

Роль адсорбированных форм водорода в процессах дегидрирования и гидрокрекинга углеводородов на нанесенных металлических катализаторах

Л.В.Бабенкова, И.Н.Найдина

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского
Национальной академии наук Республики Казахстан
Казахстан, 480100 Алма-Ата, ул. К.Маркса, 142, факс (327–2)61–5722*

Обсуждена роль некоторых адсорбционных комплексов водорода в процессах дегидрирования и гидрокрекинга углеводородов на низкопроцентных однокомпонентных (Pt, Pd/Al₂O₃) и биметаллических (Pd–Co, Pd–Ce, Pt–Co, Pt–Sn/Al₂O₃) катализаторах. Показано, что сочетание восстановленных и в различной степени окисленных форм металлов на поверхности катализаторов обеспечивает их высокую хемосорбционную способность по отношению к водороду, широкий интервал его энергетической неоднородности и высокую активность в процессах превращения насыщенных углеводородов. Катализаторы, содержащие на поверхности преимущественно центры хемосорбции типа H^{δ–}, наиболее активны в процессе дегидрирования углеводородов, тогда как образцы, хемосорбирующие водород в основном в форме H^{δ+}, — в гидрокрекинге углеводородов. Сделан вывод о двойственной роли прочно связанного атомарного водорода H^{δ+}, не только участвующего непосредственно в реакции дегидрирования, но и способствующего восстановлению электронодефицитных центров поверхности, что оптимизирует число центров активации C–H-связей.

Библиография — 75 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1
II. Механизм активации связей Н–Н, С–Н и С–С в молекулах водорода и углеводородов	1
III. Роль водорода в процессах превращения углеводородов	3
IV. Связь между адсорбционными характеристиками водорода, состоянием металлов и активностью катализаторов в процессах превращения предельных углеводородов	4
V. Заключение	5

I. Введение

Водород оказывает существенное влияние на направление процессов гетерогенного каталитического превращения насыщенных углеводородов: он изменяет адсорбционную способность углеводородов, участвует в процессах гидрирования глубоко дегидрированных молекул, входит в состав промежуточного адсорбционного комплекса и т.д.^{1–3}

В настоящем обзоре основное внимание уделяется роли водорода в процессах дегидрирования и гидрокрекинга углеводородов на нанесенных металлических катализаторах. Известно, что в качестве катализаторов дегидрирования используются главным образом платиновые (и модифици-

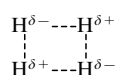
рованные добавками других элементов) катализаторы, содержащие металлы как в нульвалентном, так и в окисленном состояниях.¹ Участие адсорбированного водорода в процессах дегидрирования и гидрокрекинга, а также природа адсорбированного состояния, определяемая составом и структурой активных центров поверхности катализатора, к настоящему времени практически не изучены.

II. Механизм активации связей Н–Н, С–Н и С–С в молекулах водорода и углеводородов

Механизм хемосорбции водорода на поверхности металлов VIII группы подробно обсужден в ряде работ, в частности в обзорах^{4,5}.

Рассматривая механизм активации водорода на оксидах металлов, следует иметь в виду, что экспериментальные оценки адсорбционных состояний водорода возможны только в случае трудновосстанавливаемых оксидов металлов — молибдена, циркония, стронция, бария, церия.

При взаимодействии водорода с такими оксидами металлов вследствие их сильно ионного характера происходит поляризация молекулы водорода



Л.В.Бабенкова. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИОКЭ НАН РК.

И.Н.Найдина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нефтехимии того же института. Область научных интересов авторов: исследования основных закономерностей хемосорбции водорода дисперсными катализаторами из металлов VIII группы и определение реакционной способности комплексов реагентов в процессах, протекающих с участием водорода.

Дата поступления 5 апреля 1994 г.

и ее дальнейший гетеролиз.^{6–11} Существование на поверхности оксидов указанных выше металлов пар $M^{m+} - O^{n-}$ (см.^{12–18}) с разной степенью координационной ненасыщенности металла и кислорода (поверхностные дефекты) обуславливает наличие нескольких типов парных активных центров, отличающихся прочностью связи хемосорбированного водорода.^{7, 18}

Хемосорбция водорода на оксидах металлов (в том числе на оксидах металлов VIII группы), способных легко восстанавливаться, и его энергетические характеристики исследовались главным образом с помощью теоретических методов.^{7, 12, 19–22}

Квантовохимические расчеты хемосорбции молекулы водорода на грани (001)NiO свидетельствуют, что связывание водорода с ионами Ni^{2+} в совершенной решетке протекает очень слабо ($E_{св} = 0.65$ эВ).^{19, 22} На положительно заряженном ионе железа в решетке гематита (Fe_2O_3) образуется только положительно заряженная молекулярная форма хемосорбированного водорода.²⁰ К сильному связыванию водорода ($E_{св} = 4.5 \div 7.7$ эВ) приводит присутствие на поверхности оксида дефектов — катионных или анионных вакансий.^{7, 19, 22}

Расчеты хемосорбции молекулы водорода на ионе кислорода кластера Fe_2O_3 показали, что энергия связи H—H при взаимодействии с анионом O^{n-} сильно уменьшается.²⁰ При ориентировании молекулы водорода параллельно связи металл—кислород взаимодействие носит характер отталкивания, т.е. на Fe_2O_3 хемосорбция водорода по гетеролитическому механизму не происходит.

Анализ процессов активации связей H—H и C—H на металлических поверхностях и на комплексах переходных металлов показал, что эти процессы протекают по близким механизмам.^{6, 18, 23, 24} Активация молекул углеводородов, как и водорода, включает электронный перенос со связывающих σ_g -орбиталей связей H—H и C—H к металлу и обратный перенос электронов с заполненных орбиталей металлов на разрыхляющие вакантные σ_u^* -орбитали молекулы водорода или предельного углеводорода.²³ Донорный или акцепторный характер взаимодействия металлов с водородом или углеводородами определяется степенью окисления металлов, т.е. положением уровня Ферми металла относительно верхнего занятого или нижнего свободного уровней молекулы реагента, что и обуславливает преимущественный перенос заряда или к адсорбированной молекуле, или к переходному металлу.²³

В случае нульвалентных металлов высокие энергии верхних занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) их поверхностных атомов обуславливают взаимодействия в основном за счет перехода электронов от металла на σ_u^* -уровни молекулы водорода или насыщенного углеводорода. Квантовохимические расчеты теплот хемосорбции предельных углеводородов (CH_4 , C_2H_6) на переходных $3d$ -металлах показали,²⁴ что для большинства этих металлов разность между энергиями уровня Ферми металла и σ_g -уровней молекул углеводородов имеет достаточно большую величину. В связи с этим очевидно, что у предельных углеводородов при взаимодействии с металлами будут преобладать акцепторные свойства.

