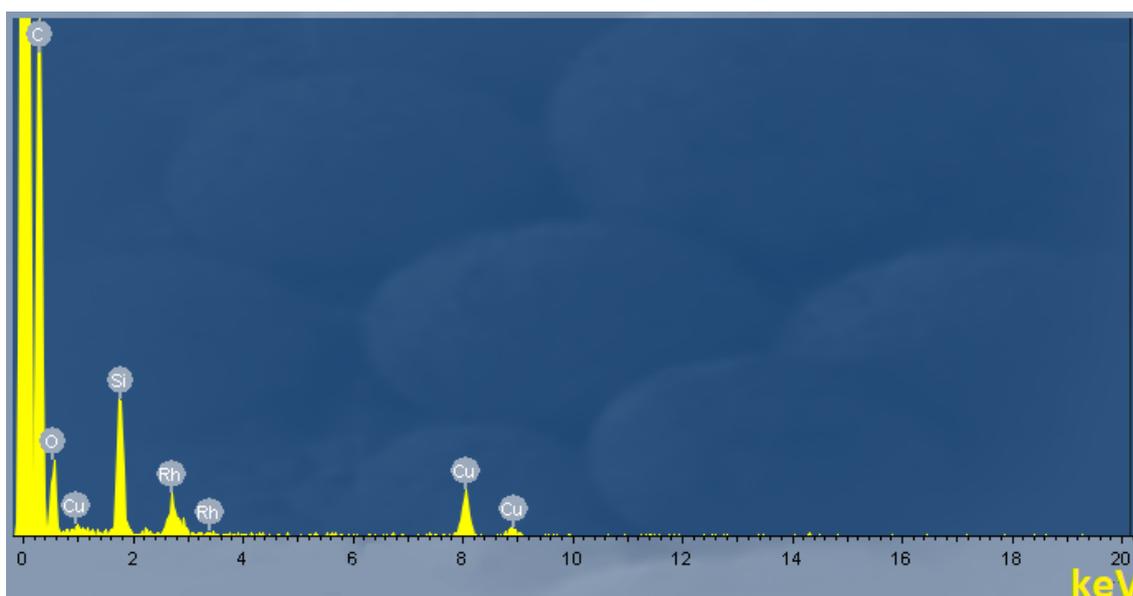


Рисунок 4.5. Микрофотографии СЭМ (верхний ряд) и карты распределения родия (нижний ряд) родийсодержащих катализаторов.

Таким образом, все образцы, за исключением Rh/Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеют равномерное распределение Rh по поверхности, но образец Rh/Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет неоднородное распределение родия.



**Рисунок 4.6.** Спектр ЭДС для образца Rh/Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный в ходе исследования методом ПЭМ.



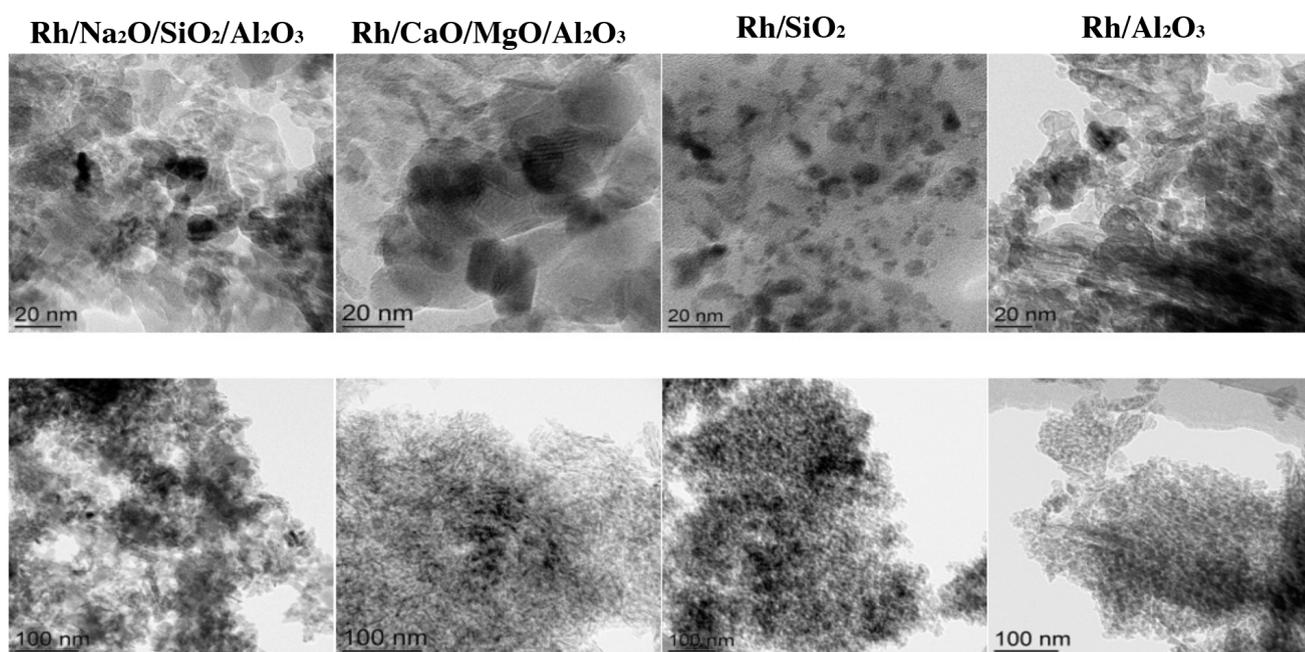
**Рисунок 4.7.** Спектр ЭДС для образца Rh/ SiO<sub>2</sub>, полученный в ходе исследования методом ПЭМ.

На рисунках 4.6 и 4.7 приведены ЭДС спектры для двух катализаторов, полученные при исследовании методом ПЭМ.

### *Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)*

Все приготовленные катализаторы были исследованы методом ПЭМ (рисунок 4.8). Как видно из полученных данных, проявляется различие в

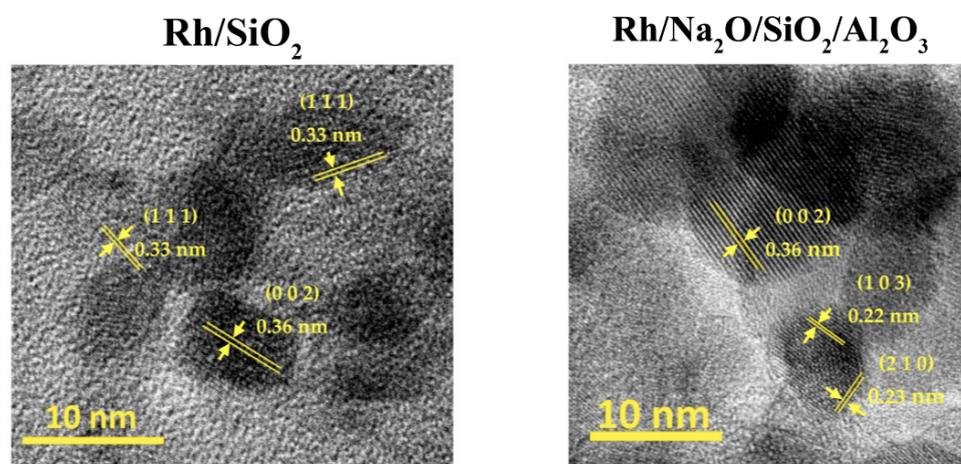
распределении частиц по размерам. Если в Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержатся большие частицы размером около 20 нм, но в Rh/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размеры частиц составляют 18–23 нм, в Rh/Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размер частиц находится в интервале 13–19 нм, а в Rh/SiO<sub>2</sub> размер наночастиц составляет 2–8 нм. Таким образом, самые мелкие частицы присутствуют в катализаторе на основе SiO<sub>2</sub>, а самые крупные — в катализаторе на основе смешанного носителя CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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 4.8.** ПЭМ-изображения прокаленных на воздухе катализаторов с различными носителями.

Измеренные межплоскостные расстояния для образца Rh/SiO<sub>2</sub> составили 0.36 и 0.33 нм для областей кристалличности на изображении ПЭМ (рисунок 4.9). Эти межплоскостные расстояния соответствуют фазе Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, номер карточки в базе ICDD [24-924]. Выявленные межплоскостные расстояния для образца Rh/Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составили 0.36, 0.22 и 0.23 нм для различных областей. Эти межплоскостные расстояния также соответствуют фазе Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оценка фазового

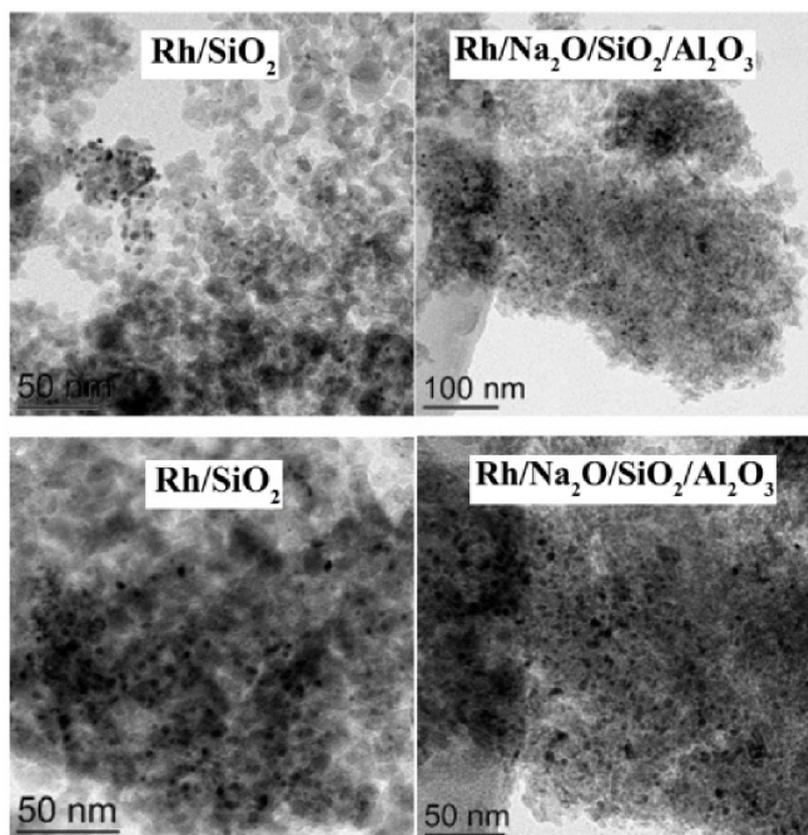
состава по снимкам ПЭМ проводилась в том числе из-за невозможности его определения по данным рентгенофазового анализа ввиду аморфности образцов.



**Рисунок 4.9.** Изображения ПЭМ прокаленных на воздухе катализаторов с Si-содержащими носителями. На снимках отмечены кристаллические плоскости.

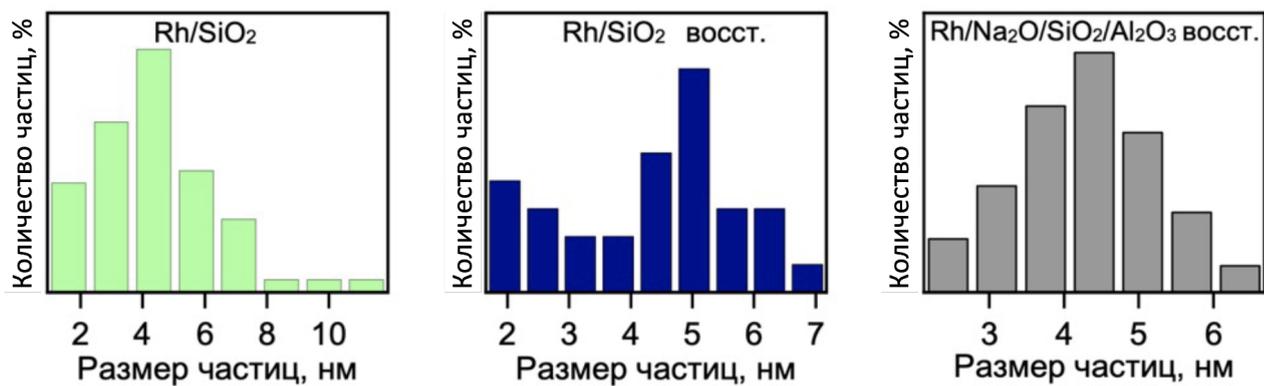
На двух других катализаторах (приготовленных на носителях без  $\text{SiO}_2$  в составе) кристаллические плоскости не наблюдаются. Возможно, это связано с природой носителя и спецификой взаимодействия носителя и металла с различной Бренstedовской кислотностью. Тем не менее, катализаторы использовались только после восстановления в потоке  $\text{H}_2$ , поэтому оксидная фаза родия (III) переходит в металлическое состояние.

Катализаторы с кремнийсодержащими носителями были дополнительно исследованы после восстановления  $\text{H}_2$  (рисунок 4.10). Видно, что в образцах присутствуют мелкие Rh-содержащие частицы (темные точки на рисунках).

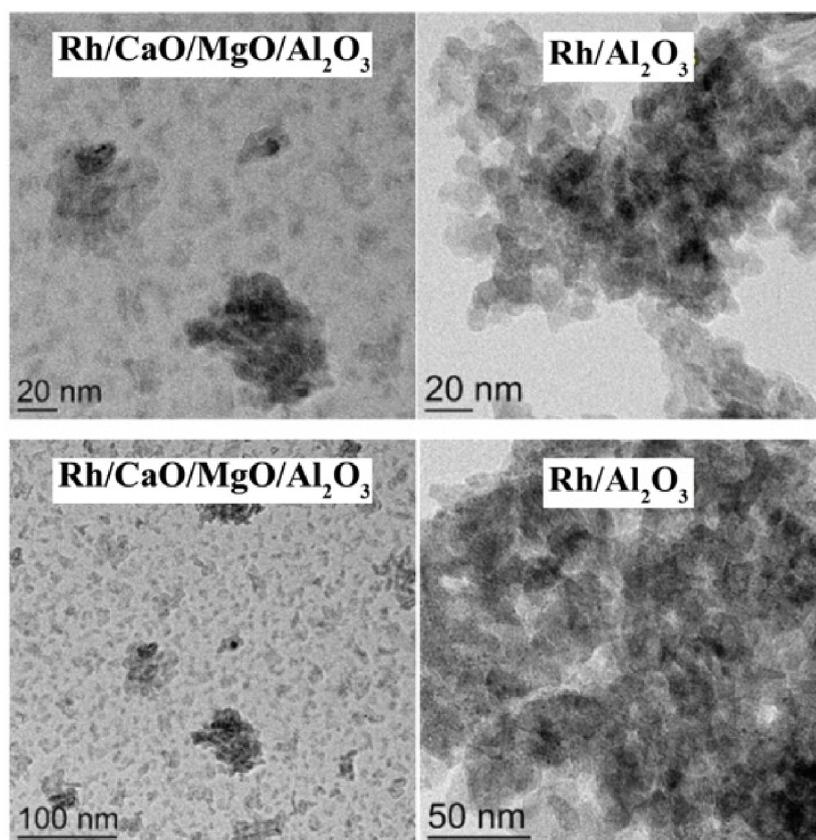


**Рисунок 4.10.** Изображения ПЭМ для восстановленных в токе водорода катализаторов с Si-содержащими носителями.

Распределение частиц Rh по размерам (рисунок 4.11) отличается от первоначально прокаленного на воздухе образца Rh/SiO<sub>2</sub> 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 Rh/Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> только после восстановления стало возможным выявить наночастицы родия на поверхности. На рисунке 4.12 приведены изображения ПЭМ для восстановленных образцов Rh/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Видно, что после восстановления появились наночастицы Rh, но количество наблюдаемых частиц для этих образцов меньше, чем для образцов с носителями на основе SiO<sub>2</sub>. В целом видно, что во всех восстанавливаемых образцах наблюдаются наночастицы Rh, а в случае прокаленных на воздухе — только в образцах на основе SiO<sub>2</sub>.



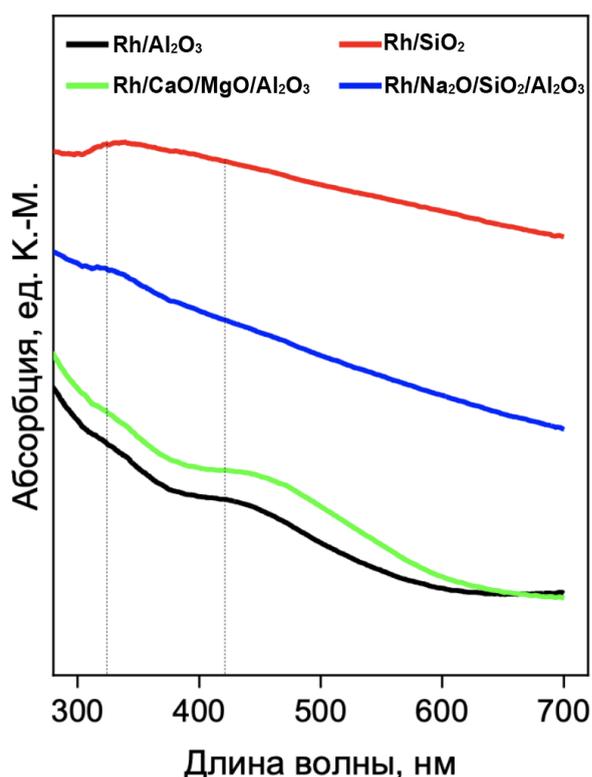
**Рисунок 4.11.** Распределение частиц Rh по размерам в случае первоначально прокаленного на воздухе и восстановленных катализаторов.



**Рисунок 4.12.** Изображения ПЭМ для восстановленных H<sub>2</sub> катализаторов на носителях с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*УФ спектроскопия диффузного отражения в видимом диапазоне*

Результаты УФ спектроскопии диффузного отражения в видимом диапазоне для родийсодержащих катализаторов приведены на рисунке 4.13. Интерпретация полос выполнена согласно литературным данным для Rh<sup>3+</sup> [27-29].



**Рисунок 4.13.** Спектры диффузного отражения в УФ-видимом диапазоне родиевых катализаторов после прокаливания в атмосфере воздуха. Пунктирными линиями показаны положения разрешенных переходов для нанесенного  $\text{Rh}^{3+}$  [110–112].

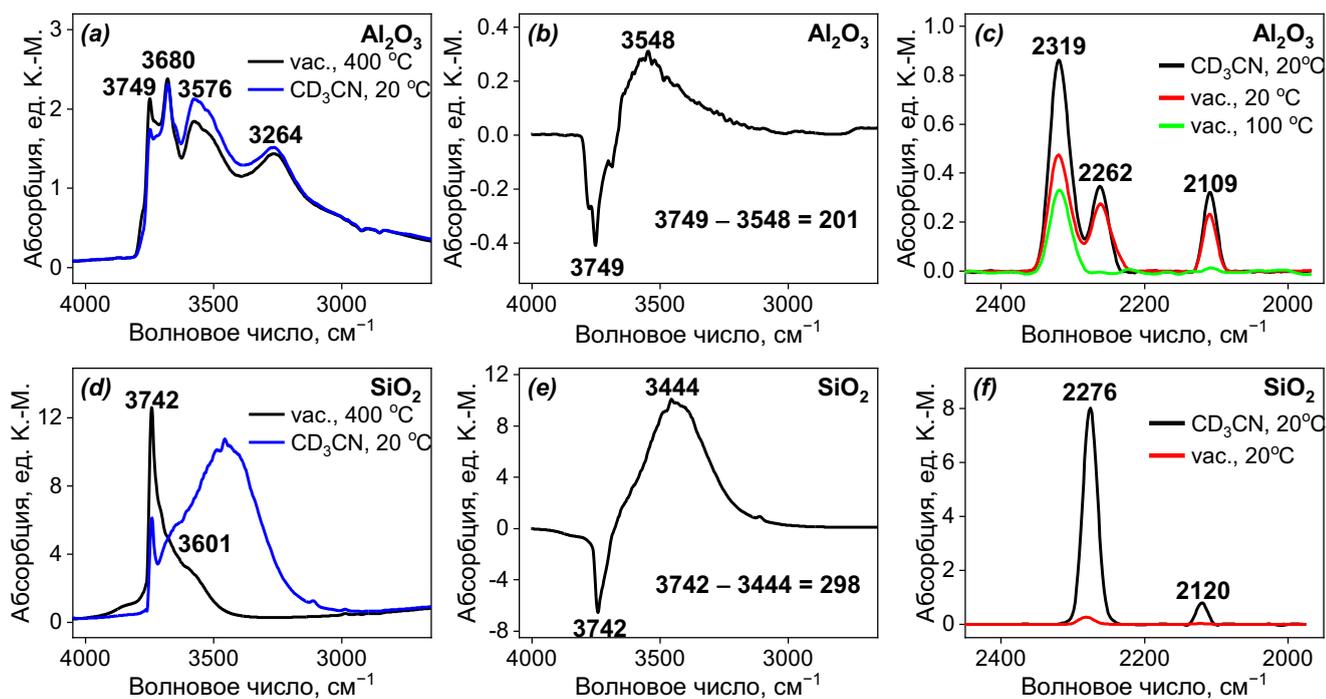
Оптические свойства образцов исследовались методом УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения. Разница между образцами очевидна: образцы демонстрируют уменьшение поглощения в следующем ряду:  $\text{Rh/SiO}_2 > \text{Rh/Na}_2\text{O/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh/CaO/MgO/Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ . Две полосы с максимумами при длинах волн около 410 и 320 нм соответствуют  $\text{Rh}^{3+}$  на алюмооксидном носителе в соответствии с литературными данными [110–112]. Кроме того, на длине волны около 250 нм видна полоса переноса заряда.

Однако этот метод оказался практически неинформативным в рамках данного исследования.

*ИК-спектроскопия диффузного отражения с Фурье-преобразованием (DRIFT)*

Все носители, использованные для приготовления катализаторов, были исследованы методом DRIFT-спектроскопии.

Результаты для однокомпонентных носителей, т.е.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , представлены на рисунке 4.14, в таблице 4.2. В случае  $\text{Al}_2\text{O}_3$  заметно, что интенсивность каждой из четырех наблюдаемых полос выше для образца после адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  по сравнению с образцом после вакуумирования при нагреве. В случае  $\text{SiO}_2$  интенсивность полосы в спектре вакуумированного образца уменьшилась, но появилась новая широкая полоса. Отнесение всех полос приведено в таблицах 4.14 и 4.15. Разница в спектрах до и после адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  дает значения сдвигов  $201\text{ см}^{-1}$  и  $298\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Это свидетельствует о том, что образец  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержит на поверхности слабые Бренстедовские кислотные центры (БКЦ), а  $\text{SiO}_2$  — БКЦ умеренной силы. Оба эти наблюдения подтверждаются сдвигами полосы валентных колебаний группы  $\text{CN}$ . Алюмооксидный носитель также содержит на поверхности Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) (таблица 4.3). На носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается исчезновение полосы от БКЦ при вакуумировании, в то время как полосы ЛКЦ присутствуют в спектре вплоть до  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . В спектре  $\text{SiO}_2$  полоса от БКЦ исчезает уже при комнатной температуре в процессе вакуумирования. Полоса в области  $2110\text{--}2120\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям групп  $\text{CD}_3$ .



**Рисунок 4.14.** Спектры однокомпонентных носителей: (a,d) DRIFT-ОН после вакуумирования и после адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; (b,e) разность спектров DRIFT-ОН до и после адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; (c,f) спектры адсорбции-десорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  на образце.

**Таблица 4.2.** Отнесение полос DRIFT-спектров в области ОН-групп.

Образец	Частота, $\text{см}^{-1}$	Тип связи	Ссылки
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3749	линейные изолированные Al- ОН	[81,84,93,113–117]
	3680	мостиковые ОН	
	3576	Н-связи ОН	
	3264	примеси	
$\text{SiO}_2$	3742	изолированные Si-ОН	[81,87–93]
	3601 (плечо)	мостиковые ОН (или SiОН грезда)	
$\text{CaO/MgO/Al}_2\text{O}_3$	3726	линейные изолированные Al- ОН	[81,117–120]
	3767 (плечо)	линейные изолированные Mg- ОН	
	3677	мостиковые ОН *	[121]
	3592	Н-связи ОН	[81,84,93,113–117]
	$\text{Na}_2\text{O/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3740	изолированные Si-ОН
3660		мостиковые ОН	

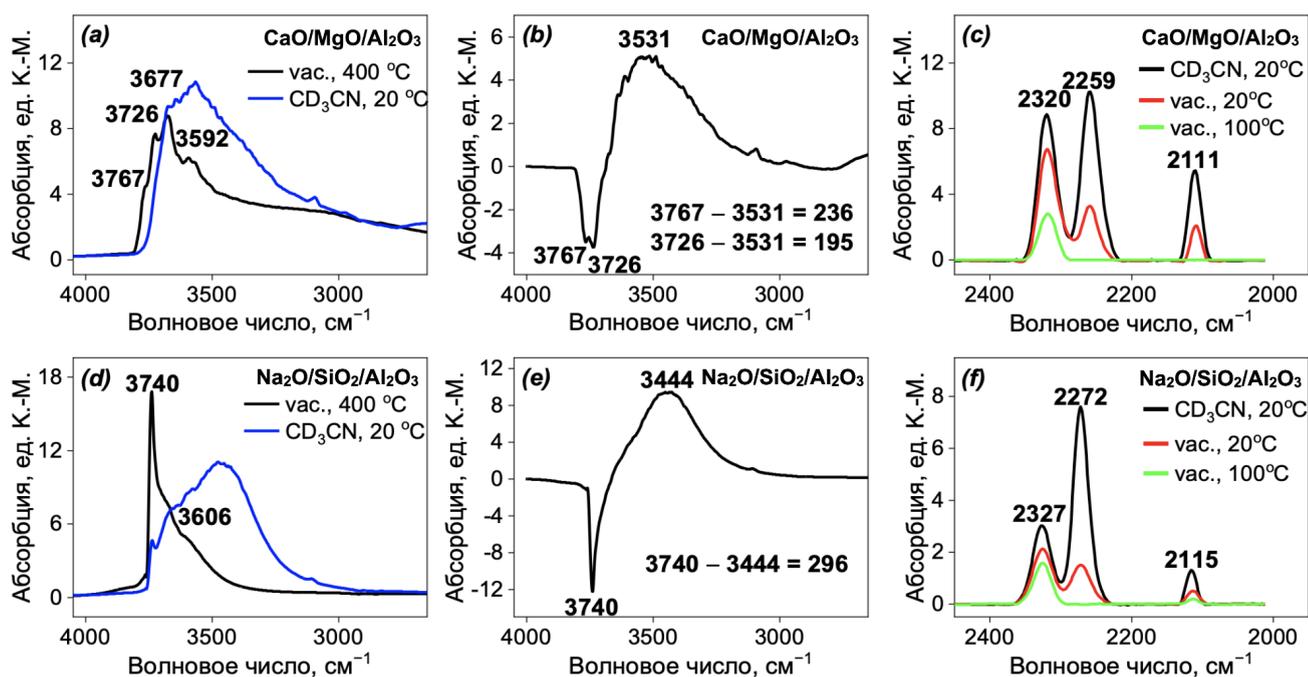
\* Вероятно, между Ca и Al образуется мостик, как это было показано для Ca-BEA [121].