В оксидах и комплексных соединениях металлов (в отличие от гетерогенных металлических катализаторов) ионы металлов обладают более высокими координационной ненасыщенностью и значениями энергий граничных орбиталей.^{23, 24} Так, типичные величины энергий Ферми, установленные по работе выхода электрона для восстановленных переходных металлов, составляют от -4.5 до 5.5 эВ, а потенциалы ионизации атомных d -орбиталей в комплексных соединениях — от -8 до -12 эВ (см.²³). Вследствие более низкой, чем для связей H—H и C—H, энергии ВЗМО металлов в комплексных соединениях или оксидах на ранних стадиях будет преобладать электронный перенос от σ_g -орбиталей связей H—H и C—H к металлу.^{25, 26}

Преобладание донорных свойств у предельных углеводородов при их взаимодействии с металлами в высокой степени окисления, например с металлоорганическими кластерами, показано в работе²⁴.

Автор работы²⁴ определил расчетным путем некоторую критическую точку на шкале энергий — $\epsilon_d \approx -9.1$ эВ. Он показал, что если энергия ВЗМО металла выше этой величины, то молекула, например CH_4 , будет акцептором, а если ниже — то донором электронов. Поскольку энергия ВЗМО большинства переходных металлов выше -9.1 эВ, то для них молекула метана будет акцептором электронов.

Энергии граничных орбиталей молекул водорода и углеводородов, участвующих в хемосорбции на поверхностных атомах металлов, определяют различия между активацией H—H- и C—H-связей: молекула CH_4 является лучшим донором, так как ее ВЗМО расположена на 2 эВ выше, чем у водорода. Акцепторные свойства молекул водорода и метана близки, так как энергия связывающей σ_g -орбитали водорода составляет -17.56 эВ, а разрыхляющей σ_u^* -орбитали — $+4.17$ эВ; у CH_4 — соответственно -15.4 и $+3.6$ эВ (см.²³).

Существенное влияние на донорно-акцепторный характер взаимодействия металла с водородом и углеводородами оказывает нанесение металла на носитель. По данным работы²⁷, энергия разрыва C—H-связи в молекуле CH_4 на нанесенных никелевых катализаторах уменьшается с ростом электроотрицательности носителя. Переход электронов от носителя к металлу затруднен вследствие более высокой плотности электронов в последнем (например, в платине — 10^{23} см^{-3} , а в диоксиде титана — 10^{20} см^{-3}).²⁸ Однако в случае высокодисперсных частиц нанесенного металла, отличающихся электронодефицитностью,^{29–31} парафиновые углеводороды проявляют донорные свойства, координируясь на этих частицах очень прочно, что понижает активность в их превращениях.^{29, 31, 32}

В процессах превращения углеводородов на поверхности гетерогенных катализаторов наряду с C—H-связью активируется и C—C-связь, что приводит в случае дегидрирования углеводородов к неселективному протеканию реакции. Соотношение продуктов дегидрирования и гидрокрекинга определяется отношением энергий, образующихся ($M^+ - H$, $M^+ - C$) и разрывающихся (C—C, C—H) связей.³³

Активация C—C-связи, как показано при исследовании кинетики гидрогенолиза алканов ($C_2 - C_5$) на нанесенных родиевых и никелевых катализаторах, а также на монокристаллической поверхности иридия,^{34–36} является структурно-чувствительной реакцией. Согласно данным работы³⁷, диссоциация связи C—C по соображениям симметрии происходит на парных координационно-ненасыщенных атомах d -металлов, расположенных в вершинах, на ребрах и в высокоиндексных плоскостях малых кристаллитов.

Систематических данных о способности металлов разрывать C—C-связи в зависимости от их положения в периодической системе в литературе не обнаружено; опубликованы лишь отдельные результаты. Так, в статье³⁸ показано, что энергия разрыва C—C- и C—H-связей уменьшается в ряду $Pt > Ni > Fe/W$. Прочность связи металла с углеродом растет при переходе от Pt к Ir и Os; в ту же сторону увеличивается частота разрыва C—C-связи.³⁴ В процессе обмена дейтерированного метана установлено, что кобальт и иридий преимущественно образуют мультиплетные связи с атомом углерода, тогда как на платине предпочтительно образование одинарных связей M—H (см.^{39, 40}). Способностью кобальта и иридия образовывать многоцентровые связи объясняется их высокая активность в процессах гидрогенолиза.

Некоторые представления о механизме разрыва C—C-связи получены при исследовании низкотемпературной активации предельных углеводородов комплексами металлов.³³ На координационно-ненасыщенных комплексах переходных металлов (металл в нульвалентном или слабоокисленном

состоянии) возможны несколько путей активации С—С-связи. Например, активация происходит при непосредственном внедрении металла по связи С—С по механизму окислительного присоединения, или при первоначальном окислительном присоединении С—Н-связи к металлокомплексу и дальнейшем расщеплении связи С—С в образовавшемся σ -алкилгидридном комплексе.

Так, активация молекул водорода и углеводов на поверхности нанесенных катализаторов протекает или путем окислительного присоединения (образование отрицательно заряженных комплексов), или по донорно-акцепторному механизму с преобладанием переноса заряда от молекулы к металлу (образование положительно заряженных комплексов) в зависимости от степени восстановленности металлов на поверхности.