**Таблица 4.3.** Сдвиги валентных колебаний CN-групп при взаимодействии с CD<sub>3</sub>CN (сильное основание) и голубой сдвиг валентных  $\nu$  C $\equiv$ N-колебаний по сравнению с частотой в газовой фазе (2253 см<sup>-1</sup>) [35,37,47,48].

Образец	Частота, см <sup>-1</sup>	Голубой сдвиг валентных колебаний CN, см <sup>-1</sup>	Кислотные центры *
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2319	66	ЛКЦ
	2262	9	мостиковые ОН
SiO <sub>2</sub>	2276	23	средней силы БКЦ
CaO/MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2320	67	ЛКЦ
	2259	6	мостиковые ОН
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2327	64	ЛКЦ
	2272	19	средней силы БКЦ

БКЦ — Бренстедовские кислотные центры, ЛКЦ — Льюисовские кислотные центры.

Результаты для многокомпонентных носителей, т.е. CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, представлены на рисунке 4.15. Для обоих этих носителей наблюдается появление широкой полосы при адсорбции CD<sub>3</sub>CN. Отнесение всех полос приведено в таблицах 4.2 и 4.3. Разность спектров до и после адсорбции CD<sub>3</sub>CN дает значения сдвигов 236 и 195 см<sup>-1</sup> для образца CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 296 см<sup>-1</sup> в случае Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это свидетельствует о том, что образец CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержит на поверхности слабые БКЦ, а Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — БКЦ умеренной силы, что можно объяснить наличием кремния в составе последнего образца. Оба эти наблюдения подтверждаются сдвигами полосы валентных колебаний C $\equiv$ N. Оба образца демонстрируют наличие ЛКЦ на поверхности, полосы которых остаются в спектрах после термической десорбции вплоть до 100 °С. Полосы БКЦ исчезают первыми для обоих образцов.



**Рисунок 4.15.** Спектры смешанно-компонентных носителей: (a,d) DRIFT-ОН после вакуумирования и после адсорбции CD<sub>3</sub>CN; (b,e) разность спектров DRIFT-ОН до и после адсорбции CD<sub>3</sub>CN; (c,f) DRIFT спектры при адсорбции-десорбции CD<sub>3</sub>CN на носителе.

### *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)*

Все катализаторы исследовали методом РФЭС (таблица 4.4). Найденные составы близки к расчетным. Весовое процентное содержание атомов Rh на поверхности отличается от расчетного значения: это может быть результатом неоднородного распределения атомов родия на катализаторе, учитывая локальность анализа. Тем не менее, полученные значения близки к желаемому значению 1 масс. %. Погрешность метода позволяет провести лишь качественную оценку содержания Rh на поверхности образцов.

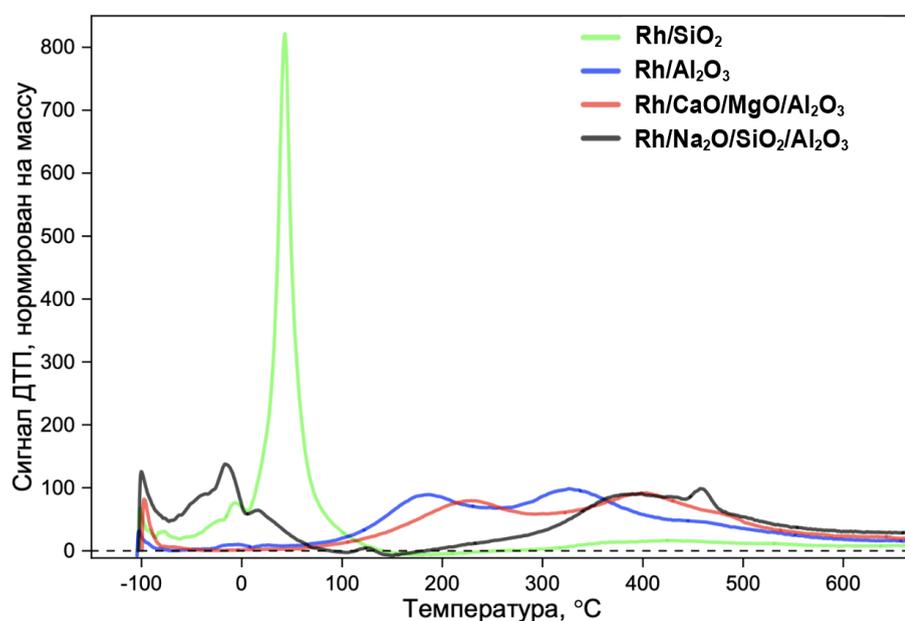
**Таблица 4.4.** Атомные концентрации элементов на поверхности невосстановленных катализаторов по данным РФЭС.

Образец	O, ( $\pm 1.0$ )	Al, ( $\pm 0.3$ )	Si, ( $\pm 0.3$ )	Rh, ( $\pm 0.1$ )	Rh, вес. %
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	
SiO <sub>2</sub>	65.8	—	30.9	0.1	0.5
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63.8	17.6	13.2	0.1	0.5
CaO/MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60.0	32.2	—	0.3	1.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58.1	33.5	—	0.2	1.1

*Температурно-программируемое восстановление водородом  
(ТПВ-H<sub>2</sub>)*

Результаты исследования методом ТПВ-H<sub>2</sub> приведены на рисунке 4.16 и в таблице 4.5. Все образцы с нанесенным родием демонстрируют пики поглощения водорода в области низких температур. Дополнительные пики при более высоких температурах, но ниже нулевой линии, наблюдаются только для кремнийсодержащих образцов. Это можно объяснить взаимодействием частиц родия (возможно, оксида) с носителем, в частности, с SiO<sub>2</sub>. Кроме того, такие образцы демонстрируют высокотемпературные пики при значительно более высоких температурах, чем пики образцов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (сдвиг составляет более 200 °С). При сравнении SiO<sub>2</sub>-содержащие образцы отличаются тем, что имеют пики десорбции водорода малой интенсивности при разных температурах: относительно широкий пик десорбции водорода для образца Rh/SiO<sub>2</sub> наблюдается при температуре 175 °С, тогда как образец Rh/Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> демонстрирует два небольших пика при 105 и 150 °С. В то же время пик максимальной интенсивности для образца Rh/SiO<sub>2</sub> расположен при температуре около 45 °С, а для образца Rh/Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — в области около 400 °С. Такая разница в восстанавливаемости может быть обусловлена различием в составе образцов: оксид кремния, по-видимому, приводит к восстановлению частиц оксида родия при более низких температурах: очевидно, это также является следствием меньшего размера частиц в случае катализатора на основе SiO<sub>2</sub>, что можно объяснить

специфическим взаимодействием активной фазой с носителем. Кроме того, ширина пика потребления водорода при температуре около 45 °С позволила сделать предположение об относительной однородности частиц оксида родия по их размеру.



**Рисунок 4.16.** Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> для родиевых катализаторов.

**Таблица 4.5.** Результаты ТПВ-Н<sub>2</sub> для невозстановленных катализаторов.

Образец	T <sub>max</sub> для основных пиков,		H <sub>2</sub> /Rh (моль/моль)
	°С		
Rh/SiO <sub>2</sub>	-7, +43, +425		1.62
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+185, +330		1.96
Rh/CaO/MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+230, +400		2.03
Rh/Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-15, +390, +460		2.38

Наиболее низкотемпературные пики связаны с десорбцией аргона. Пики при температурах выше -60 °С можно отнести к поглощению водорода. Кроме того, небольшие пики десорбции водорода наблюдаются только для кремнийсодержащих образцов в области около 200 °С. В случае образца Rh/SiO<sub>2</sub> такой пик десорбции составляет около 1.5 % от общего потребления водорода, а в случае образца Rh/Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — всего 0.7 %. В случае остальных образцов, не содержащих

кремния, пики десорбции вообще не наблюдаются. Таким образом, эти пики можно отнести только к кремнийсодержащим образцам.

Общее поглощение водорода ( $H_2/Rh$ ) уменьшается в следующем ряду:  $Rh/Na_2O/SiO_2/Al_2O_3 > Rh/CaO/MgO/Al_2O_3 \approx Rh/Al_2O_3 > Rh/SiO_2$ . Потребление водорода при температурах ниже  $300\text{ }^\circ\text{C}$  наряду с восстановлением Rh может также соответствовать химической адсорбции водорода на поверхности образцов и поверхностному регидроксилированию водородом активированных над  $Rh^0$  центров (из групп  $-Si-O-Si-$ ). При температурах выше  $300\text{ }^\circ\text{C}$  можно также предположить восстановление примесей, которые могут присутствовать в промышленно приготовленных носителях. Тем не менее, количество этих примесей не слишком велико, иначе они были бы заметны на ЭДС или РФЭС. В случае MgO-содержащего носителя дополнительным возможным способом является восстановление  $Rh_2MgO_4$  (восстановление при температуре  $425\text{--}625\text{ }^\circ\text{C}$ , согласно литературным данным [49-52]). В случае катализатора  $Rh/Al_2O_3$  два наблюдаемых пика согласуются с литературными данными [53], но температурный диапазон в нашем случае смещен в сторону более высоких температур. Это может быть следствием большего размера частиц родия. В общем случае принято выделять две группы пиков: так называемые "легковосстановимые" и "трудновосстановимые" [54-57].

#### *Каталитические испытания*

Все приготовленные катализаторы были испытаны в раскрытии цикла циклогексана, результаты представлены в таблице 4.6. 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 4.6.** Результаты каталитических испытаний в реакции раскрытия цикла циклогексана на катализаторах состава Rh/Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Катализатор	Т, °С	Конверсия циклогексана, %	Выход н-гексана, %	Селективность по н-гексану, %
Rh/Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	275	6	4	62
<b>Rh/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		25	18	74 *
Rh/SiO <sub>2</sub>		10	6	57
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		10	5	48
Rh/Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	10	6	55
Rh/CaO/MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		52	12	24
Rh/SiO <sub>2</sub>		11	6	58
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		18	12	70
Rh/Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325	40	17	43
Rh/CaO/MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		63	7	11
Rh/SiO <sub>2</sub>		35	13	37
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		34	12	35

Образец Rh/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, примерно такой же, как и на катализаторах Rh/Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причем в случае образца Rh/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> температура на 50 °С ниже. Для всех образцов выход н-гексана увеличивается с повышением температуры, кроме катализатора Rh/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для этого образца получена обратная температурная зависимость.

## *Обсуждение результатов и выводы*

Поскольку образцы имеют схожее распределение пор по размерам, за исключением образца  $\text{SiO}_2$ , который обладает наименьшей активностью и селективностью по образованию н-гексана, поэтому фактор удельной поверхности и распределения пор по размерам можно исключить из анализа с точки зрения влияния на каталитическую активность и селективность по н-гексану.

Фазовый состав можно оценить только по интенсивности рефлексов фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая уменьшается следующим образом:  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . По-видимому, это обусловлено присутствием в катализаторе других компонентов. Кристалличность алюмооксидной фазы также не должна оказывать существенного влияния на каталитическое поведение. Можно предположить, что за различие в каталитической активности отвечаем кристалличность активной фазы Rh (эксперимент ТПВ- $\text{H}_2$ ), но оценить ее кристалличность из полученных данных невозможно.

Из данных СЭМ и ЭДС можно сделать вывод, что только образец  $\text{Rh}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  демонстрирует сильное неоднородное распределение родия на поверхности, при этом каталитическая активность этого образца относительно невысокая, а выход н-гексана сравнительно небольшой, за исключением температуры 325 °С: в этом случае выход н-гексана близок к максимальному значению. Возможно, причиной снижения конверсии циклогексана является агломерация частиц Rh на поверхности, в то время как высокодисперсные частицы Rh способствуют более эффективной работе катализатора.

Из данных, полученных методом ПЭМ, видно, что три наиболее активных образца имеют сходные размеры частиц родия, но у катализатора с  $\text{SiO}_2$  они значительно меньше, затем следует образец  $\text{Rh}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Тем не менее, конверсия циклогексана для этих образцов кардинально не отличается. Это также согласуется с данными по ТПВ- $\text{H}_2$ , которые показали, что образцы  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  обладают наименьшей способностью к восстановлению. Ярко выраженный пик для образца  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  также может свидетельствовать о более

высокой однородности частиц оксида родия по их размеру. Таким образом, прослеживается тенденция снижения восстановительной способности образцов одновременно с уменьшением селективности по н-гексану. Это можно объяснить следующим образом: из восстановленных частиц могут получаться наиболее активные в реакции центры. Тем не менее, наночастицы Rh были обнаружены в каждом из восстановленных катализаторов, но их наблюдаемое количество было различным: наибольшее количество наночастиц Rh было обнаружено в образцах на основе SiO<sub>2</sub> и значительно меньше — на катализаторах с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Результаты DRIFT-спектроскопии хорошо согласуются с приведенными выше данными. Обращает на себя внимание тот факт, что образец с носителем CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающий большей Бренstedовской 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 Бренstedовскую кислотность. При более высоких температурах количество Бренstedовских центров может снижаться. Это хорошо согласуется с литературными данными [31].

Отсюда можно заключить, что полученный нами катализатор Rh/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 %.

## 4.2. Влияние введения кальция на каталитическую активность катализаторов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2$

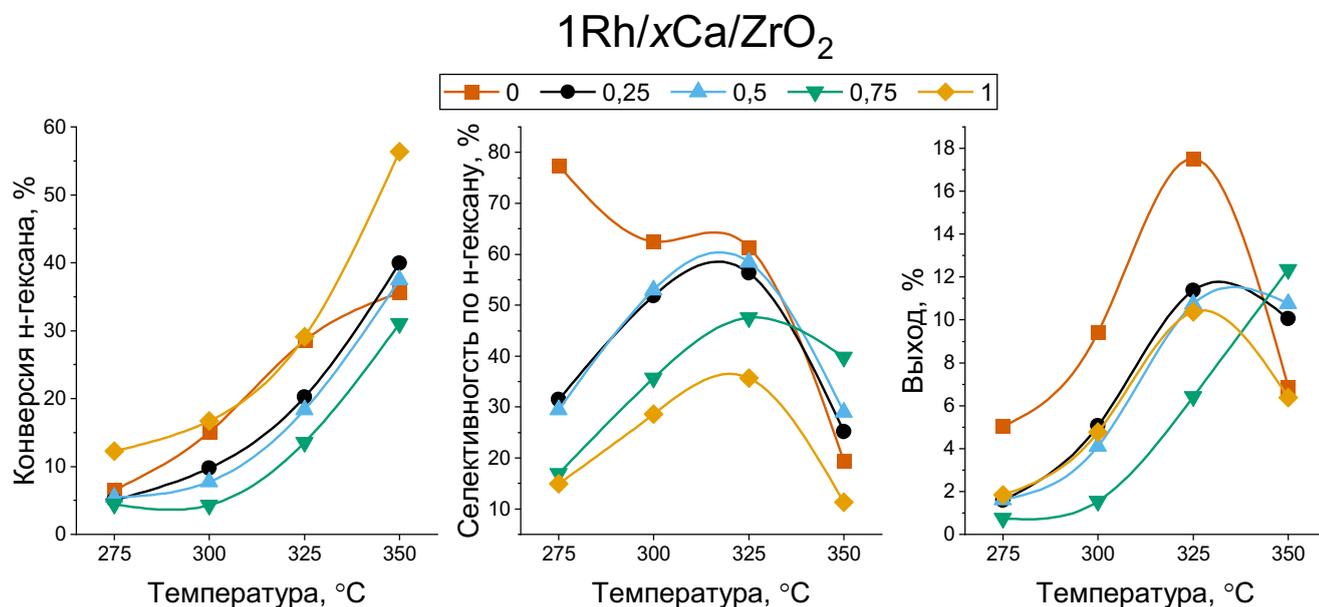
Для оценки влияния добавки кальция на каталитические свойства родийсодержащих систем была приготовлена серия образцов состава  $\text{Rh}/x\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , где  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$  Ca. Результаты каталитических измерений представлены в таблице 4.7.

**Таблица 4.7.** 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. % Ca.

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

Как видно из данных, добавка кальция заметно увеличивает конверсию циклогексана, а при некоторых температурах — и селективность по н-гексану. Это может быть связано с тем, что внесение кальция «блокирует» некоторые из кислотных центров Бренстедовского типа, которые могут быть ответственны в том

числе за удержание на поверхности адсорбированных интермедиатов реакции. Наибольший достигнутый выход по н-гексану составил  $18 \text{ ммоль}_{\text{н-гексан}} \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$ , который был получен на катализаторе Rh/0.25Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рисунок 4.17.** Результаты каталитических испытаний в реакции раскрытия циклогексана на катализаторах состава Rh/xCa/ZrO<sub>2</sub>, где  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ .

Для серии образцов, в которых в качестве носителя использовался диоксид циркония, оптимальным оказался образец без добавки оксида кальция (рис. 4.17), что может быть связано с изначально слабовыраженной кислотностью носителя. Максимальный выход н-гексана оказался близок для обоих типов систем.

### 4.3. Влияние соотношения церия и циркония на активность катализаторов Rh/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Для выявления зависимости свойств катализаторов состава Rh/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> от мольного соотношения церий/циркония в носителе и их текстурных характеристик синтезировали серию катализаторов, в которых это соотношение составило  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ .

#### *Низкотемпературная адсорбция N<sub>2</sub>*

В таблице 4.8 представлены распределения пор по размерам, рассчитанные из изотерм низкотемпературной адсорбции азота для синтезированных носителей, а на рисунке 4.18 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<sub>2</sub> оказался больше, чем в образце Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>.

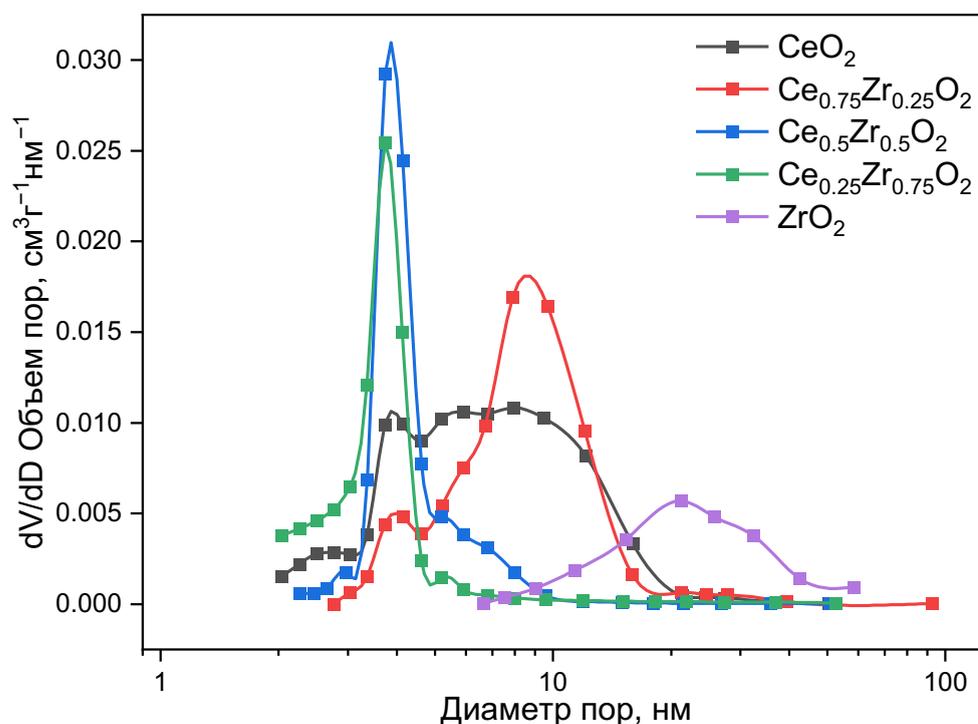


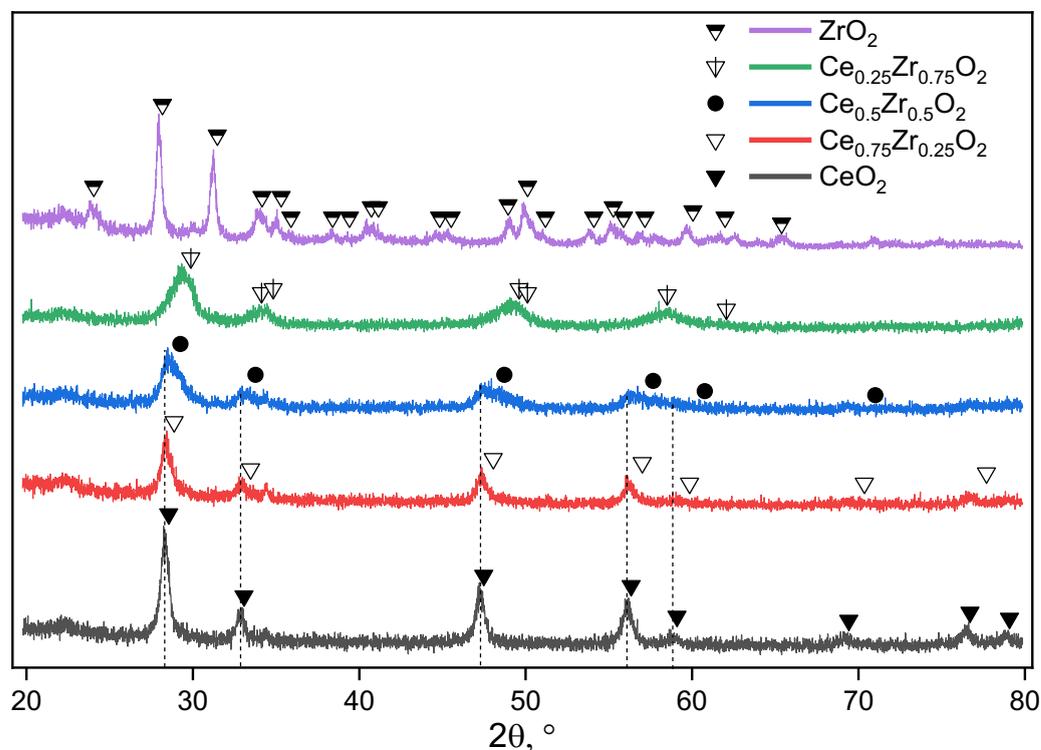
Рисунок 4.18. Результаты низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>.

**Таблица 4.8.** Удельная площадь поверхности, удельный объем и диаметр пор в образцах.

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$
$\text{CeO}_2$	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
$\text{ZrO}_2$	23	0.14	0.14	7–50

В соответствии с классификацией ИЮПАК, все поры представляют собой мезопоры. Наиболее пористыми оказались образцы со смешанным составом носителя ( $x = 0.75, 0.5$  и  $0.25$ ). Образец чистого оксида циркония оказался наименее пористым.

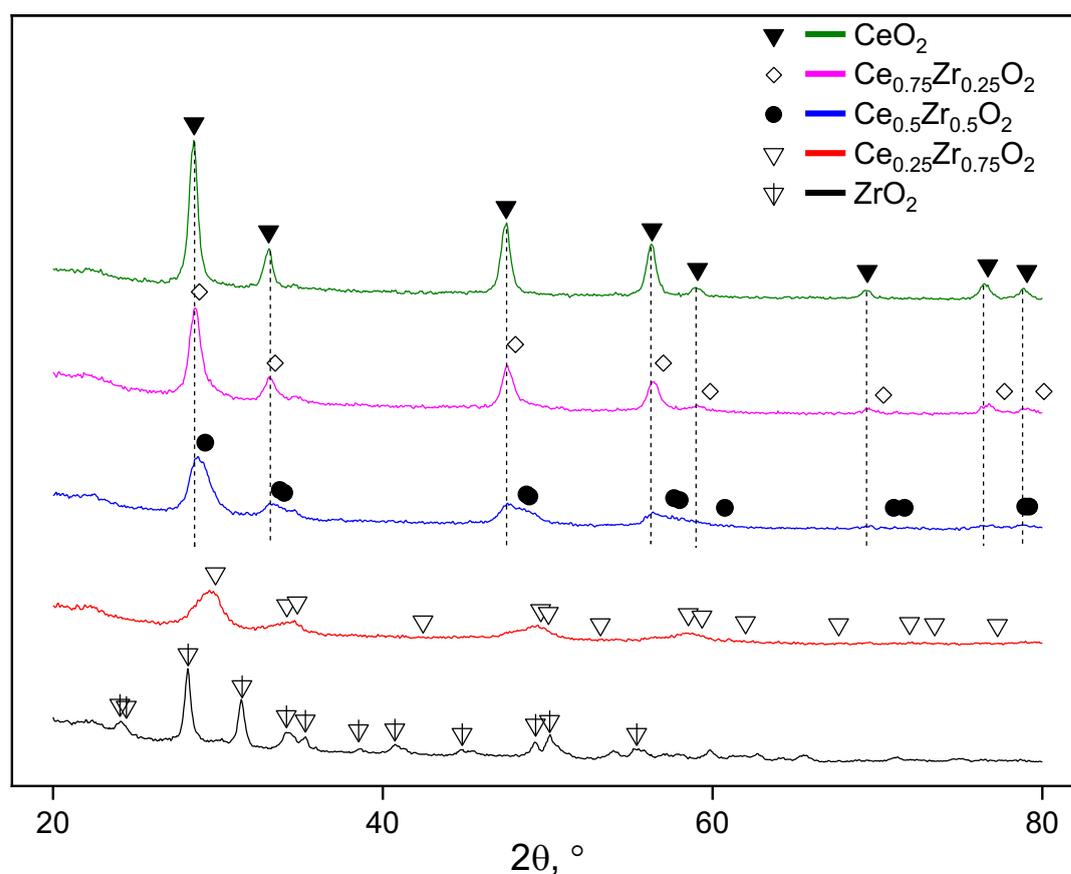
#### *Рентгенофазовый анализ (РФА)*



**Рисунок 4.19.** Рентгенограммы образцов носителей.

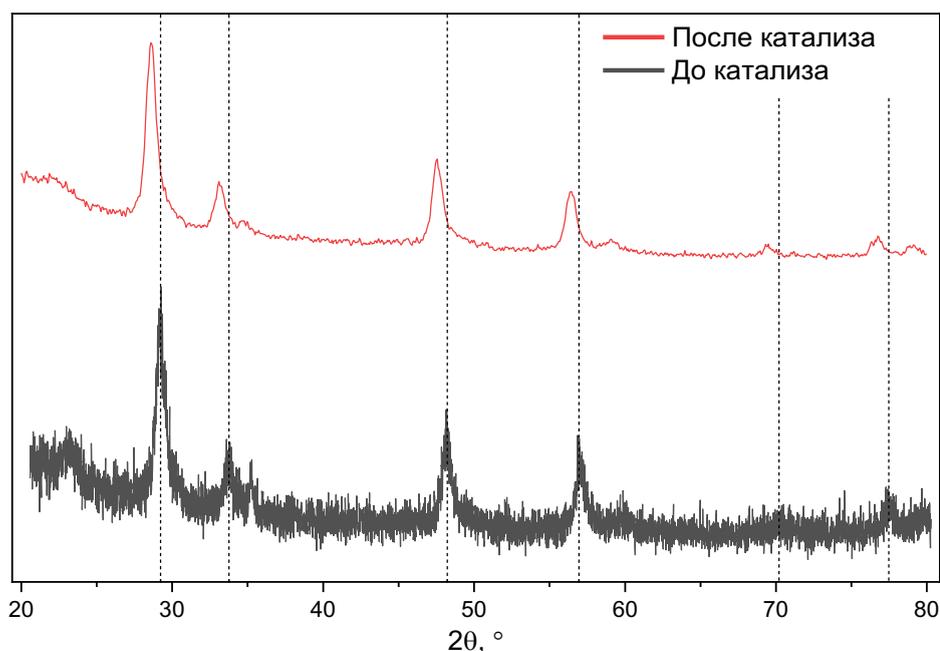
На дифрактограммах полученных образцов носителей (рисунок 4.19) рефлексы образцов с большим содержанием циркония (образцы  $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ )

совпадают с теоретическими положениями рефлексов из карточек базы данных ICDD. Дифрактограммы образцов с соотношениями  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  соответствуют фазе  $\text{CeO}_2$ . Возможно, это связано с тем, что оксид циркония при заданных условиях синтеза выделяется в виде отдельной фазы в виде включений наночастиц в матрице оксида церия, при этом фаза  $\text{ZrO}_2$  на дифрактограмме отсутствует, что можно объяснить тем, что размер частиц включений  $\text{ZrO}_2$  очень мал.