III. Роль водорода в процессах превращения углеводов

В многочисленных работах по изучению процессов превращения предельных углеводов, происходящих в присутствии водорода (дегидрирование, дегидроциклизация, гидрогенолиз, гидрокрекинг и др.), опубликованных к настоящему времени, показано лишь, что водород, не являясь стехиометрическим участником реакций, в определенных концентрациях положительно влияет как на скорость, так и на селективность процесса. Так, авторами работ^{2, 41} обнаружено, что добавление водорода в реакционную среду приводит к подавлению диссоциативной хемосорбции углеводов на поверхности металлов, что препятствует самоотравлению и зауглероживанию поверхности катализаторов. В то же время, водород в относительно высоких концентрациях в газовой фазе способствует как гидрированию образующихся олефинов, так и расщеплению связи С—М, уменьшая тем самым долю поверхности, участвующей в превращении углеводов и снижая общую степень конверсии.^{2, 41, 42} Прочно удерживаемые на поверхности катализатора формы водорода изолируют поверхностные атомы металла от прямых контактов с молекулами реагентов,⁴³ что может привести к изменению механизма их взаимодействия.

Участвием водорода в процессах превращения алканов на поверхности платиновых катализаторов объясняется⁴⁴ также изменение размера работающих металлических ансамблей, вызванное изменением количества углеродистых отложений. При недостатке водорода поверхность катализатора в большой степени покрыта углеводородами, удерживаемыми, главным образом, на платиновых центрах. Образующаяся при этом система Н—Pt—С разламывает большие платиновые ансамбли и центры, активные в разрыве С—С-связи, блокируются. При избытке водорода в смеси, когда покрытие поверхности углеводородами невелико (система Н—Pt), основным реакционным маршрутом является фрагментация молекул алкана.^{44, 45}

В работе⁴⁶ установлено, что на поверхности платино-оловянного катализатора, освобожденной от адсорбированного водорода, процесс превращения *n*-гексана протекает неселективно с образованием легких предельных углеводов. Если поверхность катализатора предварительно была покрыта водородом, то селективность по олефинам увеличивается.

В ряде публикаций приводятся энергетические характеристики водорода, влияющего на скорость и направление реакций углеводов. Так, авторы исследований^{47, 48} обнаружили удовлетворительную корреляцию между активностью платиновых и платино-оловянных катализаторов в дегидрировании циклогексана и содержанием в этих катализаторах водорода, удерживаемого поверхностью в интервале температур 0–300°C.

Предварительно адсорбированный алюмоплатиновым катализатором водород может принимать непосредственное участие в превращениях циклогексана, осуществляя гидрогенизацию его глубоко дегидрированных прочно связанных молекул с образованием высокотемпературной формы бензола.⁴⁹ В образовании низкотемпературной формы бензола хемосорбированный водород прямого участия не принимает, однако в отсутствие на поверхности катализатора водорода эта форма бензола не образуется, а в спектре термопрограммируемой десорбции (ТПД) наблюдаются пики лишь прочно связанной формы бензола.⁴⁹

Прямое участие атомарных форм водорода в дегидрировании циклогексана, адсорбированного на поверхности палладиевых или никелевых катализаторов, показано в работе⁵⁰. В результате изучения дегидрирования циклогексана на образцах с предварительно адсорбированным дейтерием был предложен механизм реакции, в соответствии с которым адсорбированный водород и водород хемосорбированной молекулы циклогексана рекомбинируют с отрывом молекулы водорода. Анализируя величины энергии активации реакции отложения углеродистых осадков, авторы⁵⁰ делают следующий вывод: те формы водорода, которые способствуют увеличению активности катализаторов в дегидрировании циклогексана, ответственны и за сильную зауглероженность поверхности.

По аналогичному механизму, предусматривающему рекомбинацию атома водорода, принадлежащего переходному углеводородному комплексу, с поверхностно-адсорбированным атомом водорода, протекает реакция C₅-дегидроциклизации.²

В исследованиях^{51–53} предполагается, что активация С—Н-связей в молекуле циклогексана происходит на центрах адсорбции слабосвязанного водорода, поскольку реакция дегидрирования на Pt- и Pt—Sn/Al₂O₃-катализаторах начинается при температурах, при которых поверхность образцов освобождается от водорода ($T_{\text{дес}} < 350^\circ\text{C}$).

Корреляция между содержанием в катализаторе водорода, десорбирующегося в интервале температур 320–480°C, и активностью катализатора обнаружена при исследовании дегидрирования *n*-додекана на платиновых катализаторах, промотированных индием и галлием.⁵⁴ Наблюдаемая зависимость объясняется тем, что центры активации диссоциативно-хемосорбированного водорода одновременно служат местами адсорбции промежуточных продуктов, образующихся при разрыве связи С—Н.

При сопоставлении активности водорода в реакции дегидрирования циклогексана и его термодесорбционных характеристик в низкопроцентных промотированных Pt- и Pd-катализаторах на Al₂O₃ показано,^{55, 56} что наиболее активные образцы хемосорбируют две энергетически различные атомарные формы водорода — с $T_{\text{дес}} = 160 \div 480$ и $480 \div 900^\circ\text{C}$ соответственно. Малоактивные катализаторы характеризуются отсутствием на поверхности формы водорода с более низкой энергией связи.

Таким образом, анализ имеющихся в литературе данных свидетельствует о том, что водород является необходимым участником процессов каталитического превращения предельных углеводов. Однако вследствие неоднородности энергетических характеристик хемосорбированного на поверхности катализаторов водорода возникает необходимость выявления роли каждой из форм водорода в каталитическом превращении ненасыщенных углеводов.

Природа адсорбционных комплексов водорода, определяемая состоянием активных центров поверхности катализатора, может быть выявлена из взаимосвязи степени окисления металлов в нанесенных низкопроцентных катализаторах и адсорбционных характеристик водорода на их поверхности.

IV. Связь между адсорбционными характеристиками водорода, состоянием металлов и активностью катализаторов в процессах превращения предельных углеводородов

Необходимо отметить, что к началу 1980-х годов экспериментальные работы по хемосорбции водорода и изучению его энергетических характеристик на оксидах металлов VIII группы практически отсутствовали. Причиной тому служила относительная легкость восстановления окисленных металлов в водороде.

Металлы могут сохранять свое окисленное состояние в процессе восстановления, если оксиды включены в состав низкопроцентных нанесенных катализаторов (при наличии сильного взаимодействия металл—носитель (СВМН)). Активация Н—Н-связи протекает по гетеролитическому механизму при высоких степенях окисления или по донорно-акцепторному — при низких степенях окисления металла в оксиде и при хемосорбции на высокодисперсных электронодефицитных частицах металла на носителе.^{23, 33, 37}

Как показано в работах^{1, 57–61}, металлы, нанесенные на носитель в низких концентрациях (Pd — 0.02 ÷ 0.1; Co — 0.5 ÷ 1.0; Pt — 0.05 ÷ 0.1; Ce — 2.1 мас. %), соответствующих области СВМН, после высокотемпературной (400–500°C) обработки в водороде оказываются в основном в окисленном (Pt²⁺, Co²⁺, Pd²⁺, Ce⁴⁺), а в случае Pd/Al₂O₃ — частично в атомарно-дисперсном^{58, 60} состояниях. Высокодисперсные частицы нанесенных металлов с повышенной концентрацией активной фазы также характеризуются электронодефицитностью.^{29–31, 62, 63} В указанных катализаторах практически все атомы нанесенного металла находятся на поверхности и доступны для хемосорбции. Так, по данным метода парамагнитного зонда (ПМЗ) при нанесении 0.02–0.1 мас. % Pd атомы палладия в количестве 0.6 · 10¹³ покрывают 2 · 10¹³ центров Al³⁺ (см.⁵⁷), при этом наблюдается резкое (до 50%)

уменьшение числа координационно-ненасыщенных ионов Al³⁺ на поверхности (рис. 1, а, кривая 1).

Степень заполнения активной фазы катализаторов водородом в области СВМН, определенная методом ТПД,^{57, 58} ничтожно мала: отношение Н : М ≤ 0.01 (М = Co, Ce, Pt), за исключением Pd/Al₂O₃, для которого Н : Pd несколько выше (Н : Pd = 0.01 ÷ 0.2 (рис. 1, а, кривая 2; рис. 2, а, кривая 1)). Это, очевидно, вызвано присутствием на поверхности катализатора палладия в атомарно-дисперсном электронодефицитном состоянии.⁵⁸

В катализаторах с концентрацией активной фазы выше, чем в области СВМН (Pd ≥ 0.01 ÷ 0.3; Pt > 0.1; Co > 1.0; Ce ≥ 2.1 мас. %), адсорбция наносимого металла происходит на ранее занятых участках поверхности, поскольку количество координационно-ненасыщенных центров Al³⁺ с увеличением содержания металла, по данным ПМЗ, не уменьшается⁵⁷ (рис. 1, а, б, кривые 1). В таких образцах после высокотемпературного восстановления в водороде обнаруживаются металлы в более восстановленной форме, а также высокодисперсные металлические частицы.^{58, 61, 64–67} Например, методом РФЭС показано, что в 6% Co/Al₂O₃- и в 0.35% Pt/Al₂O₃-катализаторах 37 и 20% атомов металла от общего содержания находятся на поверхности в восстановленной форме.^{67, 68} Катализаторы этого типа взаимодействуют с H₂ с образованием в основном прочно связанных форм хемосорбированного водорода (T_{дес} ≥ 480 ÷ 500°C; рис. 2, а, кривые 2, 3), причем с ростом концентрации нанесенного металла (Pd от 0.1 до 0.3 Co от 1.7 до 4.3 и Ce ≥ 4.2 мас. %) способность образцов к хемосорбции водорода существенно повышается: отношение Н : М возрастает в 8–10 раз (см. рис. 1, а, б, кривые 2; рис. 2, а, кривые 1–4; рис. 3, а, кривые 1–3), наблюдается появление водорода менее прочно связанного с поверхностью катализатора^{57–59} (см. рис. 2, а, кривая 4).

Для биметаллических катализаторов восстановления металлов взаимно облегчается.^{56, 58, 64–72} Поэтому в алюмоплатиновых и алюмопалладиевых катализаторах с концен-

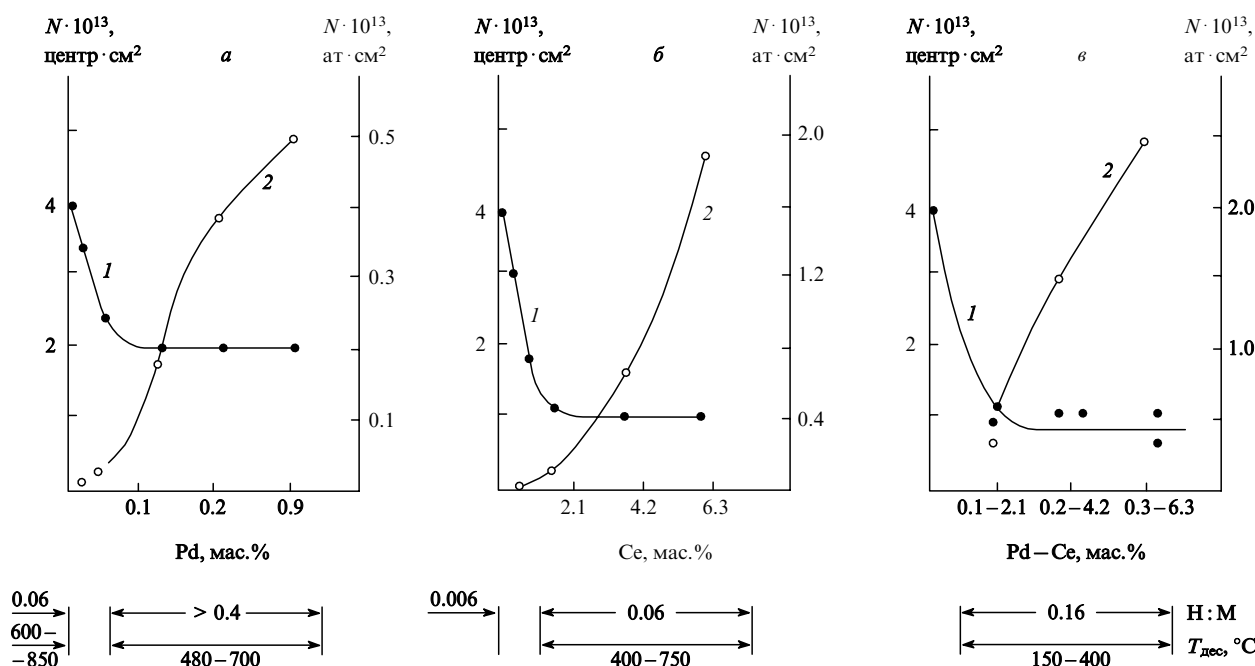


Рис. 1. Влияние концентрации нанесенных Pd (а), Ce (б) и Pd—Ce (в) на количество акцепторных центров Al³⁺ на поверхности Al₂O₃ (1) и на общее содержание хемосорбированного катализаторами водорода (2)