**Рисунок 4.20.** Рентгенограммы образцов  $\text{Rh}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  после каталитических испытаний.

Сравнивая рентгенограммы образцов до и после катализа (рисунки 4.19 и 4.20), видно, что положения рефлексов образцов после катализа немного отличаются от положений рефлексов до катализа. На примере  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  показано это небольшое различие (рисунок 4.21).



**Рисунок 4.21.** Сравнение дифрактограмм образца  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  до и  $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  после каталитических экспериментов.

Из дифрактограмм были рассчитаны примерные размеры кристаллитов по формуле Шеррера (таблица 4.9). Видно, что размер кристаллитов уменьшается при увеличении содержания в образце оксида циркония.

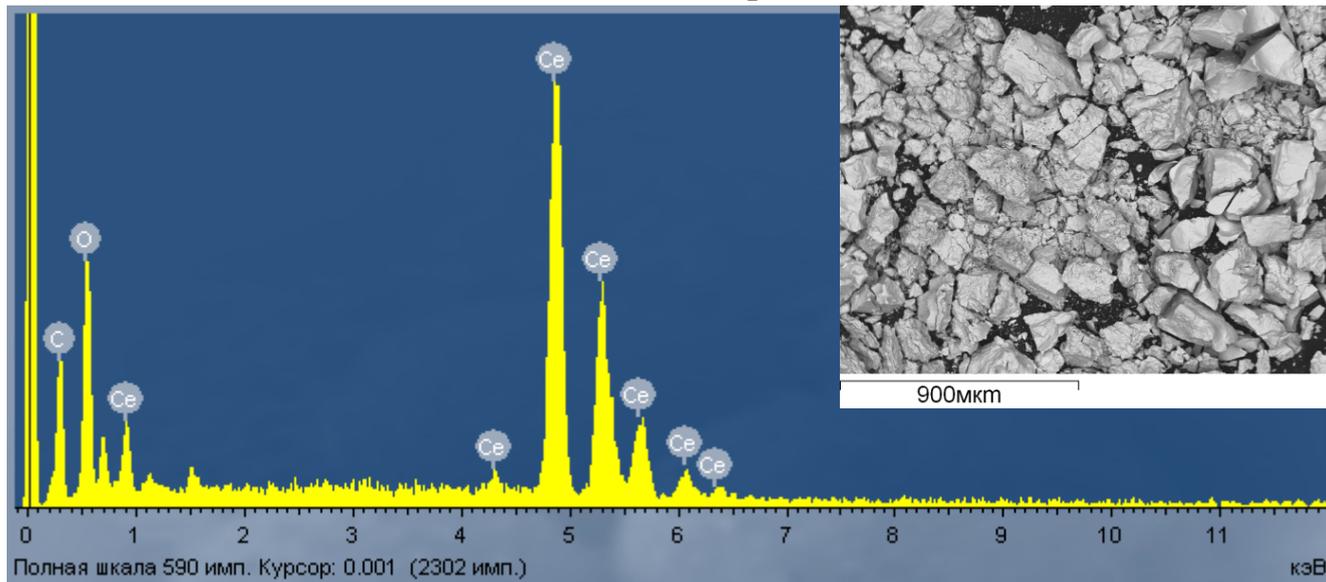
**Таблица 4.9.** Размеры кристаллитов образцов.

Образец	$\langle \sigma \rangle$ , нм
$\text{CeO}_2$	25
$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	21
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	9
$\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$	8
$\text{ZrO}_2$	28

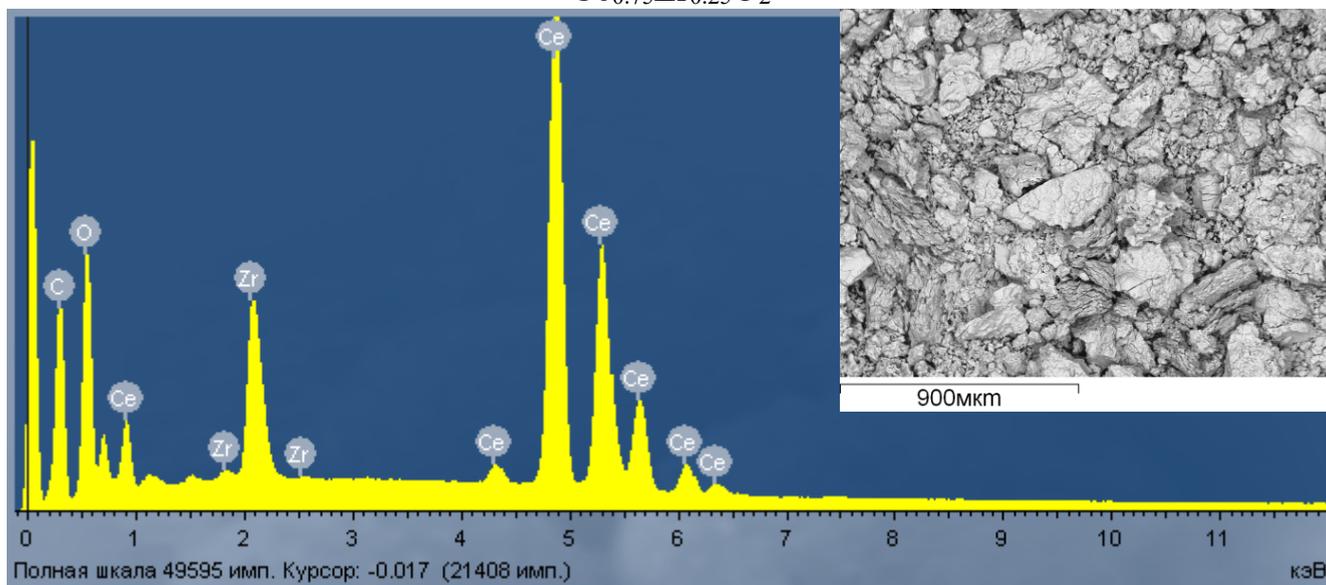
*Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ (СЭМ-РСМА)*

Методом СЭМ-РСМА были получены фотографии образцов и картирование по элементам (рисунок 4.22).

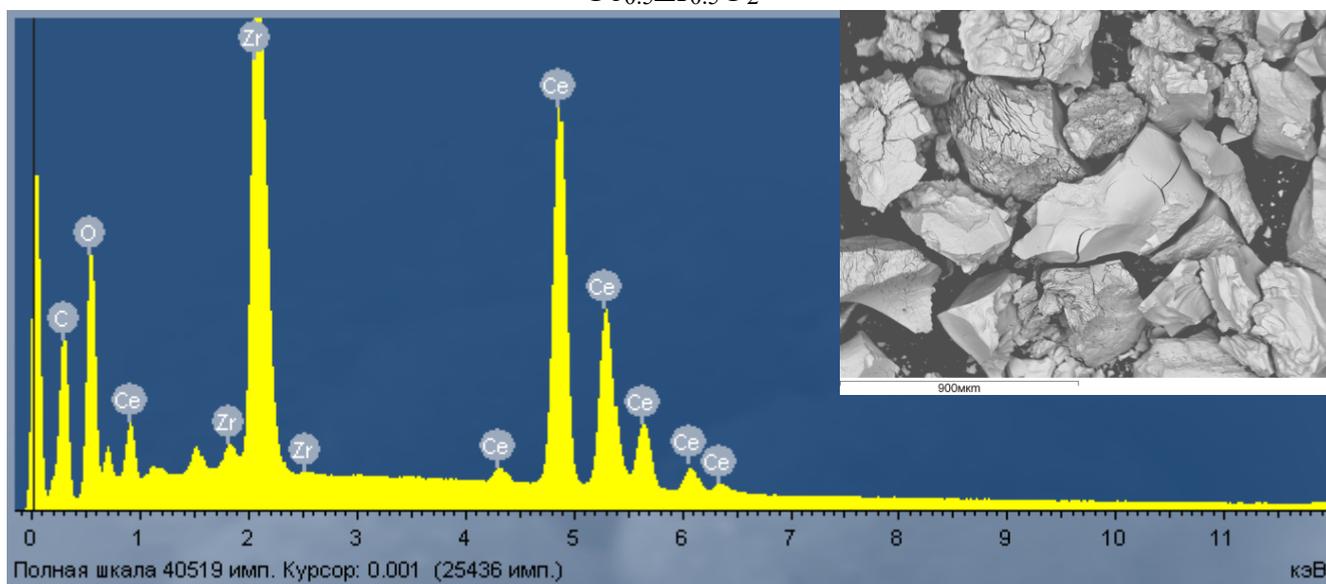
CeO<sub>2</sub>

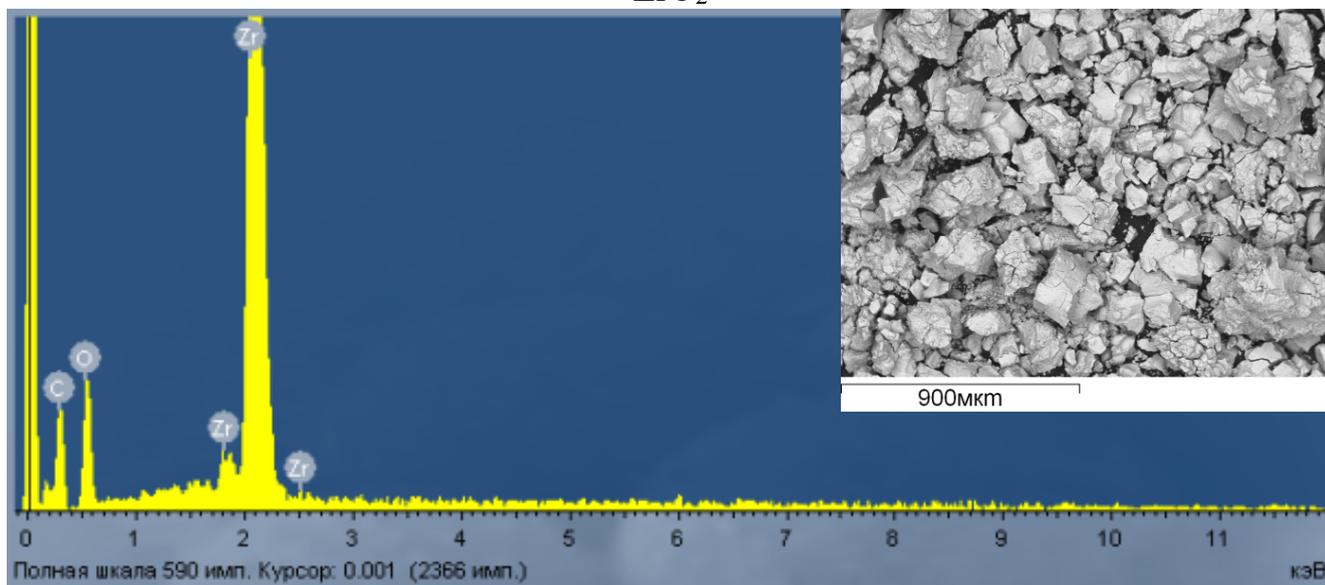
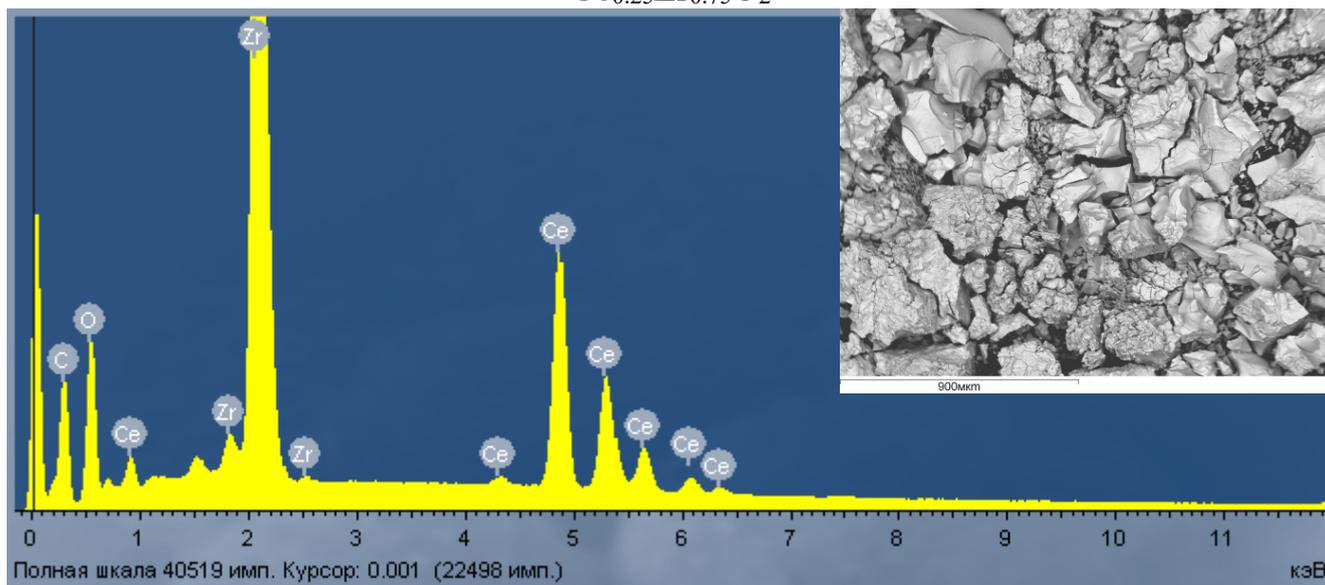


Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>



Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>





**Рисунок 4.22.** Снимки образцов, полученные СЭМ, и ЭДС спектры.

Из таблицы 4.10 видно, что рассчитанные и экспериментально найденные атомные доли элементов на поверхности отличаются от теоретически рассчитанных менее, чем на 4 %, что подтверждает приблизительное соответствие поверхностного состава брутто-составу образцов.

**Таблица 4.10.** Расчетные и обнаруженные методом РСМА атомные доли атомов металлов на поверхности образцов.

Образец	Ce, ат. % расчет	Ce, ат. % найдено	Zr, ат. % расчет	Zr, ат. % найдено
CeO <sub>2</sub>	33.3	34.5	0	0
Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	25	27.9	8.3	6.1
Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	16.7	19.2	16.7	13.1
Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	8.3	10.7	25	22.7
ZrO <sub>2</sub>	0	0	33.3	29.4

#### *Каталитические измерения*

В таблице 4.11 приведены результаты каталитических испытаний Ce/Zr – катализаторов. Образец Rh/ZrO<sub>2</sub> оказался наиболее активным при всех температурах, а при температуре 275 °С еще и наиболее селективным катализатором среди полученных образцов. На этом образце селективность по н-гексану составила 77 % при конверсии циклогексана 15 %. Также хорошо себя показал и образец Rh/CeO<sub>2</sub>, для которого была достигнута наибольшая селективность по н-гексану – 55 % при температуре 325 °С.

**Таблица 4.11.** Результаты каталитических испытаний в реакции раскрытия цикла циклогексана на катализаторах состава  $\text{Rh}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , 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 <sub>2</sub>	275	5	2	30
Rh/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>		10	7	66
Rh/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>		19	10	53
Rh/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>		21	12	58
<b>Rh/ZrO<sub>2</sub></b>		15	11	73 *
Rh/CeO <sub>2</sub>	300	11	6	54
Rh/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>		27	14	50
Rh/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>		37	11	29
Rh/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>		37	13	36
Rh/ZrO <sub>2</sub>		44	23	52
<b>Rh/CeO<sub>2</sub></b>	325	32	18	55 *
Rh/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>		37	10	26
Rh/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>		43	7	15
Rh/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>		55	7	13
Rh/ZrO <sub>2</sub>		58	9	16
<b>Rh/CeO<sub>2</sub></b>	350	37	10	27 *
Rh/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>		57	5	8
Rh/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>		53	4	7
Rh/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>		59	4	7
Rh/ZrO <sub>2</sub>		59	6	10

#### *Выводы по разделу*

1. Темплатным методом синтезировали серию мезопористых образцов  $\text{Rh}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  с использованием СТАВ в качестве темплата, диаметр пор составил (2–50 нм). Для синтезированных носителей картирование по элементам Ce и Zr показало равномерность поверхностного состава образцов.

2. На основе полученных носителей приготовили катализаторы состава  $\text{Rh}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , и исследовали их методами низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>, РФА

образцов до и после катализа, оценили средние размеры кристаллитов. Отмечено, что удельная поверхность образцов уменьшается по мере увеличения доли циркония в диапазоне от 55 до 23 м<sup>2</sup>г<sup>-1</sup>.

3. Изучена каталитическая активность полученных образцов в реакции раскрытия циклогексана в н-гексан. Наиболее активным и селективным оказался образец Rh/ZrO<sub>2</sub>: при температуре 275 °С на нем достигнута селективность 77 % при конверсии циклогексана 15 %. Наиболее селективным в области более высоких температур оказался образец Rh/CeO<sub>2</sub>, на нем была получена селективность 55 % при температуре 325 °С.

#### 4.4. Влияние промотирующих добавок на свойства носителя на основе оксида циркония

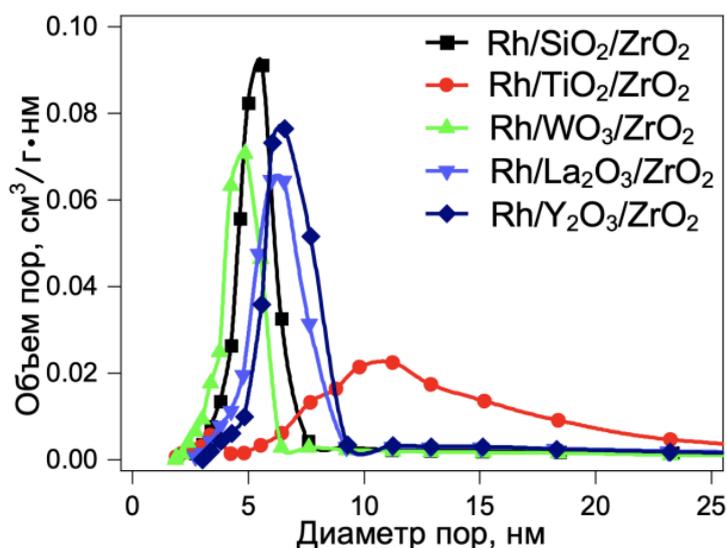
##### *Низкотемпературная адсорбция N<sub>2</sub>*

В работе для проведения реакции раскрытия цикла циклогексана были также использованы катализаторы на основе коммерческих некислотных носителей, состоящие из оксида циркония, допированного различными модифицирующими добавками — TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, введенными для увеличения удельной поверхности носителя.

На рисунке 4.23 и в таблице 4.12 приведены данные по низкотемпературной адсорбции азота для циркониевых образцов с модифицирующими добавками. Результаты низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> показывают, что все образцы носителей имеют сравнительно близкие и относительно большие удельные поверхности — на уровне 100 м<sup>2</sup>/г, значительно превышающие удельную поверхность недопированного оксида циркония. В то же время, пористости образцов различны, причем уменьшается в следующем порядке: Rh/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> > Rh/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> > Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> > Rh/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> > Rh/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. При этом, все образцы, кроме Rh/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, демонстрируют мономодальное распределение пор по размерам с максимумами при 5–6 нм, в то время как катализатор Rh/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 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/ZrO<sub>2</sub> в следующем порядке, где X: TiO<sub>2</sub> > WO<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> > La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Таблица 4.12.** Текстуальные характеристики катализаторов, полученные методами БДХ и БЭТ из изотерм низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	$A_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Rh/SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	121	0,25	0,25
Rh/WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	112	0,19	0,18
Rh/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	101	0,23	0,22
Rh/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	97	0,22	0,22
Rh/TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	87	0,28	0,27



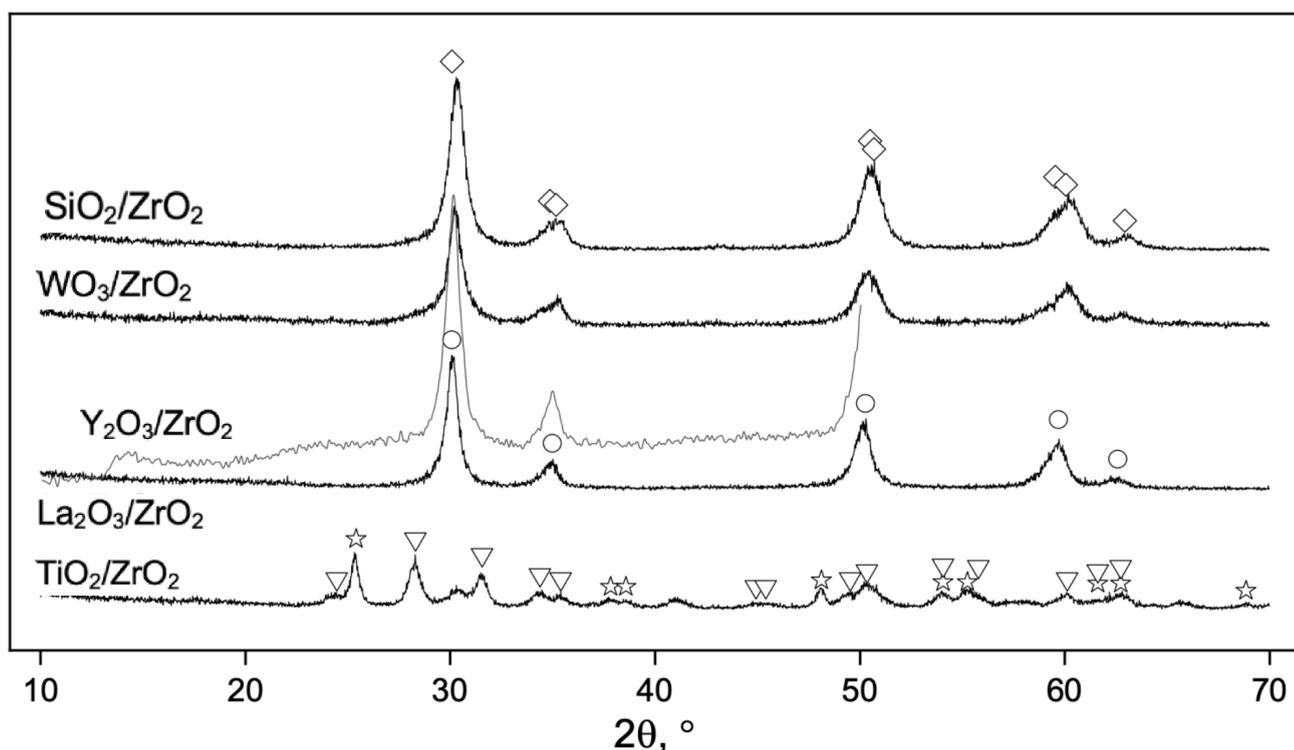
**Рисунок 4.23.** Распределение пор по их размерам в нанесенных катализаторах.

Таким образом, за исключением Rh/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, образцы катализаторов имеют близкие текстуальные характеристики и отличаются положением максимума мономодального распределения. Для образца Rh/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> наблюдается максимум в области еще больших пор, однако все поры также являются мезопорами (то есть лежат в диапазоне диаметров 2–50 нм [80]).

#### *Рентгенофазовый анализ (РФА)*

На дифрактограммах образцов родийсодержащих катализаторов (рисунок 4.24) наблюдаются исключительно фазы, относящиеся к носителям, допирующие добавки и родий не видны как отдельные фазы за исключением оксида циркония с оксидом титана: в этом случае наблюдается образование фазы анатаза. Образцы с носителями ZrO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> демонстрируют только широкие рефлексы фазы тетрагонального диоксида циркония, в образце La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> хорошо видна фаза

кубического диоксида циркония, а в образце  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  проявляются фазы кубического диоксида циркония, бадделеита и анатаза, согласно базе данных ICDD.



**Рисунок 4.24.** Дифрактограммы образцов родийсодержащих катализаторов. Символами обозначены позиции рефлексов фаз из базы ICDD: символ X — бадделеит [00-037-1484], M — тетрагональный диоксид циркония [00-050-1089], — — кубический диоксид циркония [00-049-1642],  $\psi$  — анатаз [00-021-1272].

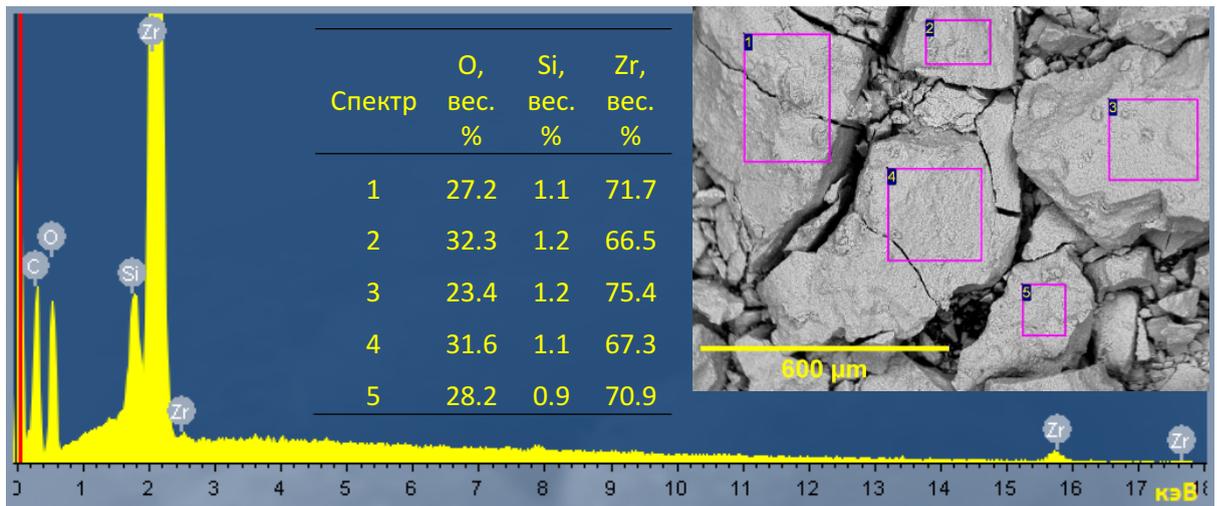
Расчет размеров кристаллитов по уравнению Шеррера показывает их совпадение для образцов  $\text{Rh}/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  и  $\text{Rh}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  на 16 нанометрах, в то время как образец с носителем, допированным оксидом лантана, размер кристаллитов, согласно расчетам, составлял 20 нм.

В случае образцов, для которых допирующие добавки не демонстрируют рефлексы индивидуальных фаз, частицы этих оксидов распределены по объему образца в виде аморфной фазы, возможно, с очень мелкими частицами. Можно предложить и другое объяснение, основанное на встраивании легирующих элементов в структуру оксида циркония, однако из-за большой ширины пиков утверждать этого достоверно нельзя.

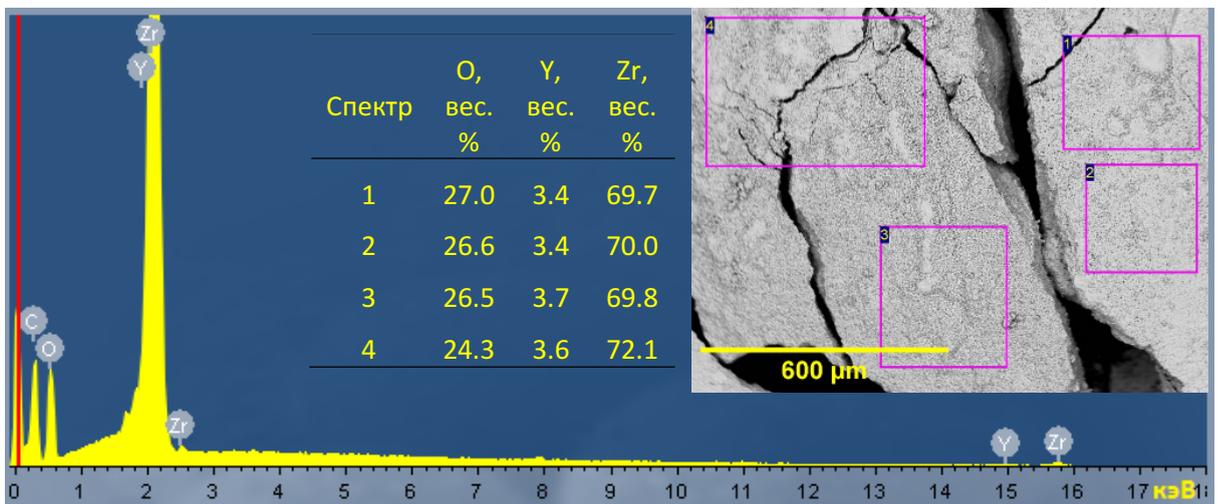
*Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ (СЭМ-РСМА)*

Все образцы носителей исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4.25). Для всех образцов поверхность частиц выглядит гомогенной, однако состав поверхности на различных участках для одного и того же образца несколько отличается.

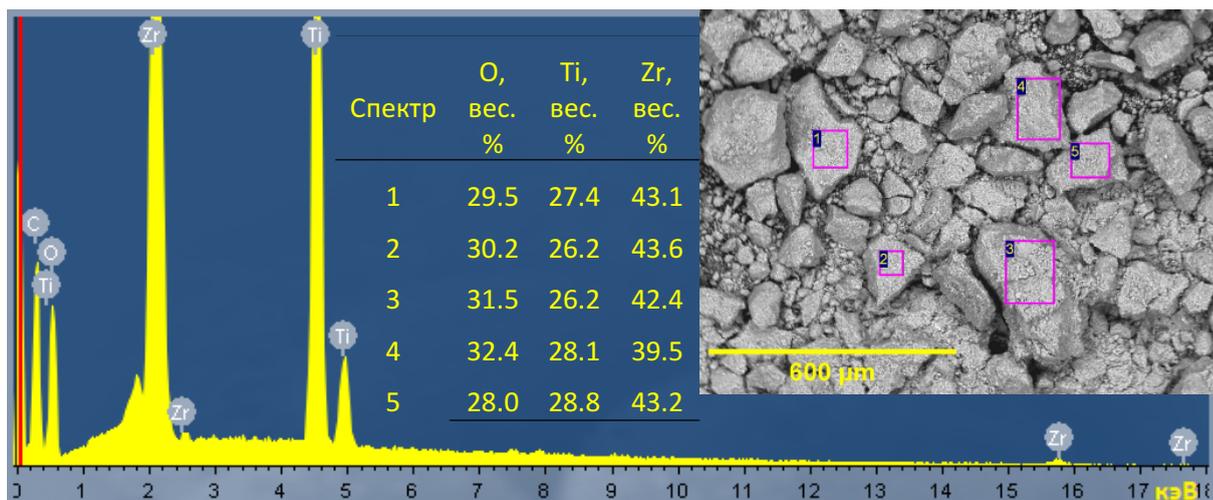
SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>



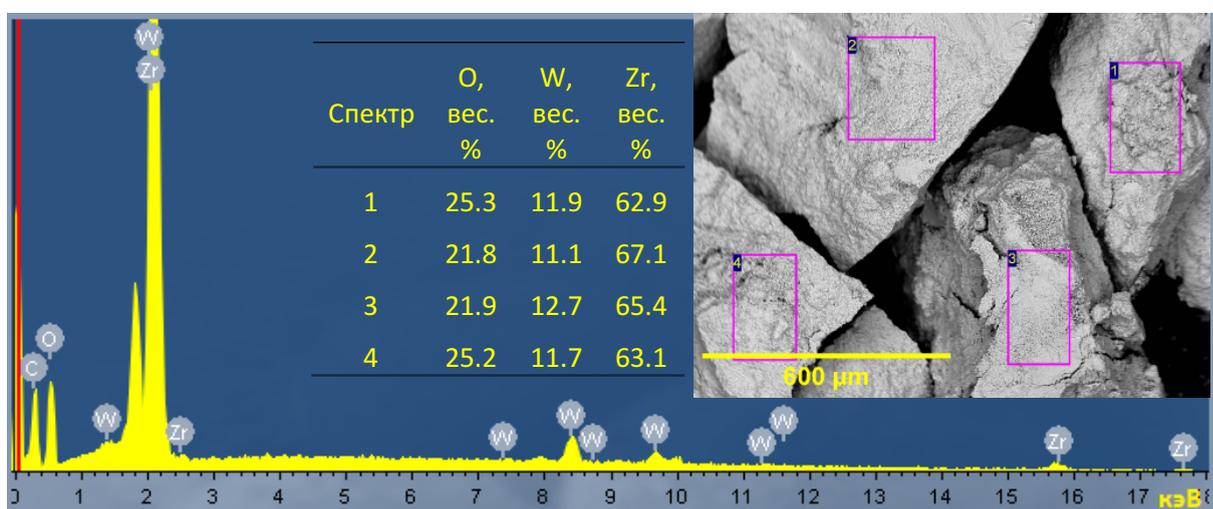
Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>



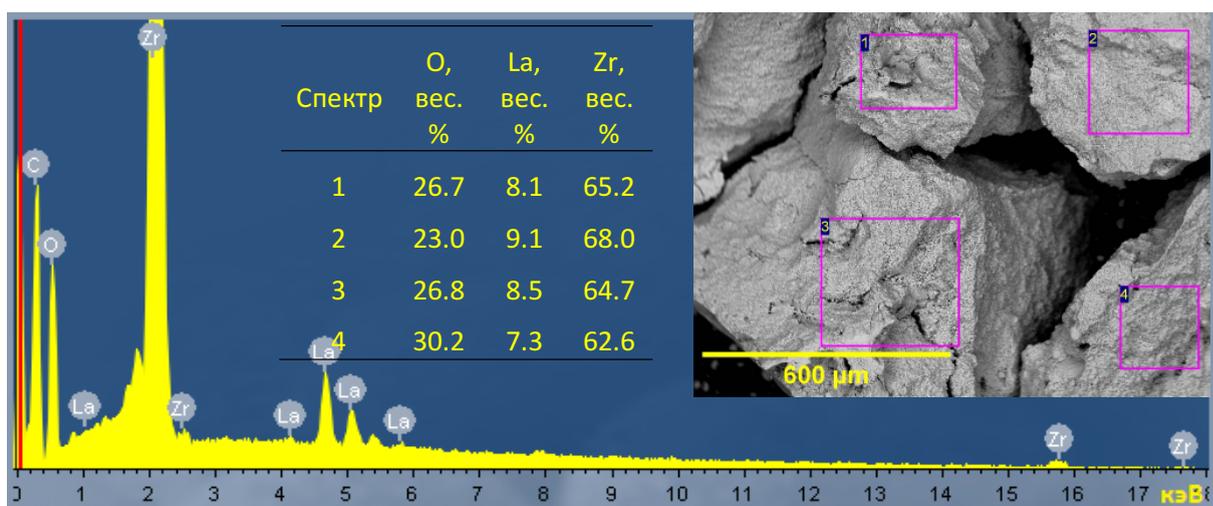
TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>



WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>



La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>



**Рисунок 4.25.** Энергодисперсионные спектры, микрофотографии СЭМ и элементный состав по областям для образцов носителей на основе диоксида циркония.

В энергодисперсионных спектрах для образца  $ZrO_2$  обнаружено присутствие в небольших количествах  $SiO_2$ . Мольное соотношение  $ZrO_2/X$ , где  $X$  — второй оксидный компонент смешанного носителя, для исследованных образцов меняется в следующем порядке (усредненная величина):  $SiO_2/ZrO_2 (19.7) \approx Y_2O_3/ZrO_2 (19.5) > La_2O_3/ZrO_2 (12.0) > WO_3/ZrO_2 (11.0) > TiO_2/ZrO_2 (0.8)$ . 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.

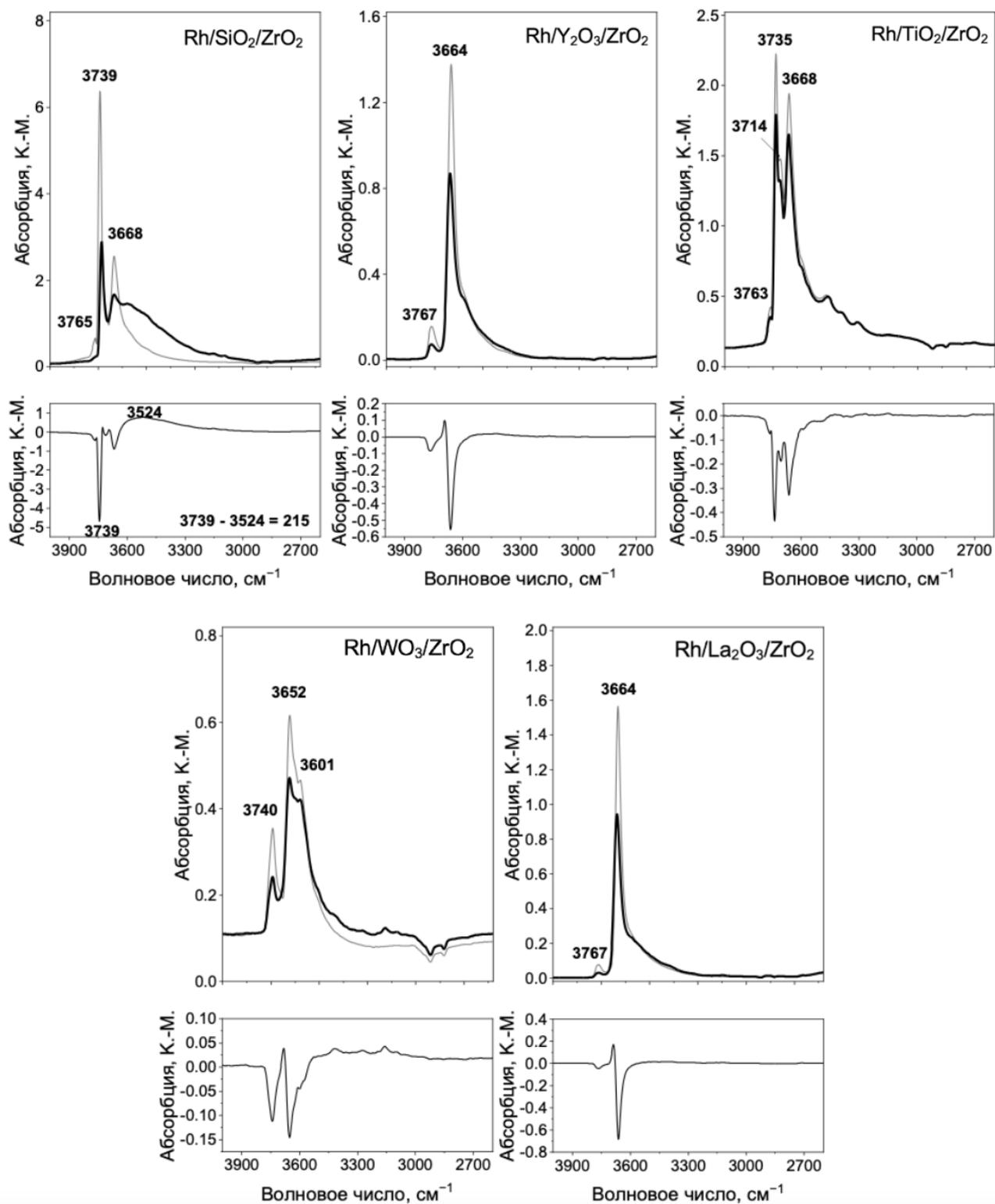
### *ИК-спектроскопия диффузного отражения (DRIFT)*

Все образцы нанесенных родийсодержащих катализаторов были исследованы методом ИК-спектроскопии DRIFT с использованием дейтерированного ацетонитрила в качестве тестовой молекулы. Спектры образцов после термовакuumной обработки, после адсорбции  $CD_3CN$  и разностные кривые представлены на рисунке 4.26. Во всех случаях наблюдается наличие нескольких полос поглощения, отнесения полос к конкретным типам связей приведено в таблице 4.13.

**Таблица 4.13.** Отнесение полос в ИК-спектрах диффузного отражения в области ОН-групп.

Образец	Частота, см <sup>-1</sup>	Тип связи	Ссылки
Rh/SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3765	Zr <sup>4+</sup> -ОН линейные изолированные	[81–86]
	3739	Si-ОН изолированные	
	3668	(Zr <sup>4+</sup> ) <sub>2,3</sub> -ОН мостиковые или Si-ОН группы, связанные водородной связью	[81,87–93]
Rh/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3767	Zr <sup>4+</sup> -ОН линейные изолированные	то же
	3664	(Zr <sup>4+</sup> ) <sub>2,3</sub> -ОН мостиковые *	
Rh/TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3763	Zr <sup>4+</sup> -ОН линейные изолированные	[81–83,86,94–
	3735	Zr <sup>4+</sup> -ОН изогнутые изолированные	96]
	3714	Ti <sup>4+</sup> -ОН линейные	
	(плечо) 3668	суперпозиция мостиковых ОН-групп ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	
Rh/WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3740	Zr <sup>4+</sup> -ОН линейные изолированные	[81–
	3652	ОН-группы ZrO <sub>2</sub> мостиковые	83,86,94,95]
	3601	поверхностные ОН-группы WO <sub>3</sub>	[97,98]
Rh/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3767	суперпозицией поверхностных ОН-групп	[81–
	3664	ZrO <sub>2</sub> и La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (линейные и мостиковые).	83,86,94,95,99–101]

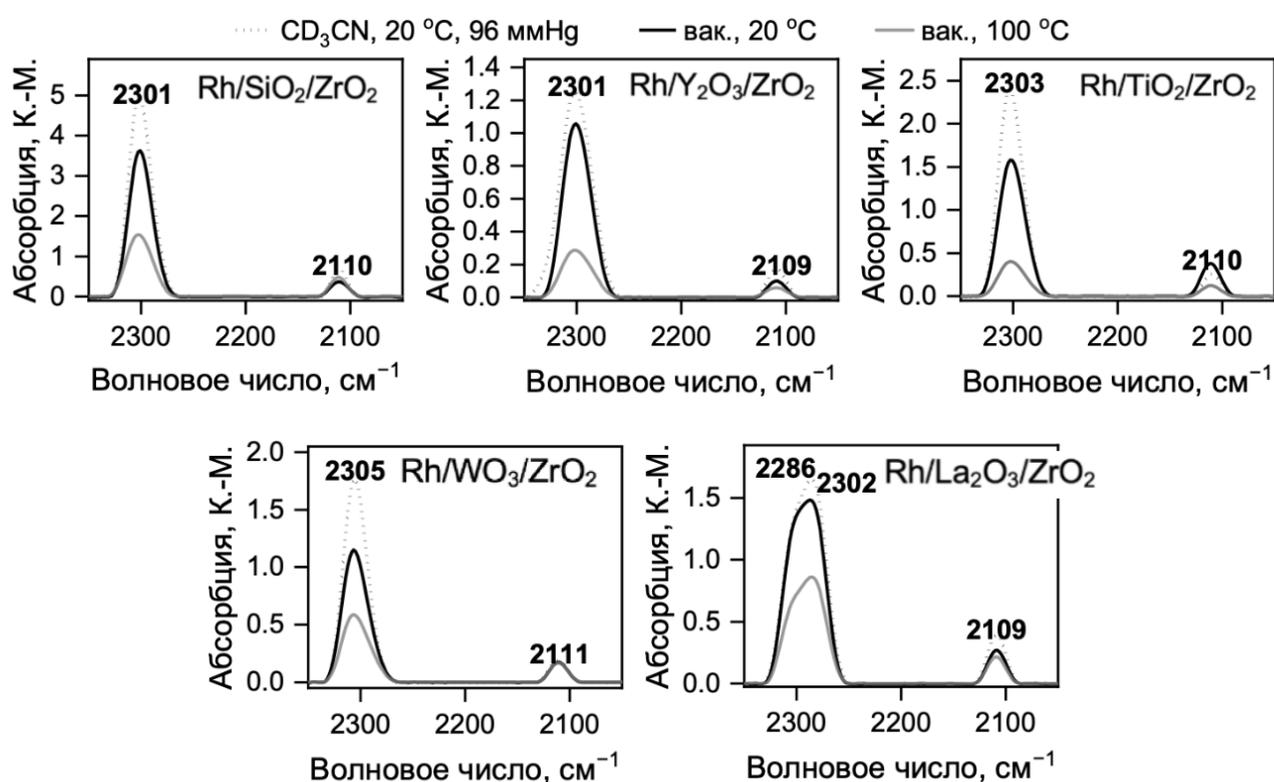
\* Обе полосы могут являться суперпозицией поверхностных ОН-групп ZrO<sub>2</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (для Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОН группы находятся в диапазоне 3706–3675 см<sup>-1</sup> [82,98,102,103]).



**Рисунок 4.26.** ИК-спектры DRIFT образцов катализаторов в области гидроксильных групп: после вакуумной обработки при 400 °С (*серые кривые*), после адсорбции CD<sub>3</sub>CN (*черные кривые*). Нижний ряд — разностные кривые.

Анализ спектров образцов до и после адсорбции дейтероацетонитрила показывает, что для всех образцов, за исключением Rh/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, сдвиг полос

поглощения при адсорбции ацетонитрила- $d_3$  не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии Бренstedовской кислотности. В случае образца Rh/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> в спектре появляется новая широкая полоса с максимумом при 3550 см<sup>-1</sup>, и, таким образом, наблюдается сдвиг частоты колебания OH-группы при адсорбции CD<sub>3</sub>CN, равный 215 см<sup>-1</sup>, характерный для слабых Бренstedовских кислотных центров, однако в спектре не обнаружена полоса в районе частот колебаний C≡N связи, характерных для этих центров. Присутствие колебаний связи Si-OH согласуется с данными PCMA о наличии в образце ZrO<sub>2</sub> небольших количеств SiO<sub>2</sub>.



**Рисунок 4.27.** ИК-спектры DRIFT образцов родийсодержащих катализаторов в условиях адсорбции CD<sub>3</sub>CN (96 ммHg) (точечная линия), вакуумированных при 20 °C (черная кривая) и при 100 °C (серая кривая).

**Таблица 4.14.** Сдвиги полос валентных колебаний CN групп при взаимодействии с CD<sub>3</sub>CN и голубой сдвиг валентных колебаний  $\nu$  C $\equiv$ N по сравнению с частотой в газовой фазе (2253 см<sup>-1</sup>) [104].

Образец	Частота, см <sup>-1</sup>	Голубой сдвиг, см <sup>-1</sup>	Отнесение	Ссылки
Rh/SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	2301	48	ЛКЦ (координационно-ненасыщенные катионы Zr <sup>4+</sup> )	[81,93,102]
Rh/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	2301	48	ЛКЦ (координационно-ненасыщенные катионы Zr <sup>4+</sup> и Y <sup>3+</sup> )	[81,93,102]
Rh/TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	2303	50	ЛКЦ (координационно-ненасыщенные катионы Zr <sup>4+</sup> и Ti <sup>4+</sup> )	[81,87,93]
Rh/WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	2305	52	ЛКЦ (координационно-ненасыщенные катионы Zr <sup>4+</sup> )	[81,93]
Rh/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	2286 2305 (плечо)	33 (на La <sup>3+</sup> ) 52 (на Zr <sup>4+</sup> )	* ЛКЦ (координационно-ненасыщенные катионы Zr <sup>4+</sup> и La <sup>3+</sup> )	[81,93,105–109]

ЛКЦ — Льюисовские кислотные центры. Полоса при 2110 см<sup>-1</sup> относится к деформационным колебаниям C-D связей в CD<sub>3</sub>-группе. \* Отнесение обосновано в том числе отсутствием сдвига в спектре колебаний OH-групп (рисунок 4.13, таблица 4.26).

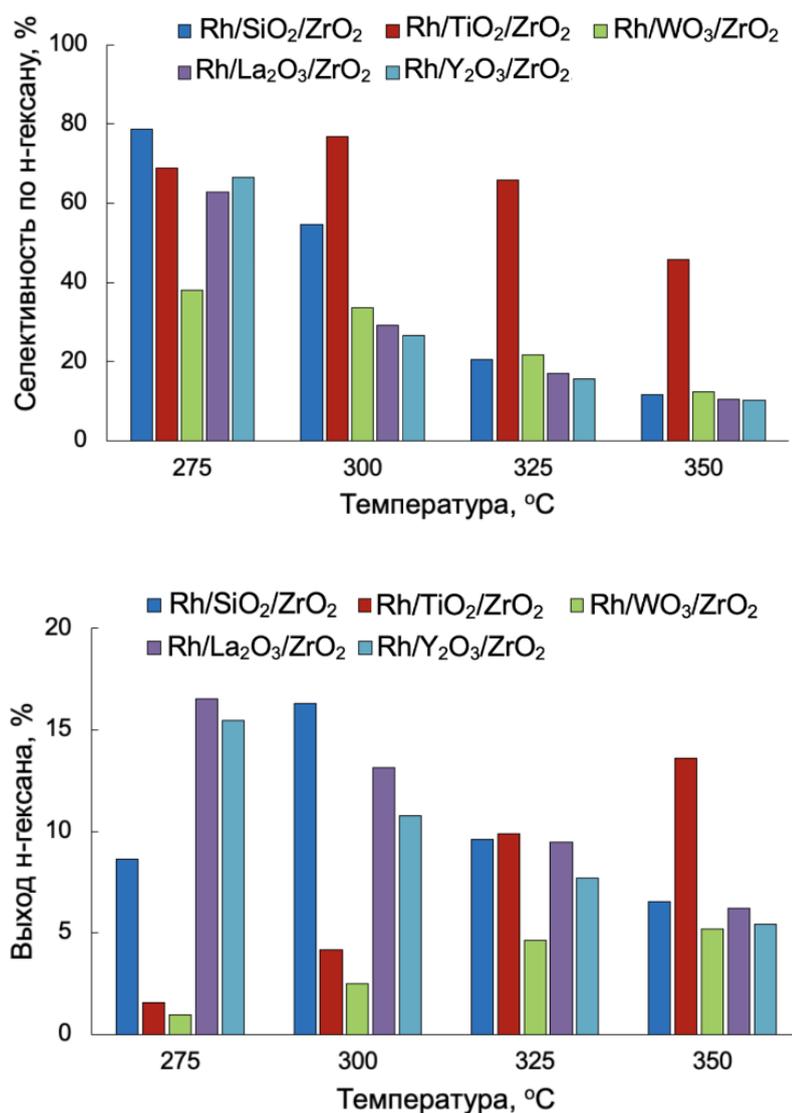
На рисунке 4.27 приведены ИК-спектры DRIFT в области частот валентных колебаний CN связей в CD<sub>3</sub>CN. Для всех образцов наблюдается уменьшение полосы ~2300 см<sup>-1</sup>, характерной для этих колебаний, при вакуумировании при комнатной температуре. Также данная полоса сохраняется при вакуумировании образцов при нагревании до 100 °С. Отнесение частот к кислотным центрам представлено в таблице 4.14.

Все образцы демонстрируют присутствие Льюисовских кислотных центров одинаковой силы (с учетом шага регистрации спектров 4 см<sup>-1</sup>). Сдвиг полосы  $\delta$  C $\equiv$ N на образцах также отличается незначительно и составляет 48–52 см<sup>-1</sup>.

#### *Каталитические испытания*

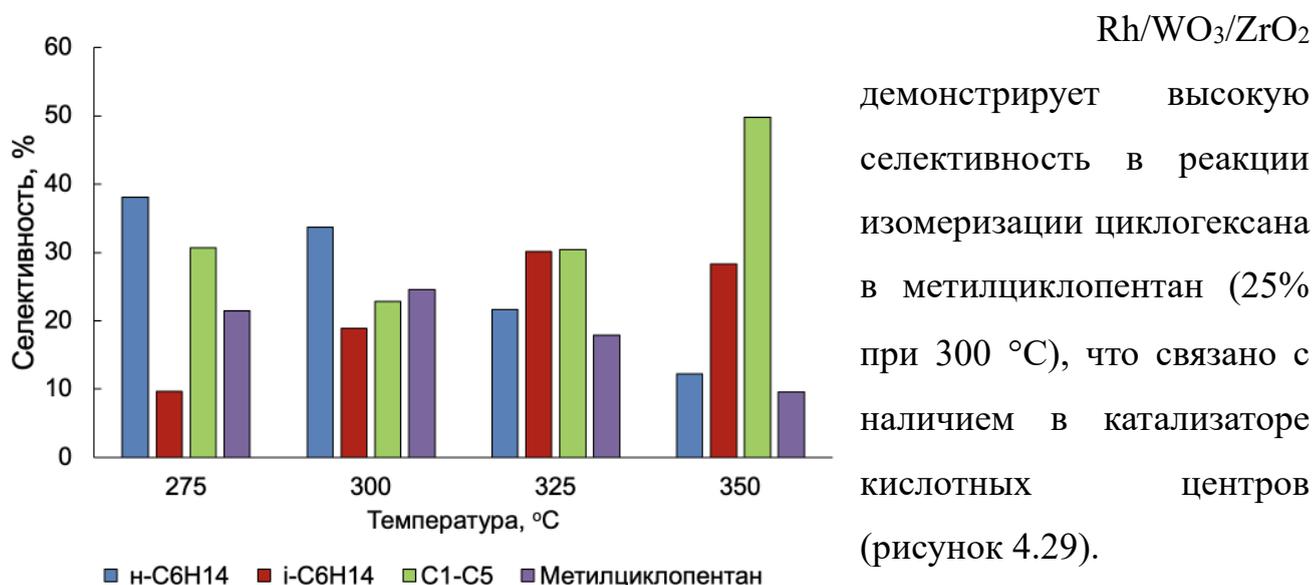
Все нанесенные катализаторы на основе родия были изучены в реакции раскрытия цикла циклогексана, результаты приведены на рисунке 4.28. По

конверсии циклогексана образцы образуют следующий ряд (по убыванию):  $\text{Rh/La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 \geq \text{Rh/Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 > \text{Rh/SiO}_2/\text{ZrO}_2 > \text{Rh/WO}_3/\text{ZrO}_2 > \text{Rh/TiO}_2/\text{ZrO}_2$ . По селективности образования н-гексана существенно лучше других выделяется образец  $\text{Rh/TiO}_2/\text{ZrO}_2$ , следующим за ним, но значительно менее селективным оказывается образец  $\text{Rh/SiO}_2/\text{ZrO}_2$ . Сравнение образцов с точки зрения получаемого выхода н-гексана показывает, что наиболее перспективным в этом отношении является образец  $\text{Rh/SiO}_2/\text{ZrO}_2$ .