На шкале, параллельной оси абсцисс, приводятся значения отношения Н : М и температурные интервалы десорбции водорода, отвечающие областям сильного и слабого взаимодействия металла с носителем

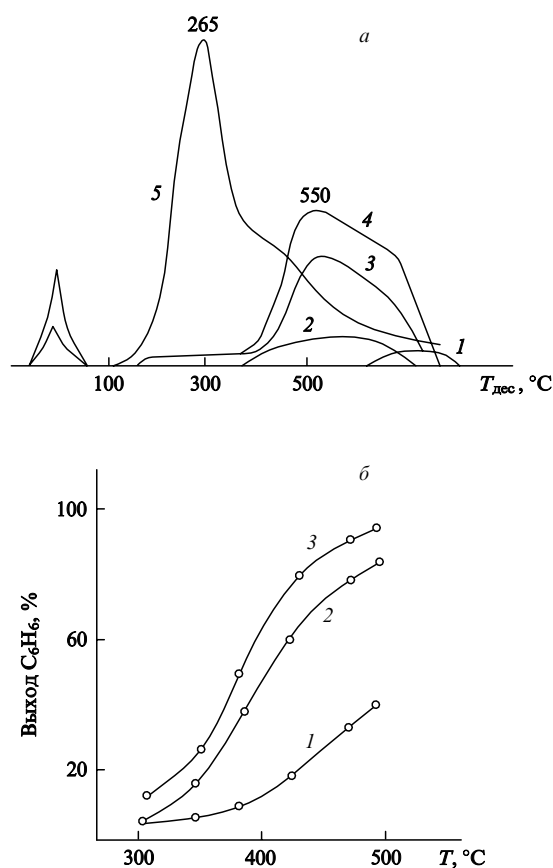


Рис. 2. Спектры термодесорбции водорода из катализаторов на Al_2O_3 (а) и активность водорода при дегидрировании циклогексана с использованием разных катализаторов (б). Концентрация металла, мас. %: а — 0.04 Pd (1); 0.3 Pd (2); 4.2 Ce (3); 6.3 Ce (4); Pd—Ce (5); б — 0.05 Pd (1); Pd—Ce/ Al_2O_3 (2); содержание Ce 1.0 (2) и 2.5 мас. % (3)

трацией благородного металла, соответствующей области СВМН ($\leq 0.1\%$), промотированных оксидами кобальта (1.0–1.7 мас. %),^{55, 56} церия (1.0–2.5 мас. %; см. рис. 1, в, кривая 1),^{56, 57, 59} олова (2.0 мас. %),⁶⁸ степень восстановления металлов выше, чем в соответствующих монометаллических катализаторах. Например, доля Pt^0 в $\text{Pt—Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ возрастает до 40% по сравнению с 20% в $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Характерны также значительное увеличение общей хемосорбционной способности водорода и появление формы водорода, слабо связанной с поверхностью (см. рис. 1, в, кривая 2; рис. 2, а, кривая 5; рис. 4, а, кривые 2, 3).

Таким образом, на оксидах переходных металлов с высокой степенью окисления, включенных в матрицу носителя (в области СВМН), хемосорбция водорода практически не происходит. С появлением в образцах слабо окисленных форм металла (высокодисперсных электронодефицитных металлических частиц и оксидов металлов с низкой степенью окисления) наблюдается хемосорбция H_2 с образованием прочно связанных с поверхностью ($T_{\text{дес}} > 480 \div 500^\circ\text{C}$) атомарно-адсорбированных форм. При наличии в нанесенных катализаторах объемных фаз металла наряду с хемосорбцией прочно связанных форм водорода наблюдается хемосорбция относительно слабо связанных форм с $T_{\text{дес}} \geq 300^\circ\text{C}$ (см.^{56, 58}). Это означает, что по мере появления в катализаторах все более восстановленных форм и объемных фаз восстановленного металла энергетическая неоднородность адсорбционных комплексов водорода увеличивается в результате образования слабо связанных $\text{H}^{\delta-}$ -форм.

Отсутствие хемосорбированного водорода в катализаторах с концентрацией активной фазы, соответствующей области СВМН, в которых сохраняются окисленные формы металлов после высокотемпературной обработки в водороде, может быть следствием как термодинамических затруднений, вызванных большой разницей энергетических уровней окисленных металлов и водорода, так и координационной насыщенности оксидов металлов в матрице носителя (Al_2O_3). Хемосорбция водорода на более восстановленных металлах может рассматриваться^{23, 33, 37} как результат активации водорода по механизму донорно-акцепторного взаимодействия с переносом электронной плотности в обоих направлениях $\text{H} \rightleftharpoons \text{M}^{n+}$.

Анализ степеней окисления металлов и термодесорбционных характеристик хемосорбированного водорода позволяет сделать вывод о зарядовом распределении адсорбированных форм водорода. Так, хемосорбция водорода в прочно связанной атомарной форме ($\text{H}^{\delta+}$ -форма с $T_{\text{дес}} > 480^\circ\text{C}$), осуществляемая на электронодефицитных металлических частицах и на оксидах в низкой степени окисления, может быть связана с активацией водорода по донорно-акцепторному механизму с преимущественным переносом электронной плотности с молекулы водорода на свободные d -орбитали металла.^{23, 37} Наличие относительно слабо связанных форм водорода ($\text{H}^{\delta-}$ -форма с $T_{\text{дес}} \geq 300^\circ\text{C}$), характерных для монометаллических катализаторов с высокой концентрацией металла и биметаллических систем, содержащих объемные фазы восстановленного металла, обусловлено активацией водорода по механизму окислительного присоединения с переносом электронов от металла на разрыхляющую σ_u^* -орбиталь молекулы водорода.^{23, 27} Различная дисперсность восстановленных частиц металлов в свою очередь создает набор энергетически различных