**Рисунок 4.28.** 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/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (77 %) при 300 °С, но из-за низкой конверсии циклогексана выход по н-гексану оказывается небольшим. В области более высоких температур соотношение производительностей образцов меняется, и при 350 °С наибольший выход демонстрирует образец Rh/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, что обусловлено ростом конверсии при умеренном падении селективности по н-гексану. Образец Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> оказался наиболее производительным по образованию н-гексана: достигнутый на нем выход н-гексана составил 16%. Следует отметить, что образец



**Рисунок 4.29.** Селективность по продуктам превращения циклогексана на катализаторе Rh/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

### *Выводы по разделу*

1. В рамках подходов к решению проблемы низких цетановых чисел смесей легкого газойля и дизеля путем раскрытия колец циклических углеводородов была синтезирована серия родиевых катализаторов с 1 масс. % родия. При этом варьировали состав носителей: использовали смешанные коммерчески доступные носители фирмы Saint Gobain на основе диоксида циркония.

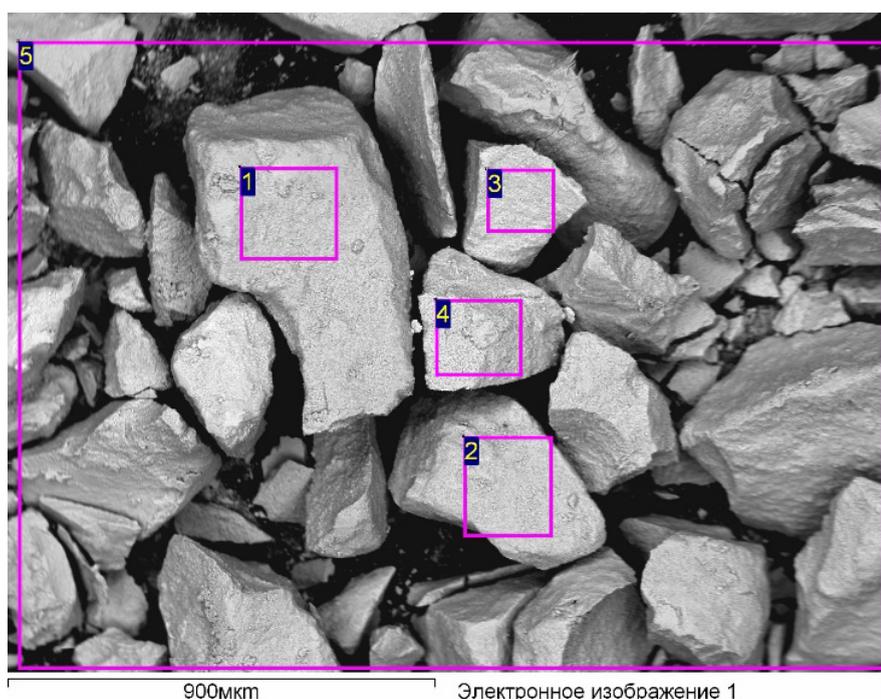
2. Изучены их текстурные характеристики методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, при этом показано, что удельная поверхность

образцов убывает в следующем ряду:  $\text{Rh}/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2 > \text{Rh}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2 > \text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 > \text{Rh}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 > \text{Rh}/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ . При этом даже на образцах с наименьшей удельной поверхностью ее величины остаются достаточно большими: все образцы имеют удельные поверхности в диапазоне  $90\text{--}120 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ . По данным рентгеноспектрального микроанализа поверхности мольное соотношение  $\text{Zr}/X$ , где  $X$  — второй компонент смешанного носителя, для исследованных поверхностей меняется следующим образом (усредненная величина):  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2 (19,7) \approx \text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 (19,5) > \text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 (12,0) > \text{WO}_3/\text{ZrO}_2 (11,0) > \text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 (0,8)$ .

3. По результатам изучения каталитических зависимостей в реакции раскрытия циклогексана в н-гексан катализатор  $\text{Rh}/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  является наиболее селективным по отношению к н-гексану (77 %) при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Образец  $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  оказался наиболее производительным по образованию н-гексана: достигнутый выход н-гексана составил 16%. Образец  $\text{Rh}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  демонстрирует высокую селективность в реакции изомеризации циклогексана в метилциклопентан (25% при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ), что связано с наличием в катализаторе кислотных центров.

#### **4.5. Влияние введения в катализатор оксида вольфрама $\text{WO}_3$ на каталитическую активность Rh-катализаторов**

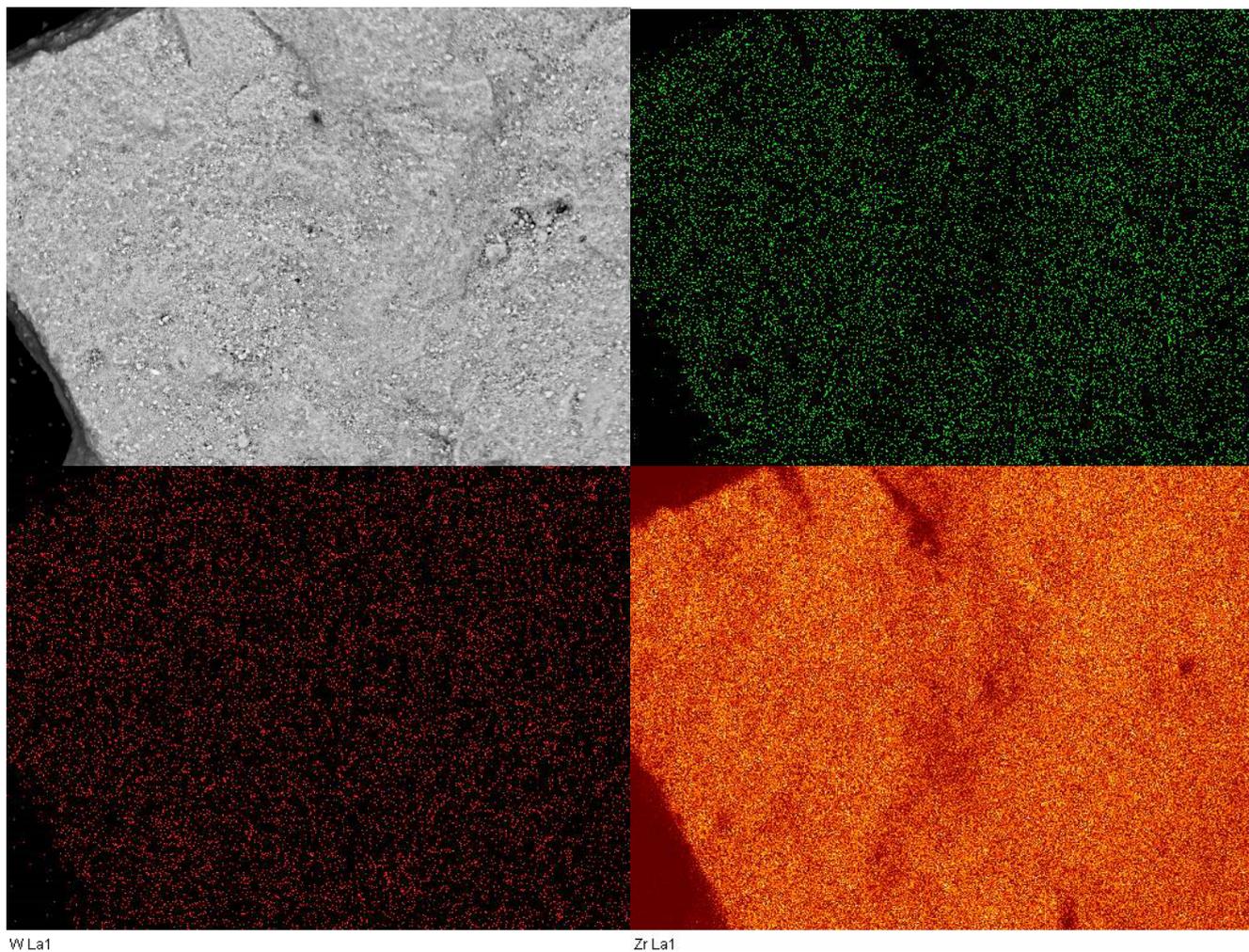
Для оценки влияния добавки вольфрама синтезировали серию из трех образцов, в которых соотношение  $mW/(mW+mZrO_2)$  составляло 0.01, 0.03, 0.05 соответственно. На основе этих носителей пропиткой из избытка раствора приготовили серию катализаторов  $\text{Rh}/x\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ . Все образцы исследовали методом СЭМ-РСМА, результаты приведены на рисунках 4.30–4.35 и в таблице 4.15–4.17.



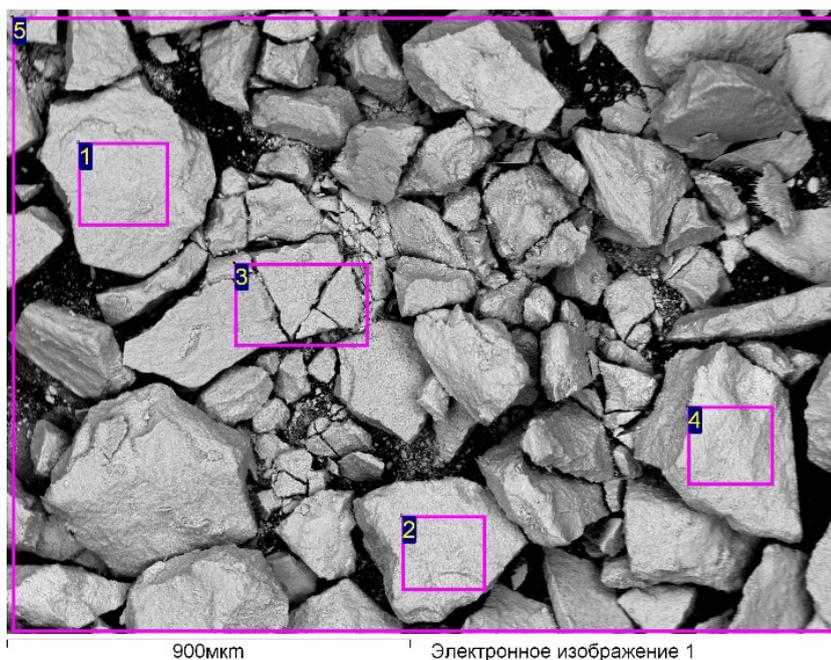
**Рисунок 4.30.** Снимок СЭМ образца Rh/1WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Рамками обозначены области, для которых выполняли элементный анализ.

**Таблица 4.15.** Элементный состав поверхности образца Rh/1WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> по данным РСМА.

Спектр	Rh, масс. %	Zr, масс. %.	W, масс. %	O, масс. %
1	0.6	66.4	1.3	31.7
2	0.0	68.6	1.2	30.2
3	0.8	67.3	2.1	29.8
4	0.7	66.4	0.8	32.1
5	0.3	65.5	2.4	31.8
Среднее	0.5	66.8	1.6	31.1



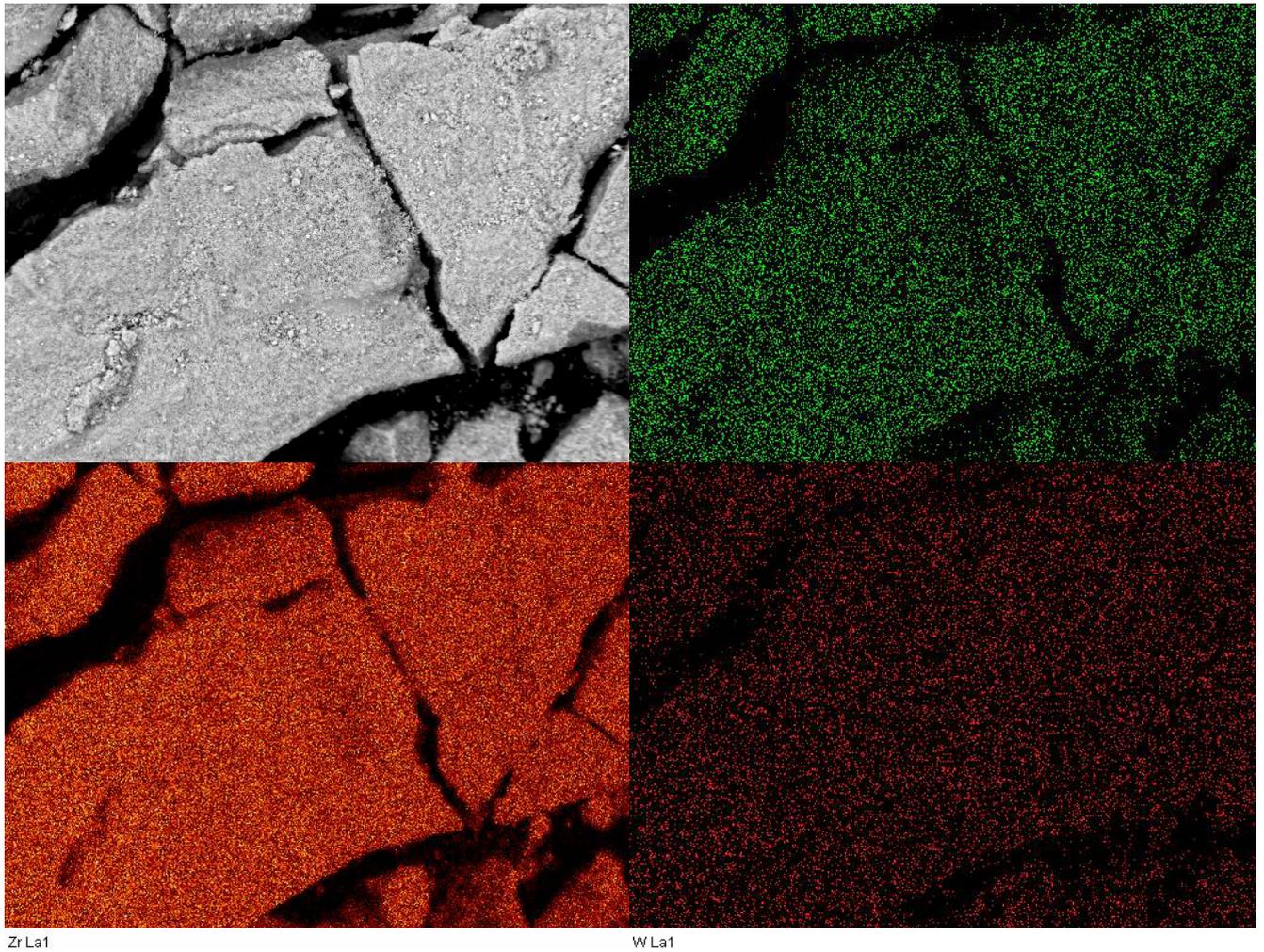
**Рисунок 4.31.** Общий вид поверхности и карты по элементам Rh, Zr и W для образца Rh/1WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.



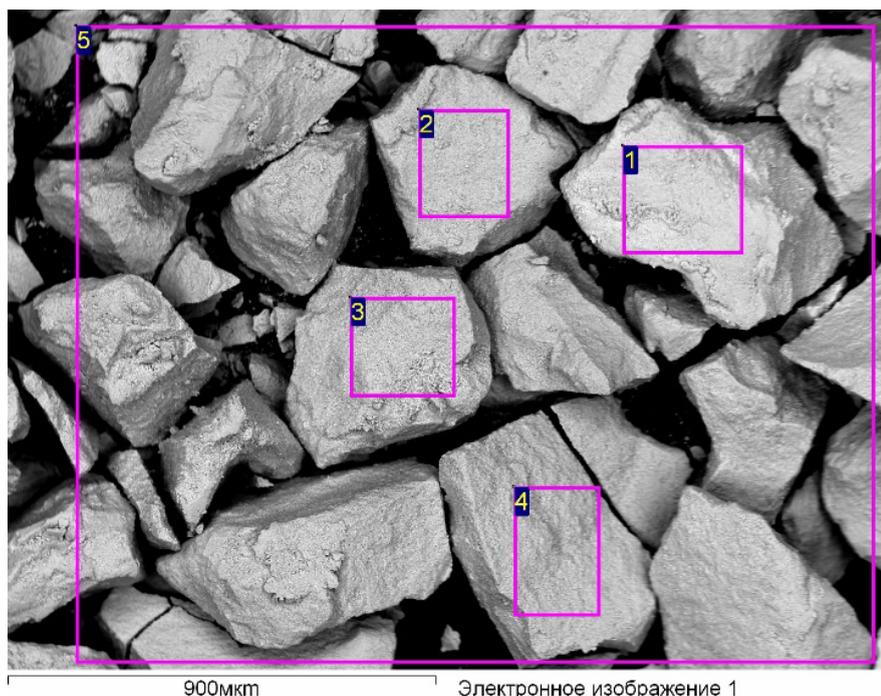
**Рисунок 4.32.** Снимок СЭМ образца Rh/3W/ZrO<sub>2</sub>. Рамками обозначены области, для которых выполняли элементный анализ.

**Таблица 4.16.** Элементный состав поверхности образца Rh/3WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> по данным РСМА.

Спектр	Rh, масс. %	Zr, масс. %.	W масс. %	O масс. %
1	0.2	69.3	2.6	27.9
2	0.6	67.8	2.5	29.1
3	1.1	64.3	3.7	30.9
4	0.6	65.1	2.0	32.3
5	0.6	64.9	3.2	31.3
Среднее	0.6	66.3	2.8	30.3



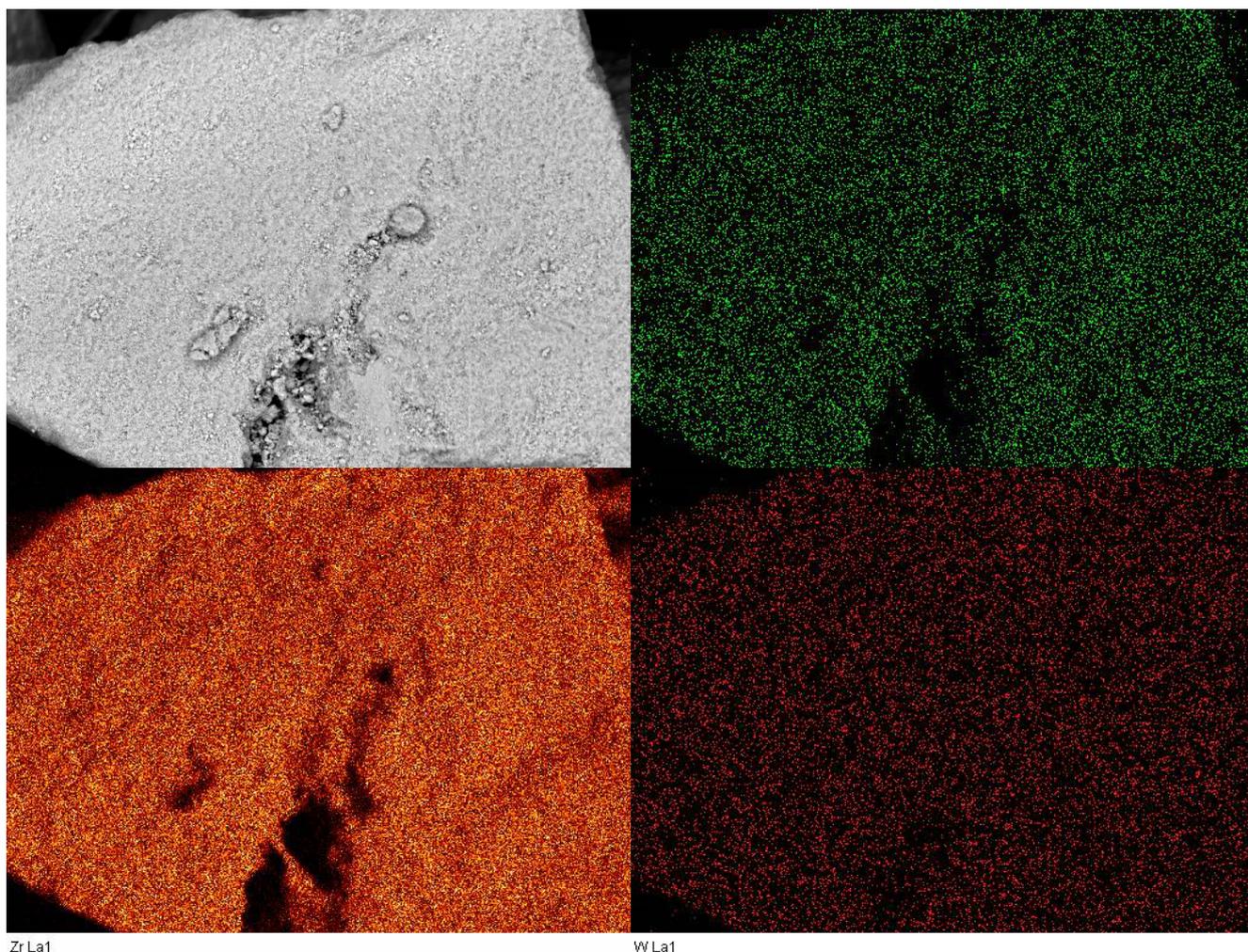
**Рисунок 4.33.** Общий вид поверхности и карты по элементам Rh, Zr и W для образца Rh/3WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.



**Рисунок 4.34.** Снимок СЭМ образца Rh/5WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Рамками обозначены области, для которых выполняли элементный анализ.

**Таблица 4.17.** Элементный состав поверхности образца Rh/5W/ZrO<sub>2</sub> по данным РСМА.

Спектр	Rh, масс. %	Zr, масс. %.	W масс. %	О масс. %
1	0.9	65.6	3.2	30.3
2	0.8	62.8	4.4	32.0
3	0.4	65.3	5.5	28.8
4	0.8	60.8	3.1	35.3
5	0.2	63.1	4.4	32.3
Среднее	0.6	63.5	4.2	31.8



**Рисунок 4.35.** Общий вид поверхности и карты по элементам Rh, Zr и W для образца Rh/5WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

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.

#### *Результаты каталитических измерений*

Приготовленные образцы катализаторов исследовали в реакции раскрытия циклогексана в н-гексан. Результаты приведены таблице 4.18.

**Таблица 4.18.** Результаты каталитических испытаний в реакции раскрытия цикла циклогексана на катализаторах состава Rh/ZrO<sub>2</sub> и Rh/xWO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, где x = 1%, 3%, 5% (вес. содержание W в носителе).

Катализатор	T, °C	Конверсия циклогексана, %	Выход н-гексана, %	Селективность по н-гексану, %
Rh/ZrO <sub>2</sub>	275	27	11	66
<b>Rh/1WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>		5	4	87 *
Rh/3WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>		1	1	70
Rh/5WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>		1	1	76
Rh/ZrO <sub>2</sub>	300	41	20	49
Rh/1WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>		11	8	71
Rh/3WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>		1	1	70
Rh/5WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>		4	3	68
Rh/ZrO <sub>2</sub>	325	54	11	20
Rh/1WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>		29	14	49
Rh/3WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>		5	3	58
Rh/5WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>		11	6	50
Rh/ZrO <sub>2</sub>	350	59	6	10
Rh/1WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>		50	9	17
Rh/3WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>		13	6	43
Rh/5WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>		33	7	22

Образец, не содержащий оксид вольфрама, оказался наиболее активным в данной реакции, однако на всех трех исследованных катализаторах с добавками WO<sub>3</sub> селективность по н-гексану оказывается больше, чем на катализаторе без добавки оксида вольфрама. Это может говорить о том, что при введении добавки WO<sub>3</sub> 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 WO<sub>3</sub> 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/1WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> при температуре 350 °C. Наибольшая селективность по

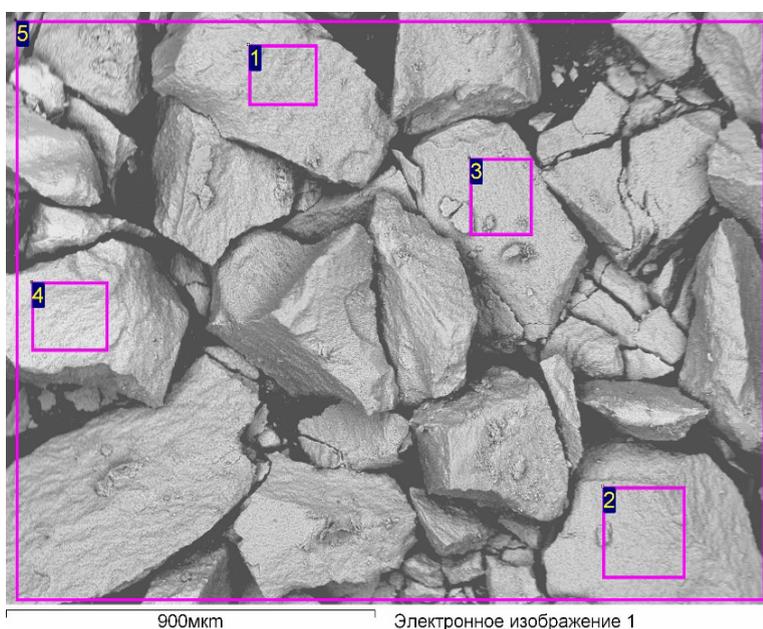
н-гексану (87 %) была достигнута при использовании этого же катализатора при температуре 275 °С.

*Выводы по разделу*

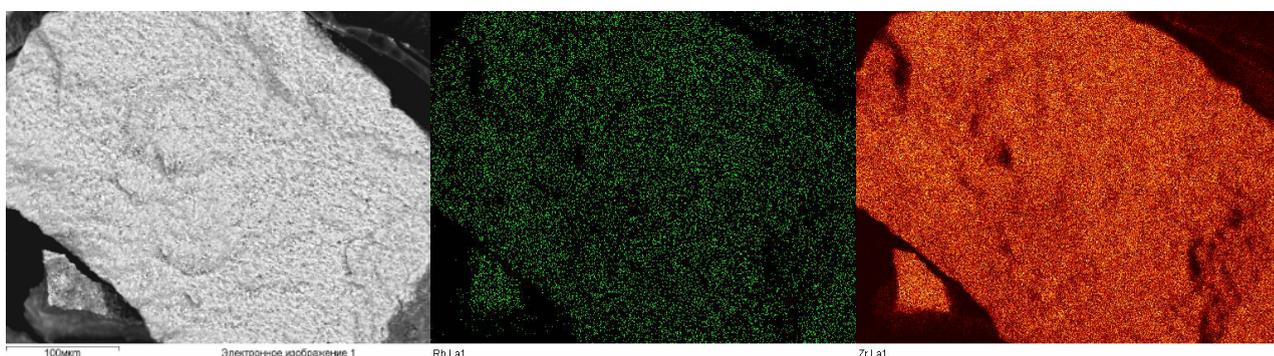
1. Методом пропитки были получены три образца родиевых катализаторов на носителях  $1\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $3\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $5\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  с 1, 3 и 5 % вольфрама соответственно.
2. Полученные катализаторы были изучены методом рентгеноспектрального микроанализа со сканирующей электронной микроскопией. По результатам СЭМ-РСМА были получены сведения о виде поверхности катализаторов, о распределении основных элементов по поверхности катализатора и об их количественном содержании;
3. Синтезированные катализаторы были исследованы в реакции раскрытия цикла циклогексана в н-гексан. Показано, что содержание  $\text{WO}_3$  в носителе оказывает влияние на активность катализатора. Среди вольфрамсодержащих систем оптимальное содержание вольфрама составляет 1 %.
4. Наибольшую конверсию циклогексана среди вольфрамсодержащих образцов показал катализатор  $\text{Rh}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  при температуре 350 °С — 50%. Наибольшая селективность по н-гексану была достигнута при использовании этого же катализатора при температуре 275 °С — 87 %.

#### 4.6. Влияние способа нанесения родия на носитель $ZrO_2$

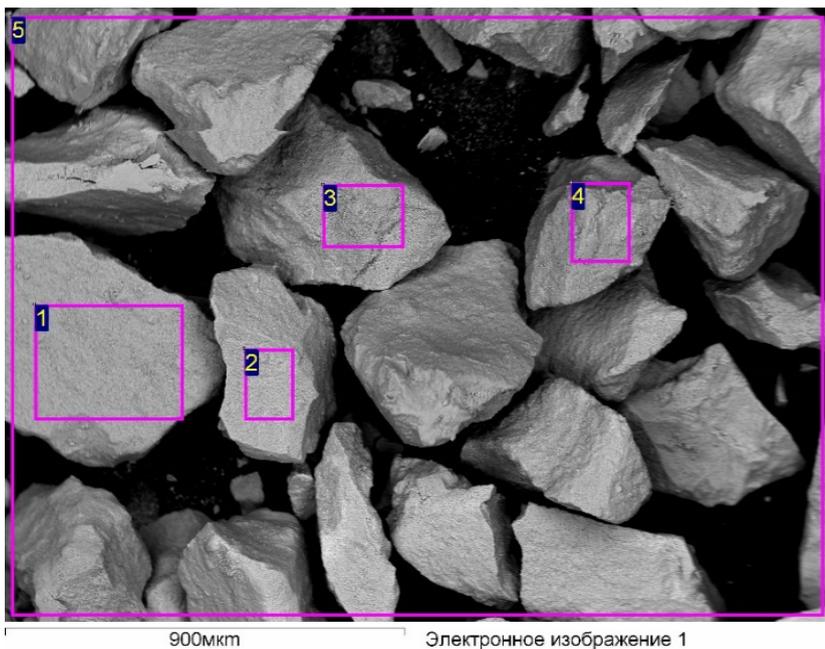
Для установления степени влияния способа нанесения родия на носитель  $ZrO_2$  было приготовлено несколько образцов, в которых одинаковые количества Rh были нанесены такими способами как: осаждение Rh с использованием мочевины, пропиткой  $ZrO_2$  по влагоемкости и из избытка раствора, а также осаждением наночастиц. Было проведено сравнение характеристик получаемых катализаторов методом СЭМ-РСМА с их активностью реакции раскрытия цикла циклогексана. Результаты исследований приведены на рисунках 4.36–4.39.



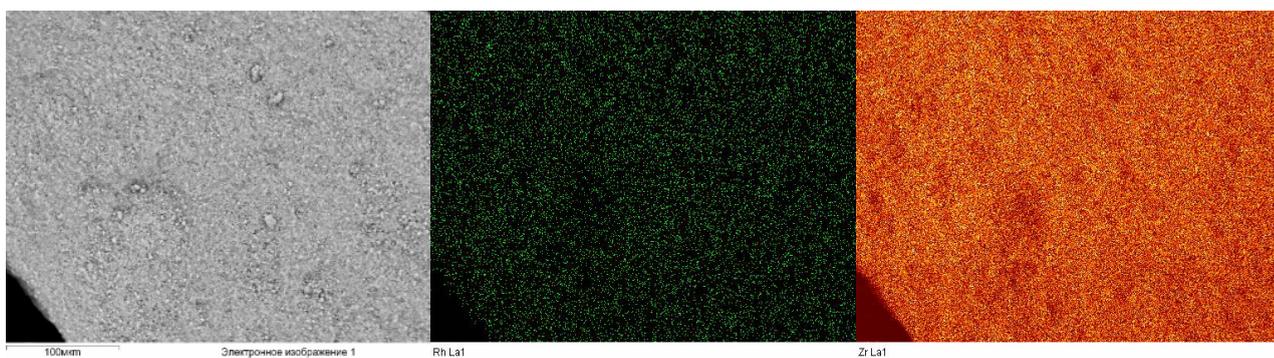
№	O, масс. %	Zr, масс. %	Rh, масс. %
1	33.6	65.5	0.9
2	26.6	72.6	0.8
3	30.3	69.1	0.6
4	35.1	64.1	0.8
5	33.0	66.6	0.4
Ср. Зн.	31.7	67.6	0.7



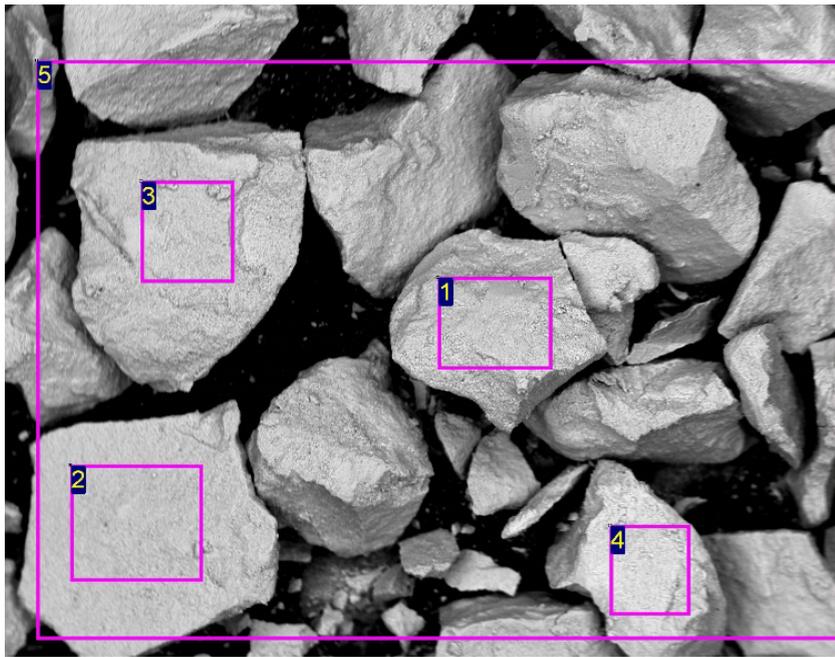
**Рисунок 4.36.** Распределения элементов на поверхности образца, полученного гидролизом мочевины.



№	O, масс. %	Zr, масс. %	Rh, масс. %
1	27.0	72.0	1.0
2	33.8	65.4	0.8
3	28.4	71.6	0.0
4	32.6	67.0	0.3
5	33.4	66.4	0.2
Ср	31.0	68.5	0.4



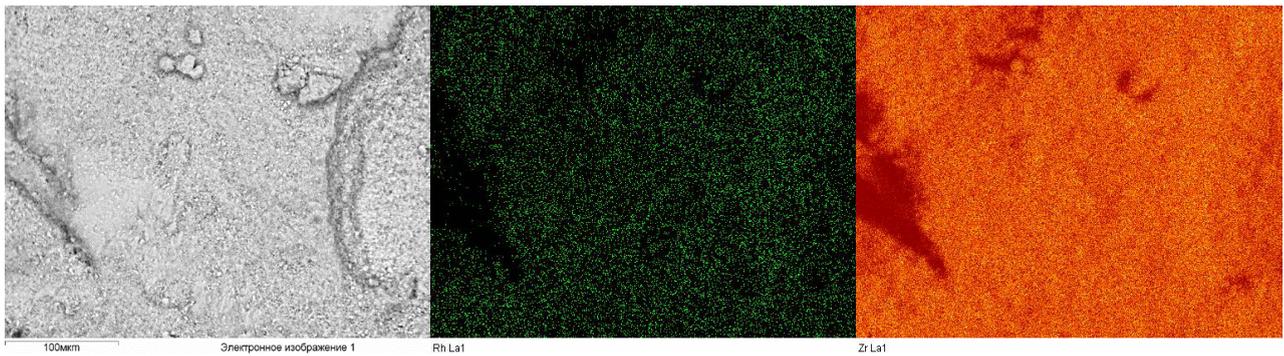
**Рисунок 4.37.** Распределения элементов на поверхности образца, полученного пропиткой по влагоемкости.



900мкм

Электронное изображение 1

№	O, масс. %	Zr, масс. %	Rh, масс. %
1	26.7	73.1	0.3
2	23.2	76.4	0.4
3	27.1	72.2	0.7
4	28.9	70.7	0.4
5	29.9	69.3	0.8
Ср	27.2	72.3	0.5



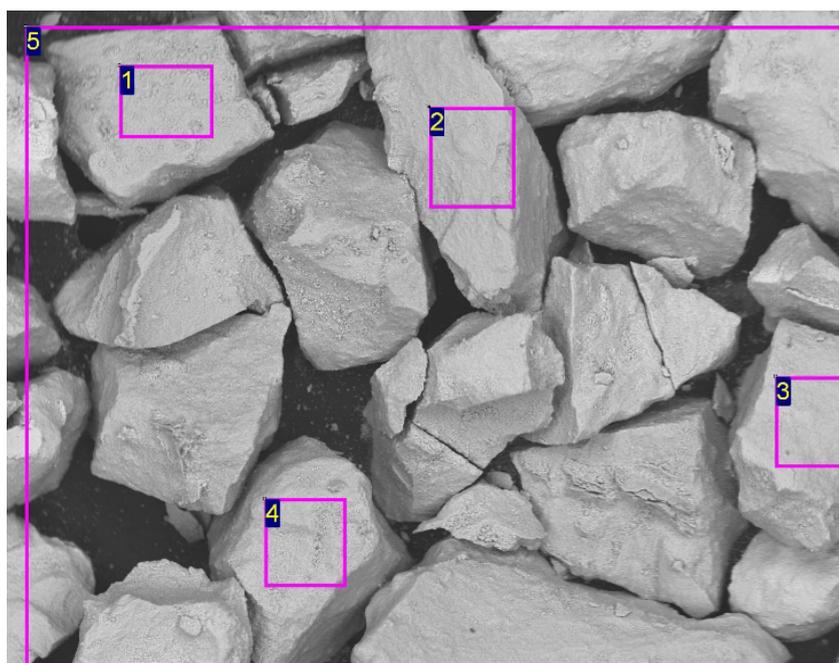
100мкм

Электронное изображение 1

Rh La1

Zr La1

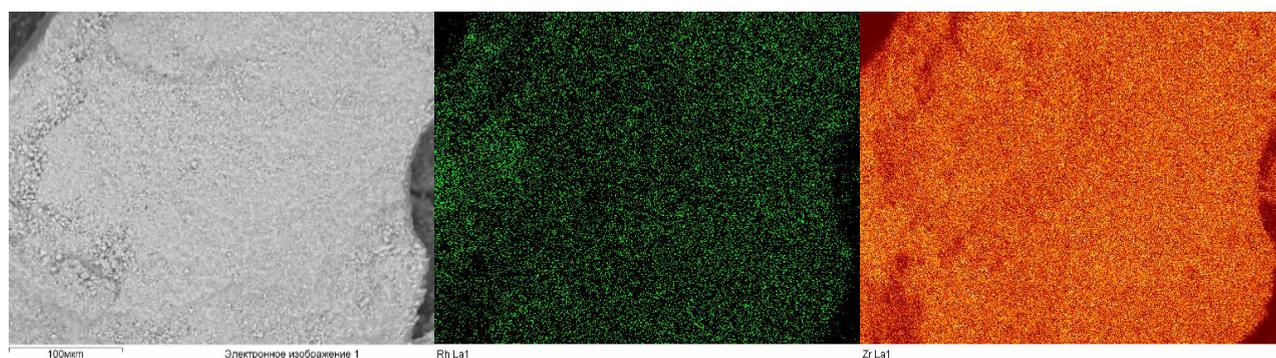
**Рисунок 4.38.** Распределения элементов на поверхности образца, полученного пропиткой из избытка раствора.



№	O, масс. %	Zr, масс. %	Rh, масс. %
1	25.0	64.6	10.4
2	26.6	70.2	3.2
3	34.3	60.7	5.0
4	27.6	69.8	2.6
5	32.2	64.1	3.7
Ср	29.2	65.9	5.0

900мкм

Электронное изображение 1



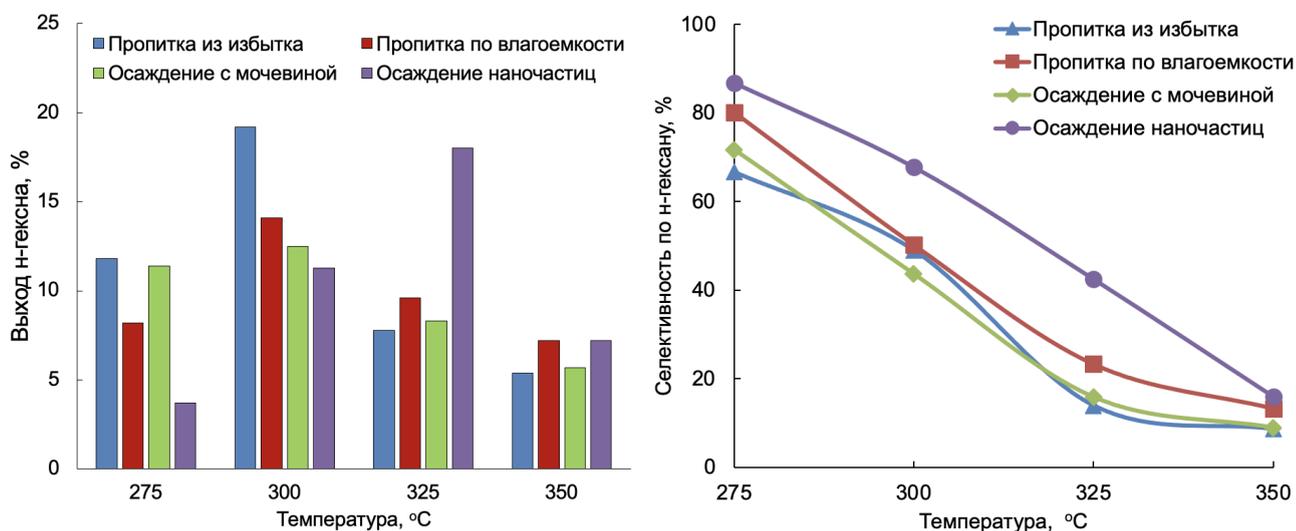
**Рисунок 4.39.** Распределения элементов на поверхности образца, полученного осаждением наночастиц.

Для всех исследованных образцов наблюдается несколько меньшее содержание родия на поверхности, что может быть связано с тем, что часть родия уходит в поры образцов и потому не обнаруживается на поверхности методом СЭМ-РСМА. Картирование по элементам показывает неоднородность распределения родия на поверхности катализатора в случае образца, полученного осаждением наночастиц родия.

### *Результаты каталитических испытаний*

Все приготовленные катализаторы исследовали в реакции превращения циклогексана в н-гексан. Как видно из данных, представленных на рисунке 4.40,

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 раствора, и при температуре 325 °С — для образца, полученного осаждением наночастиц.



**Рисунок 4.40.** Результаты каталитических испытаний в реакции раскрытия цикла циклогексана на катализаторах состава Rh/ZrO<sub>2</sub>, 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.

#### *Выводы к разделу*

1. Синтезирована серия образцов катализаторов на коммерческом носителе ZrO<sub>2</sub> с соотношением  $m_{Rh}/(m_{Rh}+m_{носитель}) = 0.01$  различными методами: пропиткой носителя по влагоемкости и из избытка раствора, осаждением Rh продуктами гидролиза мочевины, методом осаждения наночастиц Rh.
2. Все полученные образцы были исследованы методом СЭМ-РСМА, показана неоднородность распределения родия на поверхности образцов.

Наибольшая неоднородность наблюдалась для образца, полученного по методике осаждения наночастиц Rh.

3. В реакции раскрытия цикла циклогексана на образце, полученном по методике осаждения наночастиц Rh, был достигнут выход н-гексана 18 % при 325 °С, причем наибольшая селективность по н-гексану (87 %) была достигнута на этом же образце при температуре 275 °С.

#### 4.7. Влияние прекурсора родия на раскрытие цикла декалина

Катализаторы, синтезированные с использованием различных Rh-предшественников путем пропитки  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, были охарактеризованы физико-химическими методами.

##### 4.7.1 Химический состав и текстурные свойства катализаторов

Элементный состав катализаторов, полученный методом ЭДС, представлен в таблице 4.19. Данные показывают, что металл равномерно распределен на поверхности носителя для катализаторов, приготовленных из нитрата родия и хлорида родия. Напротив, микрофотографии катализатора, синтезированного из комплекса родия, демонстрируют области неравномерного распределения металла, что согласуется с данными ПЭМ. Микрофотографии этого катализатора иллюстрируют частицы родия со значительными различиями в размерах.

**Таблица 4.19.** Химический состав поверхности катализаторов Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Элемент	Состав, ат. %			Точность, ат. %
	из RhCl <sub>3</sub> свежий / использованный	из Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	из [Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	
O	67.1/68.4	72.0	68.5	2.8
Al	32.3/31.8	27.8	30.9	1.9
Cl	0.4/0.4	—	0.4	0.04
Rh	0.2/0.2	0.2	0.2	0.06

Содержание родия во всех трех катализаторах такое же, как и задано для синтеза, и составляет 1 масс. %. Исследование катализаторов до и после реакции раскрытия цикла методом СЭМ-РСМА показало, что существенных изменений в структуре поверхности или в содержании металла в катализаторе не происходит.

#### *Низкотемпературная адсорбция N<sub>2</sub>*

Данные, полученные из изотерм адсорбции N<sub>2</sub>, представлены в таблице 4.20. Изотермы адсорбции демонстрируют петлю гистерезиса и могут быть отнесены к материалам типа IV с процессом капиллярной конденсации, происходящим в мезопорах. В носителе также имеется небольшое количество макропор. При загрузке металла удельная поверхность носителя практически не изменяется, а мезопористая структура сохраняется.

**Таблица 4.20.** Удельная площадь поверхности, объем пор и диаметр пор для носителя и катализаторов Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Образец	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /Г	V <sub>общ</sub> <sup>a</sup> , см <sup>3</sup> /Г	V <sub>мезо</sub> <sup>b</sup> , см <sup>3</sup> /Г	D, нм
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159	0.474	0.445	3–35
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из RhCl <sub>3</sub>	160	0.470	0.470	4–40
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из [Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	157	0.450	0.450	4–40
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	163	0.381	0.378	4–40

<sup>a</sup> при  $p/p^o = 0.99$

<sup>b</sup> метод-«*t*-plot»

#### *4.7.2 Дисперсия и морфология родиевых частиц*

Дисперсность родия на поверхности оксида алюминия, определенная методом хемосорбции CO, увеличивается в ряду: комплекс < хлорид < нитрат. Наименьшим размером частиц — 1.5 нм характеризуется катализатор, полученный из нитрата родия (табл. 4.21).

**Таблица 4.21.** Дисперсность металла и размер кристаллитов, определенные методом необратимой хемосорбции СО и ПЭМ.

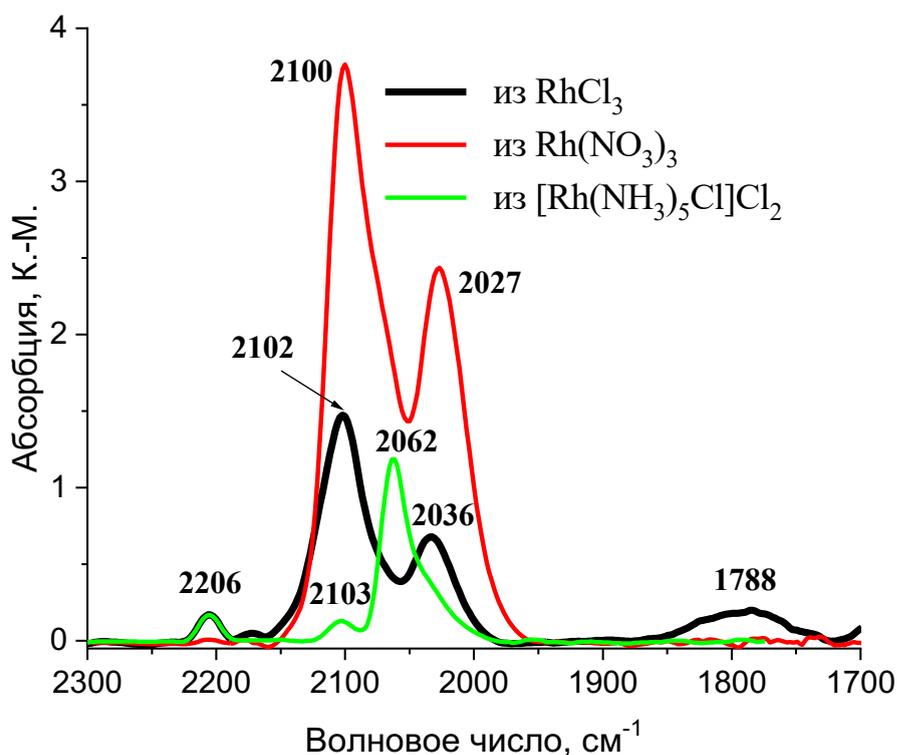
Катализатор	ПЭМ			Хемосорбция СО		
	D, %	d <sub>va</sub> , нм	S <sub>Me</sub> , м <sup>2</sup> /Г	D, %	Размер	S <sub>Me</sub> , м <sup>2</sup> /Г
					кристаллитов (полусферы), нм	
из RhCl <sub>3</sub>	55	2.3 ± 0.3	11.6	50	2.2	2.2
из [Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	22	6.6 ± 0.5	0.4	7.5	17.2	0.3
из Rh(NO <sub>3</sub> )	60	1.7 ± 0.3	1.6	73	1.5	3.2

Данные, полученные методом хемосорбции СО, коррелируют с результатами, полученными методом ПЭМ. Наибольшее расхождение в размерах частиц и, следовательно, в величине дисперсии наблюдается для образца, полученного из комплекса родия. Данное расхождение можно объяснить неравномерностью осаждения металла, обнаруженной для этого образца, и существенной разницей в размерах частиц родия на его поверхности.

#### 4.7.3. Состояние родия в катализаторе

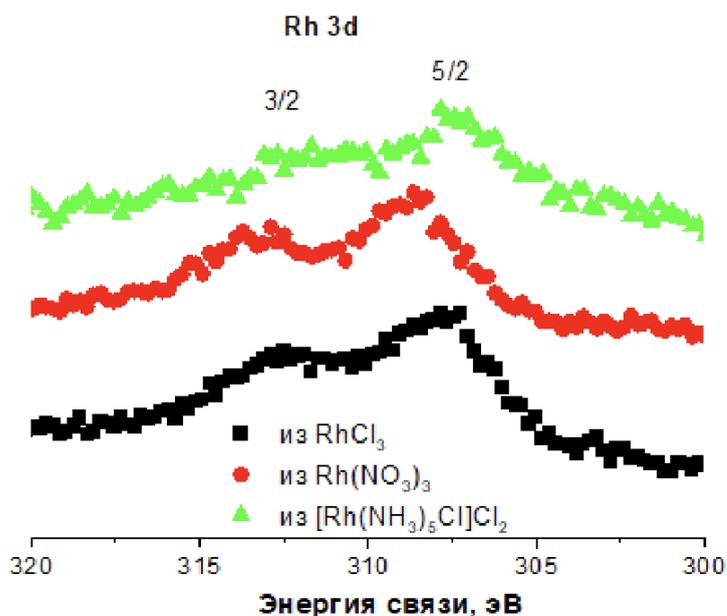
Метод РФЭС и СО ИК-СДО позволяет получить информацию о состоянии металла Rh в катализаторах. Спектры ИК-СДО СО, адсорбированного на катализаторах, содержащих Rh и нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, представлены на рис. 4.41. Адсорбция СО при комнатной температуре и равновесном давлении 10 Торр на 1%Rh, нанесенном на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приводит к появлению в ИК-спектрах полос различной интенсивности. Интенсивность полос в спектре образца, приготовленного с использованием Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, оказалась почти в 10 раз выше интенсивности полос в спектрах двух других образцов, приготовленных с использованием RhCl<sub>3</sub> и [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> в качестве прекурсоров. Малоинтенсивная полоса при 2206 см<sup>-1</sup>, принадлежащая комплексам Al<sup>3+</sup>-СО, наиболее заметна в

спектрах образцов, приготовленных с использованием прекурсоров  $\text{RhCl}_3$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . Из литературы хорошо известно, что комплексы  $\text{CO}$  с катионами  $\text{Rh}^+$  вместе с металлическим  $\text{Rh}$  всегда наблюдаются даже на восстановленных катализаторах, и сообщается об образовании дикарбонильных комплексов  $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$  [81,93]. Так, полосы при  $2100\text{--}2103$  и  $2027\text{--}2036\text{ см}^{-1}$  в спектрах ИК СДО  $\text{CO}$  образцов, полученных как из прекурсоров  $\text{RhCl}_3$ , так и из  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ , отнесены к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям в дикарбонильных комплексах  $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ . Полоса при  $2062\text{ см}^{-1}$  в спектре образца, полученного из  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , принадлежит линейным комплексам  $\text{CO}$  с частицами металлического  $\text{Rh}$ .



**Рисунок 4.41.** Спектры ИК СДО  $\text{CO}$ , адсорбированного на образцах  $\% \text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , приготовленных с использованием различных прекурсоров.

В РФЭС спектрах видны фотоэлектронные линии углерода  $\text{C } 1s$ , кислорода  $\text{O } 1s$  и оже-электронные линии  $\text{O } KVV$ . На рисунке 4.42 показаны спектры РФЭС в области электронов  $\text{Rh } 3d$ .



**Рисунок 4.42.** Спектры РФЭС в области Rh 3d уровня для образцов Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленных с использованием различных прекурсоров.