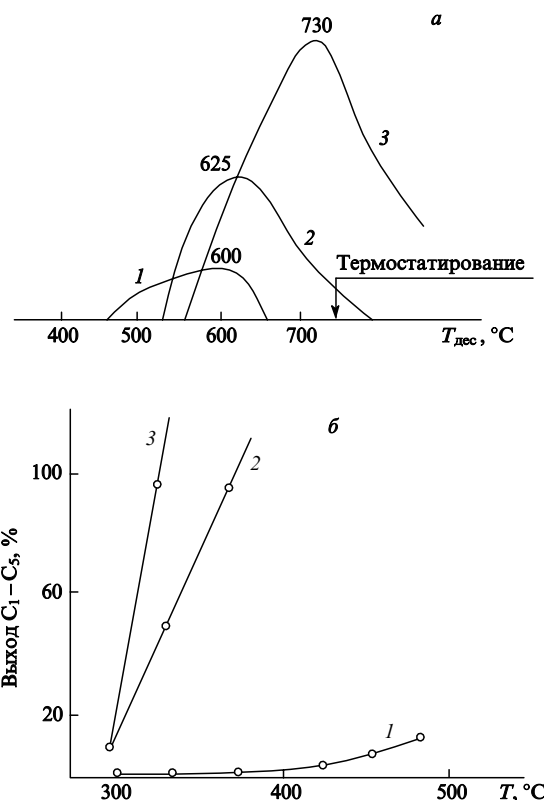


Рис. 3. Спектры термодесорбции водорода (а) и активность в гидрокрекинге циклогексана катализаторов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б). Концентрация кобальта, мас. %: 1 — 1.7; 2 — 3.0; 3 — 4.3

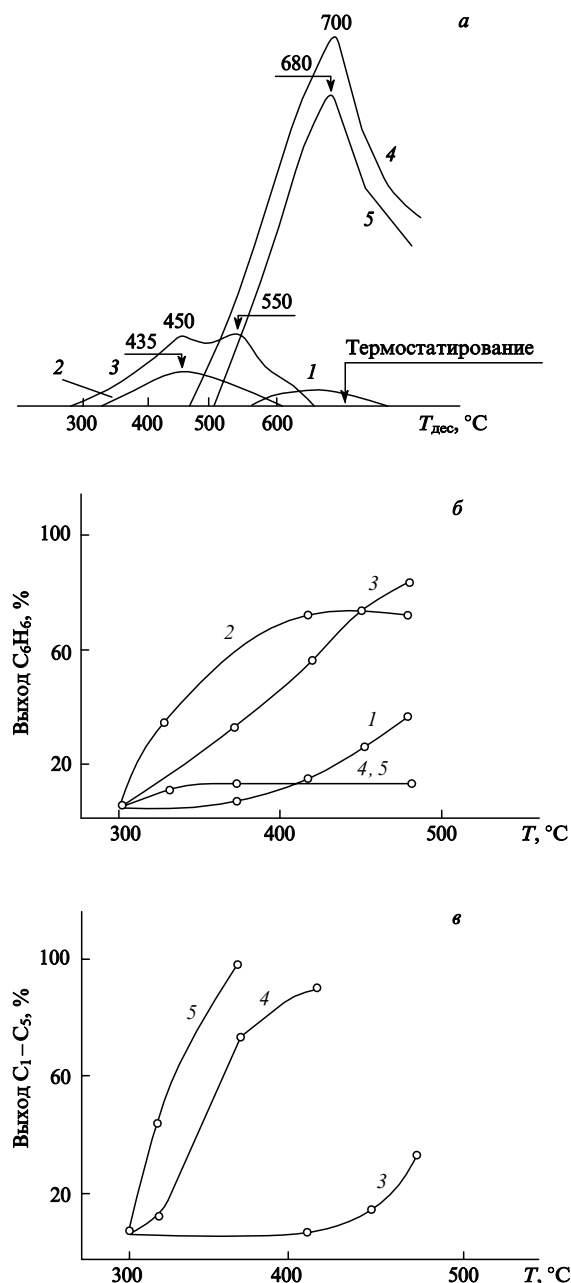


Рис. 4. Спектры термодесорбции водорода (а) и активность в дегидрировании (б) и гидрокрекинге (в) циклогексана катализаторов 0.1 мас.% Pd/Al₂O₃ (1) и Pd—Co/Al₂O₃ с содержанием кобальта 1.0 (2), 1.7 (3), 3.0 (4) и 4.3 (5) мас.-%

центров хемосорбции на поверхности. Так, показано,⁷³ что в зависимости от размера монодисперсные частицы платины на Al₂O₃ (23, 45 или 90 Å) хемосорбируют водород с различной энергией связи ($E_{\text{дес}} = 204, 113.4$ или 96.6 кДж·моль⁻¹).

Рассмотрим влияние состояния металлов и связанных с ним характеристик адсорбционных комплексов водорода на активность катализаторов в реакциях гидрокрекинга и дегидрирования углеводородов — циклогексана^{55,56} и *n*-пропана.⁶⁸ В алюмокобальтовом катализаторе с низкой концентрацией нанесенного металла (1.7 мас.-%), содержащем кобальт главным образом в окисленном состоянии (область СВМН) и частично в атомарно-дисперсной форме, количество хемосорбированного относительно прочно связанного водорода в $\text{H}^{\delta+}$ -форме невелико. Этот катализатор

проявляет невысокую активность в гидрокрекинге циклогексана (в продуктах обнаруживается ~10% C_1-C_5 -углеводородов (см. рис. 3,б, кривая 1) и параллельно протекающей реакцией дегидрирования (~6% бензола). Отношение выходов продуктов гидрокрекинга и дегидрирования составляет 1.7. С увеличением содержания кобальта в катализаторах до 3.0–4.3 мас.-% при резком, непропорциональном росту концентрации нанесенного металла увеличении количества прочно связанного водорода, хемосорбированного на слабо окисленных и мелкодисперсных частицах восстановленного кобальта, гидрокрекинг циклогексана протекает очень легко (выход C_1-C_5 95–99%; см. рис. 3,б, кривые 2, 3), а дегидрирование практически полностью подавляется (выход бензола 3.0–0.4%); отношение выходов продуктов гидрокрекинга и дегидрирования возрастает в 32–246 раз соответственно.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют, что для реакции гидрокрекинга требуется наличие слабо окисленных форм металлов, на которых хемосорбция водорода осуществляется с образованием прочно связанных $\text{H}^{\delta+}$ -комплексов ($E_{\text{дес}} > 250$ кДж·моль⁻¹; см. рис. 3,а; рис. 4,а). С повышением $E_{\text{дес}}$ хемосорбированного водорода способность катализаторов к расщеплению молекулы углеводорода усиливается, а температура полного превращения уменьшается (см. рис. 3,б, кривые 2, 3; рис. 4,в).