Из рисунка 4.42 видно, что положение и интенсивность спектров образцов несколько различаются. Положение электронов Rh 3d<sub>5/2</sub> и атомное отношение Rh/Al представлены в табл. 4.22.

**Таблица 4.22.** Результаты РФЭС.

Прекурсор	Энергия связи, эВ		Атомное отношение Rh/Al
	Rh 3d <sub>5/2</sub>	O 1s	
RhCl <sub>3</sub>	308.0	531.0	0.023
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	308.9	530.9	0.026
[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	307.5	531.1	0.007

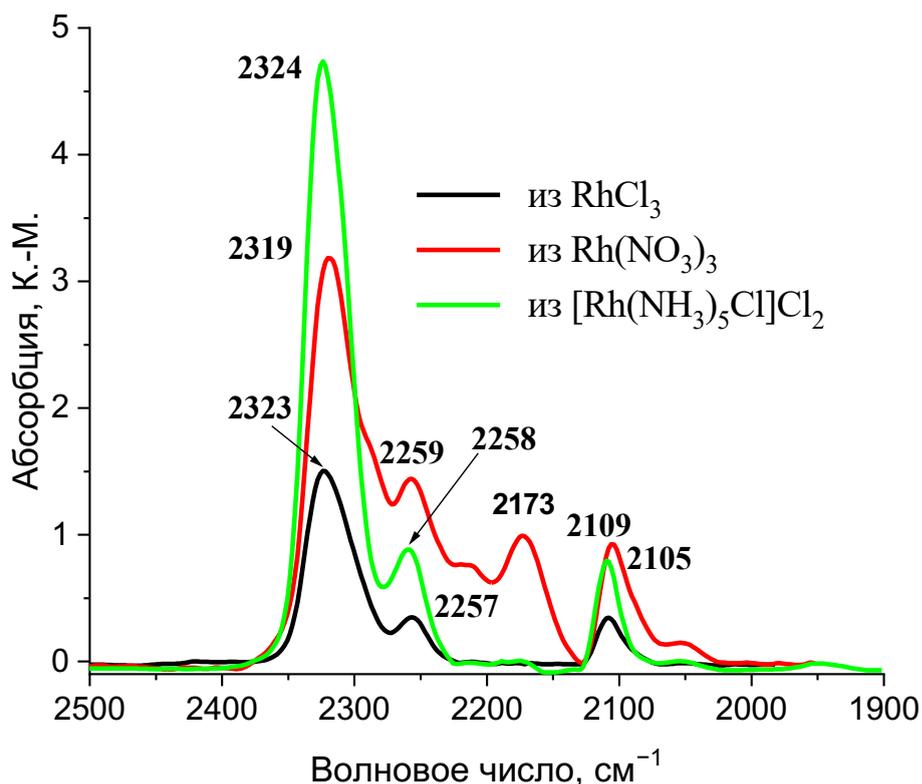
Из данных таблицы 4.21 видно, что родий в поверхностных слоях образцов присутствует в металлическом состоянии. Однако на атомах родия наблюдается небольшой положительный заряд за счет взаимодействия дисперсных частиц металла с носителем. Особенно заметен этот эффект для образца, приготовленного с использованием прекурсора Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Значительное различие в значении соотношения родия и алюминия для образца, полученного из комплекса родия,

можно объяснить размером наночастиц Rh на его поверхности, который значительно превышает глубину проникновения метода РФЭС (2–3 нм). Следует отметить, что соотношение родия и алюминия, определенное методом СЭМ-ЭДС, глубина проникновения которого составляет 1–3 мкм для всех трех образцов, близко к значению, установленному при приготовлении (0,005).

#### 4.7.4. Кислотные свойства катализаторов

CD<sub>3</sub>CN используется для изучения кислотности образцов методом ИК-спектроскопии, поскольку он координируется как с Льюисовскими кислотными центрами, так и с Бренстедовскими кислотными центрами через атом N. Молекула зонда ацетонитрила-*d*<sub>3</sub> для характеристики кислотных центров была адсорбирована при комнатной температуре и давлении насыщенного пара 96 Торр. На рисунке 4.43 показано сравнение спектров DRIFT-CD<sub>3</sub>CN трех образцов, нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Спектры DRIFT CD<sub>3</sub>CN, адсорбированного на всех образцах Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, демонстрируют наличие Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), а именно, координационно ненасыщенных ионов Al<sup>3+</sup> (полоса валентных колебаний C≡N при 2319–2324 см<sup>-1</sup>). Эти ЛКЦ обладают сравнительно сильной кислотностью. Синий сдвиг полосы CN в результате адсорбции CD<sub>3</sub>CN относительно частоты в газовой фазе (2253 см<sup>-1</sup>) [93] составляет 66 см<sup>-1</sup> для образца, приготовленного из Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 70–71 см<sup>-1</sup> для образцов, полученных из RhCl<sub>3</sub> и [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>. Кроме того, имеется полоса при 2257–2259 см<sup>-1</sup>, которая соответствует валентному колебанию C≡N в физически адсорбированных молекулах CD<sub>3</sub>CN или слабо координированных БКЦ (синий сдвиг составляет 6 см<sup>-1</sup>).



**Рисунок 4.43.** ИК-СДО спектры адсорбированного  $\text{CD}_3\text{CN}$  для 1%Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В отличие от образцов, приготовленных из  $\text{RhCl}_3$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , в спектрах  $\text{CD}_3\text{CN}$ , адсорбированного на образце, приготовленном из  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ , появляются новые полосы при 2216 и 2173  $\text{cm}^{-1}$ . Эти полосы возникают в результате химического превращения ацетонитрила в карбанион  $\text{CD}_2\text{CN}^-$ , который является таутомером  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Кроме того, в спектрах адсорбированного дейтероацетонитрила присутствует полоса при 2105–2109  $\text{cm}^{-1}$ , которая характеризует изгибные колебания C–D в группе  $\text{CD}_3$ . Таким образом, можно сделать вывод, что все образцы, приготовленные из разных предшественников, проявляют сильную Льюисовскую кислотность и слабую Бренstedовскую кислотность. Этот вывод подтверждается небольшими сдвигами полос валентных колебаний O–H, вызванными адсорбцией  $\text{CD}_3\text{CN}$  на образцах  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наблюдаемые сдвиги составляют 171, 148 и 120  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах катализаторов, приготовленных из комплекса, нитрата и хлорида.

#### 4.7.5. *Каталитические свойства полученных образцов*

Анализ методом ГХ-МС показывает, что все исследованные катализаторы характеризуются идентичным набором продуктов реакции. Общее количество продуктов составляет около 70. Это значительно меньше, чем обычно наблюдается на бифункциональных катализаторах, особенно если они содержат иридий в качестве активного металла [19, 23]. Продукты реакции можно разделить по агрегатному состоянию на газообразные (продукты крекинга C1-C4), жидкие и твердые (нафталин). В состав жидкой фазы входят:

- 1) Изомерные алкилциклогексаны (АЦГ) C10, образующиеся в результате раскрытия одного декалинового кольца;
- 2) Изомерные АЦГ C6-C9, образующиеся в результате дальнейшего разрыва связей C-C алкильных заместителей первой группы жидких продуктов;
- 3) Линейные углеводороды C9,
- 4) Циклические продукты изомеризации, образующиеся в результате сжатия циклогексанового кольца;
- 5) Продукты дегидрирования (тетралин, алкилбензолы, нафталин).

Среди жидких продуктов преобладают изомерные алкилциклогексаны C10. В этой группе продуктов идентифицированы цис- и транс-изомеры 1-метил-2-пропилциклогексана, 1,2-диэтилциклогексана, 1-метил-2-изопропилциклогексанов, а также бутилциклогексана. В более легкой фракции жидких продуктов обнаружены изомерные АЦГ C6-C9, незначительное количество углеводородов C9, включая 3- и 4-этилгептаны. Необычно, что даже при высоких конверсиях декалина в жидких продуктах отсутствуют ациклические углеводороды состава C10, так называемые деканы с открытой цепью, поскольку принято считать, что моноциклические молекулы нафтеннов менее стабильны, чем бициклические. Однако в реакционных растворах были идентифицированы небольшие количества пропил- и 1-метил-2-этил-циклогексанов, а также 3- и 4-этилгептаны, относящиеся к нонанам с открытой цепью, образование которых, очевидно, обусловлено раскрытием второго шестичленного кольца алкилциклогексана состава C9. Как было показано ранее,

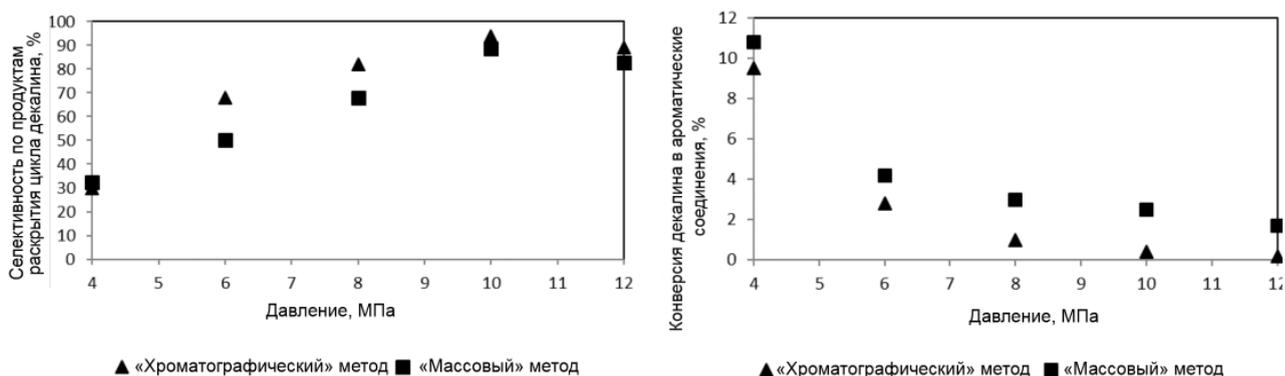
информация, связанная с использованием монометаллических Rh-содержащих катализаторов в реакции раскрытия цикла, весьма ограничена. Немногочисленные исследования [51, 79], посвященные родиевым катализаторам, не содержат детального анализа продуктов реакции, поэтому невозможно понять, какие углеводороды (линейные или циклические) входят в группу продуктов раскрытия кольца. Наличие в жидких продуктах циклогексанов с массой менее C<sub>9</sub>, а также наличие газообразных углеводородов, в основном метана, позволяет предположить, что в этих условиях в основном происходит дальнейший разрыв связей C-C алкильных радикалов, а не эндоциклических связей C-C второго циклогексанового кольца. Возможным объяснением является недостаточная способность частиц Rh к гидрогенолизу по сравнению, например, с иридием.

Количество газообразных продуктов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> на катализаторах не превышает 13%. В их составе преобладает метан, который, вероятно, образуется в результате разрыва концевых C-C связей изомерных АЦГ C<sub>10</sub> и АЦГ C<sub>6</sub>-9. Исключением является катализатор, полученный из нитрата родия, для которого наблюдается резкое увеличение содержания легких углеводородов в жидкой фазе и образование газообразных продуктов реакции, наблюдаемое при низкой подаче декалина. На этих катализаторах идентифицированы продукты циклической изомеризации, в частности, метилтетрагидроиндан и различные изомерные алкилбициклооктаны, однако их общее количество не превышает 3%.

Состав изомерных алкилциклогексанов позволяет предположить, что раскрытие декалинового кольца на катализаторе 1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекает в основном по механизму прямого гидрогенолиза на металле. Координация субстрата на металлических центрах по дикарбеновому механизму приводит к образованию диэтилциклогексанов и метилпропилциклогексанов. Результатом координации по металлоциклобутановому механизму является образование бутилциклогексана. Наличие изомерного метилизопропилциклогексана в жидких продуктах реакции свидетельствует о небольшом вкладе бифункционального механизма, первой стадией которого является изомеризация циклогексанового фрагмента в метилциклопентан на Бренстедовских кислотных центрах носителя [2, 12, 27].

Количество тетралина и нафталина достигает 11%. Хорошо изучена способность Rh катализировать реакции дегидрирования различных классов соединений. Д'Ипполито и соавторы [51, 79] опубликовали серию работ, посвященных детальному исследованию биметаллических катализаторов Pd-Rh в раскрытии декалина. В качестве катализаторов сравнения использовали соответствующие монометаллические катализаторы. Показано, что на носителях, либо вообще не содержащих БКЦ, либо имеющих небольшое их количество ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , SIRAL-5), вклад реакции дегидрирования (селективность образования ароматических углеводородов) может достигать 80% при 30%-ной конверсии исходного декалина. Следует отметить, что авторы проводили реакцию в автоклаве, поэтому корректно сравнить данные, полученные этими авторами, с результатами, представленными в настоящей статье, не представляется возможным. Однако, достаточно существенный вклад обнаруженной нами реакции дегидрирования, протекающей исключительно на металлических центрах катализатора, также подтверждает высказанное предположение о прямом механизме гидрогенолиза.

Как уже отмечалось выше, нами установлено, что в условиях реакции декалин способен накапливаться в реакторе и нагретых коммуникациях, поэтому в составе жидких продуктов реакции обнаруживается лишь часть декалина. Это приводит к завышению селективности образования целевых продуктов и затрудняет сведение материального баланса. На рисунке 4.44 представлена зависимость селективности по алкилциклогексанам C10 и конверсии декалина в ароматические соединения от общего давления, полученная для родиевого катализатора (предшественника  $\text{RhCl}_3$ ).

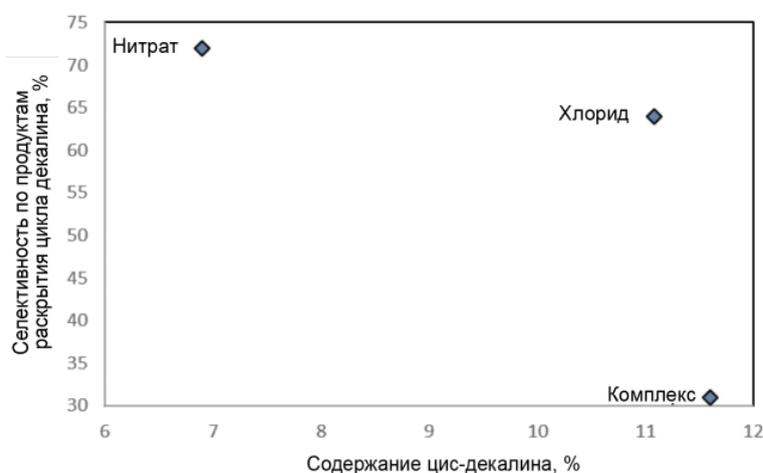


**Рисунок 4.44.** Зависимость селективности по продуктам C10 и конверсии декалина в ароматические соединения от давления. Условия реакции: 370 °С, WHSV = 1.3 h<sup>-1</sup>. Катализатор 1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; прекурсор RhCl<sub>3</sub>; “хроматографический” метод — расчет только по нафталину на хроматограммах; “массовый” метод — расчет по всему образованному нафталину.

Максимальное отклонение селективности составляет около 10%, при этом хроматографический метод приводит к завышению селективности. Для общего количества ароматических углеводородов разница между значениями, полученными двумя методами, может составлять 6–8 раз, особенно в области высоких давлений. Метод анализа нафталина, образующегося в реакции, использованный в данной работе, позволил повысить точность и надежность полученных результатов.

Соотношение транс/цис-изомеров исходного декалина составляет 1.63. Известно, что цис-изомер более реакционноспособен, чем транс-изомер, а также считается, что именно цис-изомер декалина является предшественником продуктов раскрытия цикла, тогда как транс-изомер дает продукты гидрокрекинга [78]. Некоторые авторы оценивают активность катализаторов по соотношению транс/цис-изомеров исходного декалина через определенное время реакции [51, 79]. Чем выше отношение, тем меньше количество цис-изомера в реакционной смеси и тем активнее катализатор. Полученные нами результаты согласуются с литературными данными. На рисунке 4.45 представлена зависимость селективности продуктов раскрытия цикла от содержания цис-изомера декалина в

смеси, полученная в одинаковых рабочих условиях для трех катализаторов, приготовленных из разных Rh-содержащих предшественников.

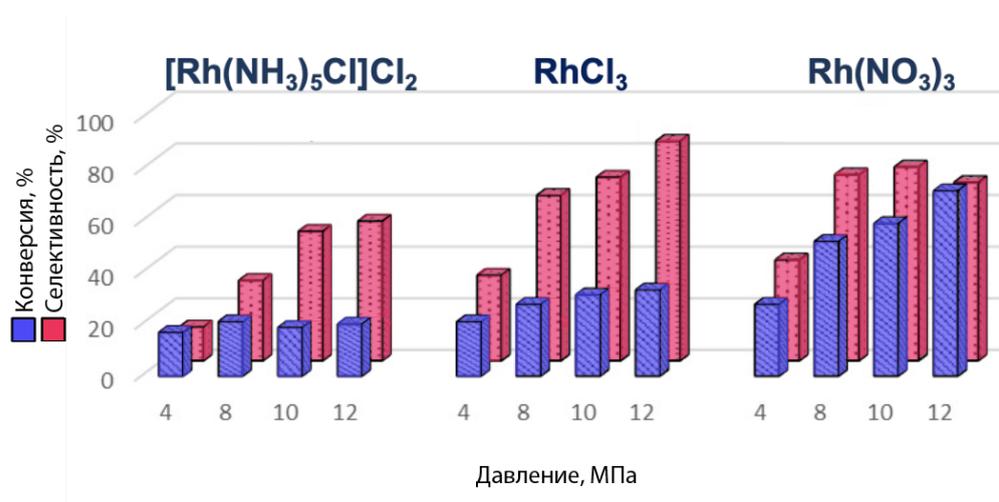


**Рисунок 4.45.** Зависимость селективности по продуктам раскрытия цикла от содержания цис-декалина в смеси. Условия реакции: 80 бар, 370 °С;  $WHSV = 1.3 \text{ h}^{-1}$ .

Следует отметить, что рассчитанные нами соотношения транс/цис-изомеров декалина для исследованных условий работы катализаторов существенно не изменяются (в пределах 6–7), что подтверждает монофункциональность катализаторов [79], а также согласуется с литературными данными. Так, для катализатора  $Rh/Al_2O_3$  [53] соотношение изомеров декалина через 6 часов работы катализатора составило 7.6.

Основными параметрами, влияющими на работу катализаторов реакции раскрытия цикла, являются температура, общее давление и время контакта (скорость подачи декалина в реактор). Установлено, что при 350 °С конверсия декалина составляет менее 20%. В условиях эксперимента оптимальная температура работы катализаторов составляет 370 °С. Следует отметить, что в данной работе использовалось достаточно высокое общее давление водорода (до 12 МПа). Большинство исследований раскрытия цикла нафтенов и ароматических углеводородов проводились при более низких давлениях водорода (обычно 2–4 МПа). Обычно считается, что общее давление не оказывает существенного влияния на работу катализаторов раскрытия цикла, поэтому большинство исследований, как

в автоклаве, так и в проточных каталитических реакторах, проводится при фиксированном значении общего давления. На рисунке 4.46 представлены зависимости конверсии декалина и селективности по C10 от общего давления водорода. Для катализатора, приготовленного из комплекса и хлорида, изменение давления существенно не изменило конверсию декалина. Для катализаторов, приготовленных на основе нитрата родия, при увеличении давления в 3 раза с 4 до 12 МПа конверсия увеличивается с 28 до 72%.

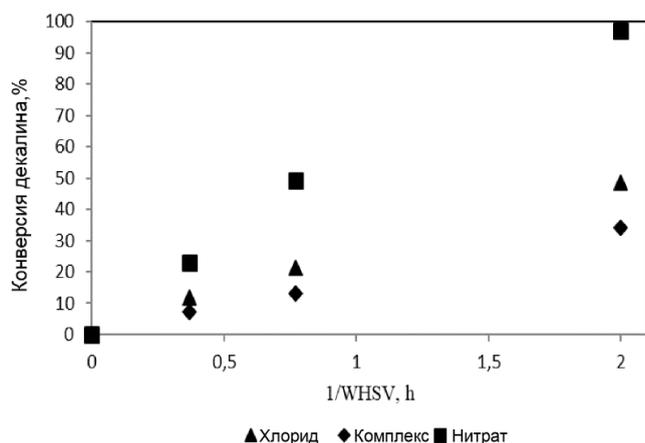


**Рисунок 4.46.** Зависимость конверсии декалина и селективности по продуктам раскрытия цикла от давления. Условия реакции: 370°C; H<sub>2</sub>/C<sub>10</sub> = 19–60.5; WHSV = 1.3 h<sup>-1</sup>.

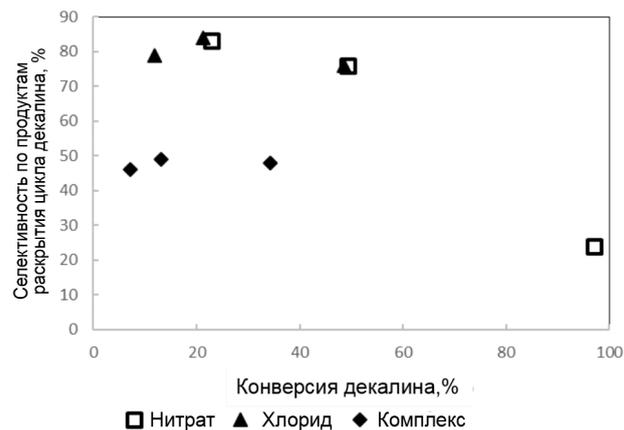
Исследования по структурной чувствительности для родийсодержащих катализаторов раскрытия цикла не проводились, однако для катализатора Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при изучении механизма реакции раскрытия метилциклогексана было показано, что скорость разрыва эндоциклической связи С-С в меньшей степени зависит от парциального давления водорода для крупных частиц иридия, чем для более мелких [23, 25]. Поскольку катализатор, полученный из нитрата родия, имеет наибольшую дисперсность металлических частиц (73%), это может объяснить наблюдаемую для него выраженную зависимость скорости конверсии декалина от общего давления. Для всех катализаторов трехкратное увеличение давления водорода (с 4 до 12 МПа) приводит к значительному повышению селективности. Селективность увеличивается от 13% (4 МПа) до 60% (12 МПа) для катализатора,

приготовленного из комплекса. Для катализаторов, полученных из хлорида, селективность увеличивается от 30 до 90%. Для катализатора, приготовленного из нитрата родия, рост селективности с ростом давления водорода не столь существенен – от 45 до 75%. Уменьшение вклада реакции дегидрирования приводит к росту селективности. Количество ароматических углеводородов уменьшается от 10–11% при 4 МПа до 1% при 12 МПа. При этом увеличивается количество целевых продуктов C10 в реакционных смесях. Наиболее сильно селективность увеличивается с ростом общего давления водорода от 4 до 8 МПа, дальнейшее его увеличение оказывает менее выраженное влияние на селективность. Для катализатора, приготовленного из нитрата, зависимость проходит через максимум при 10 МПа.

Объемная скорость подачи декалина (WHSV) также влияет на конверсию катализаторов раскрытия цикла декалина. Увеличение WHSV декалина приводит к снижению конверсии декалина для всех исследованных катализаторов. Для катализатора, приготовленного из родий-содержащего комплекса и хлорида, увеличение WHSV не приводит к существенному изменению селективности. Для образца, приготовленного из нитрата родия, ситуация была прямо противоположной: рост объемной скорости приводил к резкому росту селективности, с 10% при  $0,5 \text{ ч}^{-1}$  до 87% при  $2,7 \text{ ч}^{-1}$ , тогда как конверсия декалина падает с 83 до 22%. Как уже отмечалось, на катализаторе на основе нитрата уменьшение времени контакта приводит к резкому увеличению количества газообразных продуктов глубокого крекинга. Подобный эффект «сброса в крекинг» при малых временах контакта ранее наблюдался только для катализатора, содержащего Ru [38].



(a)

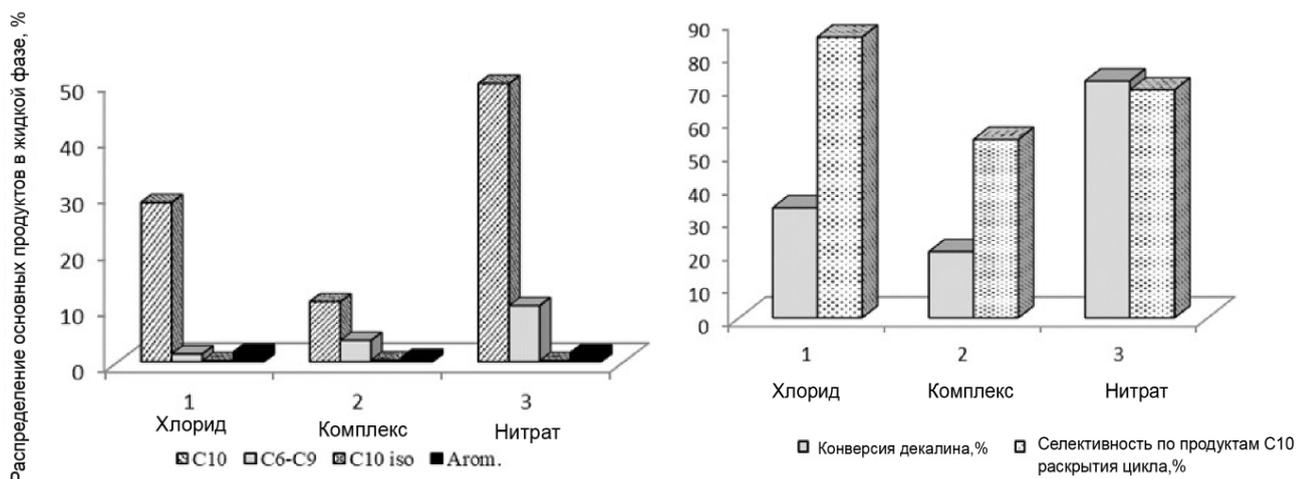


(b)

**Рисунок 4.47.** Зависимость конверсии декалина от времени контакта (а) и зависимость селективности по продуктам раскрытия цикла (б). Условия реакции: 80 бар, 370 °С; М = 40.

На рисунке 4.47 представлены зависимости конверсии декалина от условного времени контакта ( $1/WHSV$ ) и селективности по раскрытию цикла от конверсии декалина для всех испытанных катализаторов. Как видно, реакция имеет псевдонулевой порядок по декалину для всех катализаторов. На катализаторе, полученном из хлорида родия, достигается практически такое же соотношение конверсии и селективности, как и на катализаторе, полученном из нитрата, но при большем времени контакта.

Обсуждая данные о влиянии природы прекурсоров на активность и селективность Rh-содержащих катализаторов на  $Al_2O_3$ , следует отметить следующее: из трех исследуемых катализаторов, испытанных в одинаковых условиях (рис. 4.48), оптимальный характер активности и селективности наблюдался на катализаторе, приготовленном из нитрата родия. Этот катализатор демонстрирует селективность 70 % по частичному раскрытию цикла при общей конверсии декалина 72 %.



**Рисунок 4.48.** Сравнение катализаторов в одинаковых условиях: (а) распределение основных продуктов в жидкой фазе, (б) конверсия декалина и селективность по продуктам раскрытия цикла. Условия реакции: 120 бар, 370 °С, М = 60.5. Прекурсор — (1) хлорид, (2) комплекс, (3) нитрат родия.