Анализируя взаимосвязь состояния хемосорбированного водорода с активностью исследуемых катализаторов, необходимо отметить, что при температуре 500 $^\circ\text{C}$, когда происходит превращение предельных углеводородов, таких как циклогексан, *n*-пропан, согласно данным метода ступенчатой термодесорбции, на поверхности остается только водород с $T_{\text{дес}} > 500^\circ\text{C}$ (см. рис. 2,а; рис. 3,а; рис. 4,а). $\text{H}^{\delta+}$ -Форма водорода, очевидно, не может вытесняться в процессе реакции с поверхности катализатора органическим компонентом реакционной смеси (H_2 + насыщенный углеводород) вследствие более слабой реакционной способности $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}-\text{H}$ -связей по сравнению со связью $\text{H}-\text{H}$ (см.³³). Водород, удерживаясь на поверхности в этой форме, способствует увеличению степени восстановления слабо окисленных высокодисперсных частиц металла, т.е. является модифицирующей добавкой, способной изменить электронные свойства поверхности катализатора.

Следовательно, повышенную активность в гидрокрекинге циклогексана проявляют катализаторы, содержащие на своей поверхности значительное количество прочно связанного атомарного водорода в $\text{H}^{\delta+}$ -форме. Это хорошо согласуется с тем фактом, что структурно-чувствительная реакция разрыва $\text{C}-\text{C}$ -связей легко осуществляется на парных координационно-ненасыщенных атомах металлов по механизму окислительного присоединения с образованием отрицательно заряженных углеводородных фрагментов (R_3C^-) (см.³⁷). Водород в $\text{H}^{\delta+}$ -форме способствует также увеличению степени восстановления координационно-ненасыщенных электронодефицитных атомов металла и тем самым ускоряет разрыв $\text{C}-\text{C}$ -связей в молекуле углеводорода. Кроме того, он, очевидно, принимает участие в гидрировании фрагментов (R_3C^-), образующихся при расщеплении $\text{C}-\text{C}$ -связей. Возможность одновременной активации $\text{H}-\text{H}$ - и $\text{C}-\text{C}$ -связей на одном и том же атоме металла (центре) показана в работе³⁷.

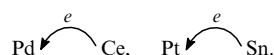
В процессах дегидрирования циклогексана и *n*-пропана наиболее активны биметаллические алюмоплатиновые и алюмопалладиевые катализаторы, содержащие невысокие концентрации промотора (1.0–1.7 мас.-% Co, см. рис. 4,б, кривые 2, 3; 1.0–2.5 мас.-% Se, рис. 2,б, кривая 3, или 2.0 мас.-% Sn),⁶⁸ в которых степень восстановления как благородного, так и неблагородного металла выше. Их окисленные формы менее электронодефицитны, чем в соответствующих монометаллических образцах. Эти катализаторы характеризуются хемосорбцией как $\text{H}^{\delta+}$ -формы водорода, так и $\text{H}^{\delta-}$ (см. рис. 2,а, и 4,а).

При дегидрировании существенная доля относительно слабо связанного атомарного водорода $H^{\delta-}$ в модифицированных катализаторах десорбируется с поверхности образцов, освобождая центры хемосорбции, на которых осуществляется активация C—H-связей молекул углеводорода. Эта стадия является лимитирующей в процессе дегидрирования.^{74,75} По наличию и содержанию $H^{\delta-}$ -формы водорода с $E_{дес} = 125 \div 250$ кДж·моль⁻¹, хемосорбированного на наиболее восстановленных центрах поверхности катализаторов, можно количественно оценить концентрацию центров активации C—H-связи и судить об активности катализаторов в процессе дегидрирования углеводородов.

Водород в $H^{\delta+}$ -форме ($T_{дес} > T$), хемосорбированный на слабо окисленных и высокодисперсных частицах металлов, при температуре реакции дегидрирования удерживается на поверхности катализаторов. Очевидно, этот водород может непосредственно участвовать в каталитическом акте дегидрирования, рекомбинируя с атомарным водородом $H^{\delta-}$, образующимся при разрыве C—H-связей в результате их активации на восстановленных центрах поверхности по механизму окислительного присоединения.³⁷ Кроме того, в процессе образования $H^{\delta+}$ -формы увеличивается степень восстановления электронодефицитных центров поверхности, и следовательно, увеличивается тем самым число центров для активации C—H-связей.

V. Заключение

Сочетание восстановленных и в различной степени окисленных металлов в исследуемых биметаллических катализаторах, осуществляющих хемосорбцию водорода по различным механизмам, обеспечивает их высокую хемосорбционную способность по отношению к водороду. Степень восстановления металлов в биметаллических катализаторах, определяющая прочность связи и зарядовое состояние различных форм хемосорбированного водорода, а следовательно, и направление процессов превращения предельных углеводородов, зависит от химической природы модифицирующей добавки (работы выхода, окислительно-восстановительного потенциала и др.), ослабляющей или усиливающей электронодонорные свойства благородного металла например,



Катализаторы, содержащие на своей поверхности центры хемосорбции комплексов типа $H^{\delta-}$ проявляют достаточно высокую активность в процессе дегидрирования углеводородов ($\text{Pd}-\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с 2.5 мас.% Ce). На катализаторах, содержащих центры хемосорбции обоих типов — $H^{\delta+}$ и $H^{\delta-}$ ($\text{Pd}-\text{Co}$, $\text{Pt}-\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$), превращение алканов осуществляется по двум направлениям: дегидрирование и гидрокрекинг, тогда как катализаторы, хемосорбирующие водород только в форме $H^{\delta+}$ ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$), направляют процесс в основном по одному маршруту — гидрокрекингу молекулы.