*Выводы по разделу:*

1. Гетерогенные катализаторы 1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были приготовлены из различных Rh-предшественников (хлоридного, комплексного и нитратного) методом пропитки оксида алюминия.
2. 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%. Все исследованные катализаторы проявляют сильную Льюисовскую кислотность и слабую Бренstedовскую кислотность.
3. Показано, 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 позволяет предположить, что раскрытие цикла декалина на всех исследованных катализаторах протекает преимущественно путем прямого гидрогенолиза на металле.

4. Катализатор, приготовленный на основе нитрата родия, проявляет 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 Rh, образующихся на поверхности оксида алюминия, для катализатора, приготовленного на основе нитрата родия.

## 5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые исследовано влияния добавок оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  к оксиду  $\text{ZrO}_2$ , выступающего в качестве базового носителя в родийсодержащих катализаторах. Показано, что в реакции раскрытия цикла циклогексана, протекающей при  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , наиболее селективным катализатором по н-гексану (селективность  $\approx 77\%$ ) является образец  $\text{Rh/TiO}_2/\text{ZrO}_2$ , тогда как катализатор  $\text{Rh/La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  проявляет наибольшую производительность в реакции раскрытия шестичленного цикла: наибольший выход н-гексана составляет  $17\%$ .
2. Установлено, что введение  $\text{WO}_3$  в носитель  $\text{ZrO}_2$  позволяет повысить селективность образования н-гексана. Среди изученных каталитических систем  $\text{Rh}/x\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  оптимальное содержание  $\text{WO}_3$  составляет  $1\text{ масс. \% W}$ .
3. Показано, что добавка  $\text{CaO}$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выступающему в качестве носителя катализатора, заметно увеличивает конверсию нафта, а в ряде случаев повышает и селективность образования н-гексана. Оптимальным количеством вносимого в катализатор  $\text{CaO}$  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  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$ : так, при температуре  $275^\circ\text{C}$  на нем достигнута селективность по н-гексану  $73\%$  при конверсии циклогексана  $15\%$ . В то же время при проведении реакции при температуре выше  $275^\circ\text{C}$  наиболее селективным является образец  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$ .
5. Согласно полученным данным, среди исследованных в работе катализаторов для реакции раскрытия циклогексанового цикла, приготовленных с использованием коммерческих носителей на основе оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оптимальным катализатором является образец

состава Rh/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в котором имеются Бренстедовские кислотные центры средней силы. Полученная при этом селективность по н-гексану составила ~74 % при конверсии циклогексана 25 %.

6. Проведенные исследования показывают, что среди использованных в работе методов нанесения металлического Rh на оксидный носитель ZrO<sub>2</sub> 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 Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, который позволяет получать селективность по частичному раскрытию C<sub>6</sub>-циклов декалина на уровне 70% при общей конверсии исходного циклоалкана 72 %.

## Список литературы

1. Kartavova K.E. et al. Rhodium-Based Catalysts: An Impact of the Support Nature on the Catalytic Cyclohexane Ring Opening // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, № 5. P. 936.
2. Moraes R. et al. Ring opening of decalin and methylcyclohexane over alumina-based monofunctional  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts // *J. Catal. Elsevier Inc.*, 2012. Vol. 286. P. 62–77.
3. Guan C., Zhai J., Han D. Cetane number prediction for hydrocarbons from molecular structural descriptors based on active subspace methodology // *Fuel. Elsevier*, 2019. Vol. 249, № January. P. 1–7.
4. Wei Y.J. et al. Effects of Diesel Hydrocarbon Components on Cetane Number and Engine Combustion and Emission Characteristics // *Appl. Sci.* 2022. Vol. 12, № 7.
5. McVicker G.B. et al. Selective ring opening of naphthenic molecules // *J. Catal.* 2002. Vol. 210, № 1. P. 137–148.
6. Masloboishchikova O. V. et al. Cyclohexane transformations over metal oxide catalysts 1. Effect of the nature of metal and support on the catalytic activity in cyclohexane ring opening // *Russ. Chem. Bull.* 2002. Vol. 51, № 2. P. 237–241.
7. Vasina T. V. et al. Cyclohexane transformations over metal oxide catalysts 2. Selective cyclohexane ring opening to form n-hexane over mono- and bimetallic rhodium catalysts // *Russ. Chem. Bull.* 2002. Vol. 51, № 2. P. 242–245.
8. Kustov L.M. et al. Dual-function catalysts for ring opening of cyclic compounds // *Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Masson SAS*, 2001. Vol. 138. 307–314 p.
9. Calemma V. et al. Selective ring opening of naphthenes: From mechanistic studies with a model feed to the upgrading of a hydrotreated light cycle oil // *Fuel. Elsevier Ltd*, 2013. Vol. 111. P. 763–770.
10. Liu Y.J. et al. Progress of selective ring-opening reaction of decalin // *Ranliao*

- Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2022. Vol. 50, № 5. P. 576–582.
11. Santana R.C. et al. Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels // *Fuel*. 2006. Vol. 85, № 5–6. P. 643–656.
  12. Jampaiah D. et al. Catalytic selective ring opening of polyaromatics for cleaner transportation fuels // *Energy Environ. Sci.* 2022. P. 1760–1804.
  13. Chandra Mouli K., Dalai A.K. Ring opening and kinetics study of hydrotreated LGO on Ni-Mo carbide supported on HY and H-Beta catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2009. Vol. 364, № 1–2. P. 80–86.
  14. Blanco E. et al. Effect of H<sub>2</sub>S on the mechanisms of naphthene ring opening and isomerization over Ir/NaY: A comparative study of decalin, perhydroindan and butylcyclohexane hydroconversions // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier, 2018. Vol. 550, № 2027. P. 274–283.
  15. Vicerich M.A. et al. Ru-Pt catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the selective ring opening of naphthenes // *Can. J. Chem. Eng.* 2020. Vol. 98, № 3. P. 749–756.
  16. Vicerich M.A. et al. Pt–Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the ring opening of naphthenes. Performance as a function of time // *React. Kinet. Mech. Catal.* Springer International Publishing, 2019. Vol. 127, № 2. P. 875–886.
  17. D’Ippolito S.A., Ballarini A.D., Pieck C.L. Influence of Support Acidity and Ir Content on the Selective Ring Opening of Decalin over Ir/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Energy and Fuels*. 2017. Vol. 31, № 5. P. 5461–5471.
  18. Govindhakannan J. et al. Thermodynamic equilibrium analysis of ring opening of decalin // *Fuel*. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 97. P. 400–410.
  19. Vicerich M.A. et al. Influence of iridium content on the behavior of Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Ir/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective ring opening of naphthenes // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 453. P. 167–174.

20. Zhu X. et al. Preparation and characterization of Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials with anatase/rutile/brookite triphasic structure and their photocatalytic activity // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* Springer US, 2021. Vol. 32, № 16. P. 21511–21524.
21. Zhu X. et al. Fabrication, characterization and high photocatalytic activity of Ag-ZnO heterojunctions under UV-visible light // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 11, № 44. P. 27257–27266.
22. Mouli K.C. et al. Improvement of cetane number of LGO by ring opening of naphthenes on Pt/Al-SBA-15 catalysts // *Catal. Today.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 198, № 1. P. 69–76.
23. Kustov L.M., Kustov A.L. Ring Opening of Naphthenic Hydrocarbons on Zeolite Catalysts // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. Vol. 94, № 2. P. 317–322.
24. Samoila P. et al. Influence of chlorine on the catalytic properties of supported rhodium, iridium and platinum in ring opening of naphthenes // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 462–463. P. 207–219.
25. Piegsa A. et al. Hydrogenation and ring opening of aromatic and naphthenic hydrocarbons over noble metal (Ir, Pt, Rh)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Catal. Letters.* 2012. Vol. 142, № 5. P. 531–540.
26. Kubička D. et al. Ring opening of decalin over zeolites: I. Activity and selectivity of proton-form zeolites // *J. Catal.* 2004. Vol. 222, № 1. P. 65–79.
27. Moraes R. et al. Ring opening of decalin and methylcyclohexane over alumina-based monofunctional WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *J. Catal.* Elsevier Inc., 2012. Vol. 286. P. 62–77.
28. Park J.W. et al. Study of Ir/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ring opening catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 388, № 1–2. P. 37–44.
29. Raichle A. et al. Haag-Dessau catalysts for ring opening of cycloalkanes // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2001. Vol. 40, № 7. P. 1243–1246.
30. Corma A., González-Alfaro V., Orchillés A. V. Decalin and tetralin as probe

- molecules for cracking and hydrotreating the light cycle oil // *J. Catal.* 2001. Vol. 200, № 1. P. 34–44.
31. Mostad H.B., Riis T.U., Ellestad O.H. Catalytic cracking of naphthenes and naphtheno-aromatics in fixed bed micro reactors // *Appl. Catal.* 1990. Vol. 63, № 1. P. 345–364.
  32. Mostad H.B., Riis T.U., Ellestad O.H. Shape selectivity in Y-zeolites. Catalytic cracking of decalin-isomers in fixed bed micro reactors // *Appl. Catal.* 1990. Vol. 58, № 1. P. 105–117.
  33. Do P., Alvarez W., Resasco D. Ring opening of 1,2- and 1,3-dimethylcyclohexane on iridium catalysts // *J. Catal.* 2006. Vol. 238, № 2. P. 477–488.
  34. Arribas M.A., Concepción P., Martínez A. The role of metal sites during the coupled hydrogenation and ring opening of tetralin on bifunctional Pt(Ir)/USY catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2004. Vol. 267, № 1–2. P. 111–119.
  35. McCarthy T.J., Lei G.-D., Sachtler W.M.H. Methylcyclopentane Conversion Catalysis over Zeolite-Y Encaged Rhodium: A Test for the Metal-Proton Adduct Model // *J. Catal.* 1996. Vol. 159, № 1. P. 90–98.
  36. Mouli K.C., Sundaramurthy V., Dalai A.K. A comparison between ring-opening of decalin on Ir-Pt and Ni-Mo carbide catalysts supported on zeolites // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2009. Vol. 304, № 1–2. P. 77–84.
  37. Kramer R., Zuegg H. The hydrogenolysis of methylcyclopentane on platinum model catalysts: II. Particle size effect on PtSiO<sub>2</sub> catalysts due to adlineation of platinum and silica // *J. Catal.* 1984. Vol. 85, № 2. P. 530–535.
  38. González-Cortés S.L. et al. Tuning the ring-opening reaction of 1,3-dimethylcyclohexane with the addition of potassium over Ir-containing catalysts // *Chem. Eng. J.* 2008. Vol. 139, № 1. P. 147–156.
  39. Dokjampa S. et al. Ring opening of 1,3-dimethylcyclohexane on Ir catalysts: Modification of product distribution by addition of Ni and K to improve fuel

- properties // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2007. Vol. 274, № 1. P. 231–240.
40. Ziaei-Azad H., Semagina N. Nickel boosts ring-opening activity of iridium // *ChemCatChem*. 2014. Vol. 6, № 3. P. 885–894.
  41. Martínez A., Arribas M.A., Pergher S.B.C.C. Bifunctional noble metal/zeolite catalysts for upgrading low-quality diesel fractions: Via selective opening of naphthenic rings // *Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 6, № 8. P. 2528–2542.
  42. Foger K., Jaeger H. Structure of IrTiO<sub>2</sub> catalysts // *J. Catal.* 1989. Vol. 120, № 2. P. 465–472.
  43. Coq B., Crabb E., Figuéras F. Catalytic and structural properties of ruthenium bimetallic catalysts: kinetics of 2,2,3,3-tetramethylbutane hydrogenolysis // *J. Mol. Catal. A Chem.* 1995. Vol. 96, № 1. P. 35–48.
  44. Catherin N. et al. Selective ring opening of decalin over bifunctional RuS<sub>2</sub>/zeolite catalysts // *Catal. Today. Elsevier*, 2019. Vol. 323, № July 2018. P. 105–111.
  45. Nylén U. et al. Catalytic ring opening of naphthenic structures // *Appl. Catal. A Gen.* 2006. Vol. 299, № 1–2. P. 1–13.
  46. Santikunaporn M. et al. Ring opening of decalin and tetralin on HY and Pt/HY zeolite catalysts // *J. Catal.* 2004. Vol. 228, № 1. P. 100–113.
  47. Brito L. et al. Shape selectivity effects in the hydroconversion of perhydrophenanthrene over bifunctional catalysts // *Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 11, № 23. P. 7667–7682.
  48. Lerner B.A., Carvill B.T., Sachtler W.M.H. Microgeometry of Pt/mordenite and stereoselectivity of methylcyclopentane ring-opening catalysis // *J. Mol. Catal.* 1992. Vol. 77, № 1. P. 99–108.
  49. Nassreddine S. et al. Thiotolerant Ir/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional catalysts: effect of support acidity on tetralin hydroconversion // *Catal. Sci. Technol.* 2011. Vol. 1, № 3. P. 408.

50. Piccolo L. et al. Mechanism of Tetralin Ring Opening and Contraction over Bifunctional Ir/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts // *ChemSusChem*. 2012. Vol. 5, № 9. P. 1717–1723.
51. Ippolito S.A.D. et al. Selective ring opening of decalin on Rh-Pd / SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional systems : Catalytic performance and deactivation. 2018. Vol. 177, № January. P. 6–15.
52. Nassreddine S. et al. Thiotolerant Ir/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional catalysts: Effect of metal–acid site balance on tetralin hydroconversion // *J. Catal.* Elsevier Inc., 2011. Vol. 278, № 2. P. 253–265.
53. Rabl S. et al. Ring opening of cis-decalin on bifunctional Ir/- and Pt/La-X zeolite catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 400, № 1–2. P. 131–141.
54. Kubička D. et al. Metal-support interactions in zeolite-supported noble metals: Influence of metal crystallites on the support acidity // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110, № 10. P. 4937–4946.
55. Yuan L. et al. Ring opening of decalin over bifunctional Ni-W carbide/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-USY catalysts and monofunctional acid Ni-W oxide/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-USY // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 16. P. 9446–9455.
56. Diaz G. et al. Hydrogenolysis of methylcyclopentane and isomerization of 2-methylpentane over well catalysts. 1995. Vol. 124.
57. Galperin L.B., Bricker J.C., Holmgren J.R. Effect of support acid – basic properties on activity and selectivity of Pt catalysts in reaction of methylcyclopentane ring opening. 2003. Vol. 239. P. 297–304.
58. Vaarkamp M. et al. The Effect of Hydrogen Partial-Pressure on Methylcyclopentane Ring-Opening // *J. Catal.* 1995. Vol. 151, № 2. P. 330–337.
59. Upare D.P., Yoon S., Lee C.W. Catalytic ring opening of MCH and MCP over Ir containing USY and HZSM-5 with the same SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio // *Catal. Letters*. 2012. Vol. 142, № 6. P. 744–752.

60. Djeddi A., Fechete I., Garin F. Conversion of methylcyclopentane (MCP) on Pt/MoO<sub>2</sub>, Ir/MoO<sub>2</sub> and Pt-Ir/MoO<sub>2</sub> catalysts // *Catal. Commun.* 2012. Vol. 17. P. 173–178.
61. Hayek K., Kramer R., Paál Z. Metal-support boundary sites in catalysis // *Appl. Catal. A Gen.* 1997. Vol. 162, № 1–2. P. 1–15.
62. Stege W.P., Cadús L.E., Barbero B.P. La<sub>1-x</sub>CaxMnO<sub>3</sub> perovskites as catalysts for total oxidation of volatile organic compounds // *Catal. Today.* 2011. Vol. 172, № 1. P. 53–57.
63. Glassl H. Electron microscopy of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalysts III. The hydrogenolysis of methylcyclopentane as a function of particle size // *J. Catal.* 1981. Vol. 68, № 2. P. 397–405.
64. Samoila P. et al. Selective ring-opening of methylcyclopentane on platinum-based bimetallic catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2009. Vol. 369, № 1–2. P. 104–112.
65. Le Valant A. et al. Effect of the metallic particle size of supported Pt catalysts on methylcyclopentane hydrogenolysis: Understanding of the ring opening products distribution by a geometric approach // *J. Catal. Elsevier Inc.*, 2018. Vol. 367. P. 234–243.
66. Djeddi A., Fechete I., Garin F. Selective ring-Opening of methylcyclopentane over titania-Supported monometallic (Pt, Ir) and bimetallic (Pt-Ir) catalysts // *Top. Catal.* 2012. Vol. 55, № 11–13. P. 700–709.
67. Bellussi G. et al. Catalytic Ring Opening of Perhydroindan – Hydrogenolytic and Cationic Reaction Paths // *Chinese J. Catal.* 2012. Vol. 33, № 1. P. 70–84.
68. Djeddi A. et al. Electron-deficient adduct site in the ring opening of methylcyclopentane (MCP) on tungsten-oxide-supported Pt, Ir and Pt-Ir catalysts // *Comptes Rendus Chim.* 2013. Vol. 16, № 5. P. 433–441.
69. Walter C.G. et al. Competitive reaction of methylcyclohexane and n-hexane over alumina-supported platinum, iridium and ruthenium catalysts // *Appl. Catal. A Gen.*

1995. Vol. 133, № 1. P. 95–102.
70. Wang Z. et al. Selective ring opening of methylcyclopentane over surface-decorated Ir-Co bimetallic catalysts synthesized by galvanic replacement reaction // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 107. P. 105063–105069.
71. Djeddi A., Fechete I., Garin F. Selective ring opening of methylcyclopentane over Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with hydrogen at atmospheric pressure // Appl. Catal. A Gen. 2012. Vol. 413–414. P. 340–349.
72. Benitez V.M. et al. Influence of the metallic content on Pt-Ir/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for decalin selective ring opening // Catal. Today. Elsevier B.V., 2017. Vol. 289. P. 53–61.
73. Nylén U. et al. Low and high-pressure ring opening of indan over 2wt.% Pt, Ir and bi-metallic Pt<sub>25</sub>Ir<sub>75</sub>/boehmite catalysts prepared from microemulsion systems // Appl. Catal. A Gen. 2004. Vol. 262, № 2. P. 189–200.
74. Miki Y., Yamadaya S., Oba M. The selectivity in ring opening of cyclohexane and methylcyclopentane over a nickel-alumina catalyst // J. Catal. 1977. Vol. 49, № 3. P. 278–284.
75. Upare D.P., Yoon S., Lee C.W. Selective ring opening of methylcyclohexane over Ni/SiO<sub>2</sub> // J. Porous Mater. 2013. Vol. 20, № 5. P. 1129–1136.
76. Bellussi G. et al. Catalytic ring opening of perhydroindan-hydrogenolytic and cationic reaction paths // Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal. Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, 2012. Vol. 33, № 1. P. 70–84.
77. Dong X. et al. Noble-metal efficient Pt-Ir-Co/SiO<sub>2</sub> catalyst for selective hydrogenolytic ring opening of methylcyclopentane // Catal. Today. 2018. Vol. 316, № March. P. 162–170.
78. Vicerich M.A. et al. Influence of Na content on the catalytic properties of Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for selective ring opening of decalin // Appl. Catal. A Gen. Elsevier

- B.V., 2014. Vol. 480. P. 42–49.
79. D'Ippolito S.A. et al. Pt-Mg-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Ir/HY zeolite catalysts for SRO of decalin. Influence of Ir content and support acidity // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 452. P. 48–56.
80. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. Vol. 87, № 9–10. P. 1051–1069.
81. Hadjiivanov K. Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy / ed. Jentoft F.C.B.T.-A. in C. Academic Press, 2014. Vol. 57. P. 99–318.
82. Köck E.M. et al. Surface chemistry of pure tetragonal ZrO<sub>2</sub> and gas-phase dependence of the tetragonal-to-monoclinic ZrO<sub>2</sub> transformation // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 46, № 14. P. 4554–4570.
83. Ouyang F. et al. Isotope-exchange reaction between hydrogen molecules and surface hydroxy groups on bare and modified ZrO<sub>2</sub> // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. Vol. 92, № 22. P. 4491.
84. Tsyganenko A.A., Filimonov V.N. Infrared Spectra of Surface Hydroxyl Groups and Crystalline Structure of Oxides // *Spectrosc. Lett.* Taylor & Francis, 1972. Vol. 5, № 12. P. 477–487.
85. Tsyganenko A.A., Filimonov V.N. Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides // *J. Mol. Struct.* 1973. Vol. 19, № 2. P. 579–589.
86. Ivanov A. V., Kustov L.M. Properties of surface acid sites of ZrO<sub>2</sub> and SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>-based systems studied by diffuse-reflectance Fourier-transform IR spectroscopy: Adsorption of acetonitrile-d<sub>3</sub> // *Russ. Chem. Bull.* 2000. Vol. 49, № 1. P. 39–45.
87. Medin A.S. et al. On the unusual mechanism of Lewis acidity manifestation in HZSM-5 zeolites // *Zeolites.* 1990. Vol. 10, № 7. P. 668–673.
88. Dessau R. On the presence of internal silanol groups in ZSM-5 and the annealing

- of these sites by steaming // *J. Catal.* 1987. Vol. 104, № 2. P. 484–489.
89. Knözinger H., Huber S. IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. Vol. 94, № 15. P. 2047–2059.
  90. Pelmeshnikov A.G. et al. Acetonitrile-d<sub>3</sub> as a probe of Lewis and Brønsted acidity of zeolites // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97, № 42. P. 11071–11074.
  91. Bräuer P. et al. Effect of Al content on number and location of hydroxyl acid species in zeolites: a DRIFTS quantitative protocol without the need for molar extinction coefficients // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, № 83. P. 52604–52613.
  92. Kustov L.M. New trends in IR-spectroscopic characterization of acid and basic sites in zeolites and oxide catalysts // *Top. Catal.* 1997. Vol. 4, № 1–2. P. 131–144.
  93. Davydov A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces* // Wiley Interscience Publ. Wiley, 2003. 466 p.
  94. Jung K.-D., Bell A.T. Role of Hydrogen Spillover in Methanol Synthesis over Cu/ZrO<sub>2</sub> // *J. Catal.* 2000. Vol. 193, № 2. P. 207–223.
  95. Tsyganenko A.A., Filimonov V.N. *Infrared Spectra of Surface Hydroxyl Groups and Crystalline Structure of Oxides* // *Spectrosc. Lett.* Taylor & Francis, 1972. Vol. 5, № 12. P. 477–487.
  96. Ivanov A.V., Kustov L.M., Kazanskii V.B. . // *Kinet. Catal.* 1997. № 38. P. 432–436.
  97. Gotić M. et al. Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties // *Mater. Sci. Eng. B.* 2000. Vol. 77, № 2. P. 193–201.
  98. Marikutsa A. et al. Sensitivity of nanocrystalline tungsten oxide to CO and ammonia gas determined by surface catalysis // *Sensors Actuators B Chem.* 2018. Vol. 277. P. 336–346.
  99. Manoilova O. V. et al. Surface acidity and basicity of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaOCl, and LaCl<sub>3</sub> characterized by IR spectroscopy, TPD, and DFT calculations // *J. Phys. Chem. B.*

2004. Vol. 108, № 40. P. 15770–15781.
100. Sperling B.A., Maslar J.E., Ivanov S. V. In situ infrared spectroscopy during La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition using La(iPrCp)<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 2018. Vol. 36, № 3. P. 031513.
  101. Nieminen M., Putkonen M., Niinistö L. Formation and stability of lanthanum oxide thin films deposited from β-diketonate precursor // *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 174, № 2. P. 155–166.
  102. Kannan S.K., Sundrarajan M. Biosynthesis of Yttrium oxide nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extract // *Bull. Mater. Sci.* 2015. Vol. 38, № 4. P. 945–950.
  103. Hadjiivanov K.I. et al. Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules // *Chem. Rev.* 2021. Vol. 121, № 3. P. 1286–1424.
  104. Purcell K.F., Drago R.S. Studies of the Bonding in Acetonitrile Adducts // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1966. Vol. 88, № 5. P. 919–924.
  105. Chakarova K. et al. Evolution of acid and basic sites in UiO-66 and UiO-66-NH<sub>2</sub> metal-organic frameworks: FTIR study by probe molecules // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. Vol. 281. P. 110–122.
  106. Ragon F. et al. Acid-functionalized UiO-66(Zr) MOFs and their evolution after intra-framework cross-linking: structural features and sorption properties // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 3, № 7. P. 3294–3309.
  107. Guillerm V. et al. A series of isorecticular, highly stable, porous zirconium oxide based metal-organic frameworks // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2012. Vol. 51, № 37. P. 9267–9271.
  108. Fu G., Bueken B., De Vos D. Zr-Metal-Organic Framework Catalysts for Oxidative Desulfurization and Their Improvement by Postsynthetic Ligand Exchange // *Small Methods*. 2018. Vol. 2, № 12. P. 1–8.

109. Devic T. et al. Synthesis and characterization of a series of porous lanthanide tricarboxylates // *Microporous Mesoporous Mater.* 2011. Vol. 140, № 1. P. 25–33.
110. Lin Q., Shimizu K., Satsuma A. Kinetic analysis of reduction process of supported Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by time resolved in-situ UV–vis spectroscopy // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, 2012. Vol. 419–420. P. 142–147.
111. Stoyanovskii V.O. et al. Characterization of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after calcination at high temperatures under oxidizing conditions by luminescence spectroscopy and catalytic hydrogenolysis // *Appl. Catal. B Environ.* 2009. Vol. 90, № 1–2. P. 141–146.
112. Blasse G., Bril A. Fluorescence of Rhodium-Activated Aluminum Oxide // *J. Electrochem. Soc.* 1967. Vol. 114, № 12. P. 1306.
113. Lavalley J.C. et al. FT-IR study of the  $\delta(\text{OH})$  mode of surface hydroxy groups on metal oxides // *J. Mol. Struct.* 1988. Vol. 175. P. 453–458.
114. Busca G. The surface of transitional aluminas: A critical review // *Catal. Today.* 2014. Vol. 226. P. 2–13.
115. Tsyganenko A.A., Mardilovich P.P. Structure of alumina surfaces // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. The Royal Society of Chemistry*, 1996. Vol. 92, № 23. P. 4843–4852.
116. Lambert J.-F., Che M. The molecular approach to supported catalysts synthesis: state of the art and future challenges // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2000. Vol. 162, № 1. P. 5–18.
117. Haney M.A., Franklin J.L. Mass spectrometric determination of the proton affinities of various molecules // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, 1969. Vol. 73, № 12. P. 4328–4331.
118. Bailly M. et al. A spectroscopy and catalysis study of the nature of active sites of MgO catalysts: Thermodynamic Brønsted basicity versus reactivity of basic sites // *J. Catal.* 2005. Vol. 235, № 2. P. 413–422.

119. Knözinger E. et al. Hydroxyl groups as IR active surface probes on MgO crystallites // *Surf. Sci.* 1993. Vol. 290, № 3. P. 388–402.
120. Koubowetz F., Latzel J., Noller H. Adsorption of acetonitrile on magnesia, an IR and TPD study // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. Vol. 74, № 2. P. 322–330.
121. Atoguchi T., Kanougi T. Phenol oxidation over alkaline earth metal ion exchange beta zeolite in the presence of ketone // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2004. Vol. 222, № 1–2. P. 253–257.