Хемосорбированный водород можно рассматривать не только как участника реакции дегидрирования или гидрокрекинга (гидрирование фрагментов молекулы углеводорода в процессе гидрокрекинга или рекомбинация с атомом водорода, образующимся при разрыве C—H-связи), но и как модификатор, создающий определенную степень окисления или восстановления металлов на поверхности катализаторов.

Литература

1. Н.Р.Бурсиан, С.Б.Коган. *Успехи химии*, **58**, 451 (1989)
2. О.В.Брагин, А.Л.Либман. *Превращения углеводородов на металлосодержащих катализаторах*. Наука, Москва, 1981
3. Т.Н.Бондаренко, Л.М.Кустов, А.А.Дергачев, А.Ю.Ходаков, В.Б.Казанский, Х.М.Миначев. *Кинетика и катализ*, **31**, 912 (1990)
4. Z.Knor. *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 231 (1983)
5. Л.В.Бабенкова, Н.М.Попова, И.Н.Благовещенская. *Успехи химии*, **54**, 177 (1985)
6. О.В.Крылов, В.Ф.Киселев. *Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах*. Химия, Москва, 1981
7. D.A.Dowden. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **79**, 99 (1982)
8. С.Моррисон. *Химическая физика поверхности твердого тела*. Мир, Москва, 1980
9. P.C.Richardson, D.R.Rossington. *J. Catal.*, **14**, 157 (1969)
10. P.P.M.M.Wittgen, C.Groeneveld, J.H.G.J.Janssens, M.L.J.A.Wetzels, G.C.A.Schuit. *J. Catal.*, **59**, 168 (1979)
11. W.C.Millman, M.Crespin, A.C.Cirillo, Jr., S.Abdo, W.Keith Hall. *J. Catal.*, **60**, 404 (1979)
12. P.Meriaudeau, M.Primet. *J. Mol. Catal.*, **61**, 227 (1990)
13. S.Colluccia, F.Boccuzzi, G.Ghiotti, C.Morterra. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **78**, 2111 (1982)
14. T.Ito, M.Kuramoto, M.Yoshioka, T.Tokuda. *J. Phys. Chem.*, **87**, 4411 (1983)
15. J.Kondo, H.Abe, Y.Sokata, K.Maruya. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **84**, 511 (1988)
16. S.Bernal, F.J.Botana, R.Garcia. *Catal. Today*, **2**, 73 (1983)
17. R.J.Levy, M.Primet. *Appl. Catal.*, **70**, 263 (1991)
18. D.A.Dowden, D.Wells. In *Actes 2-me Congres Interantional de Catalyse*. Paris, 1961. P.1489
19. G.T.Surrat, A.B.Kunz. *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 347 (1978)
20. L.I.Rodriges, F.Ruette, M.Rosa-Brussin. *J. Mol. Catal.*, **62**, 199 (1990)
21. Z.Zsoldos, T.Hoffer, L.Guczi. *J. Phys. Chem.*, **95**, 798 (1991)
22. G.G.Wepfer, G.T.Surrat, R.S.Weidman, A.B.Kunz. *Phys. Rev. B*, **21**, 2596 (1980)
23. J.Y.Sailard, R.Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2006 (1984)
24. R.C.Baetzold. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4271 (1983)
25. E.Shustorovich, R.C.Baetzold. *Science*, **227**, 876 (1985)
26. Ying H.Pan, D.P.Ridge. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3375 (1989)
27. S.Beran, Z.Slanina, N.Neshev, E.Proinov. In *Heterogeneous Catalysis. Proc. 6-th Int. Symp. Pt.1*. Sofia, 1987. P.330
28. J.-M.Hermann. *J.Catal.*, **118**, 43 (1989)
29. H.R.Aduriz, P.Bodnariuk, B.Coq, F.Figueras. *J.Catal.*, **119**, 97 (1989)
30. H.R.Aduriz, P.Bodnariuk, M.Dennehy, C.E.Gigola. *Appl. Catal.*, **58**, 227 (1990)
31. G.C.Bond, R.Yahua, B.Coq. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2297 (1990)
32. S.Hub, L.Hilaire, R.Touroude. *Appl. Catal.*, **36**, 307 (1988)
33. И.С.Ахрем, М.Е.Вольпин. *Успехи химии*, **59**, 1906 (1990)
34. J.H.Sinfelt. *J. Phys. Chem.*, **90**, 4711 (1986)
35. C.Lee, L.D.Schmidt. *J. Catal.*, **101**, 123 (1986)
36. I.R.Engstrom, D.W.Goodman, W.H.Weinberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8305 (1988)
37. Я.А.Дорфман. *Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления*. Наука, Алма-Ата, 1984
38. E.Shustorovich, A.T.Bell. *Surf. Sci.*, **205**, 492 (1988)
39. M.J.Dess, V.Ponec. *J. Catal.*, **119**, 376 (1989)
40. E.H.van Brockhoven, V.Ponec. *J. Mol. Catal.*, **25**, 109 (1984)
41. З.Паал. *Механизм катализа. Ч.2. Методы исследования каталитических реакций*. Наука, Новосибирск, 1984
42. О.В.Брагин, С.А.Красавин. *Успехи химии*, **52**, 1108 (1983)
43. G.A.Somorjai. *Science*, **227**, 902 (1985)
44. A.Sarcany. In *Heterogeneous Catalysis. Proc. 6-th Int. Symp. Pt.1*. Sofia, 1987. P.193
45. F.Zaera, G.A.Somorjai. *J. Catal.*, **84**, 375 (1983)
46. L.Margitfalvi, P.Seedlacsec, M.Hegedüs, E.Talas, F.Nagy. In *Proc. IX Int. Congr. Catal.* Calgary, 1988. P.1283
47. J.Volter, H.Lieske, G.Lietz. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **16**, 87 (1981)
48. J.Volter, G.Lietz, M.Uhlemann, M.Herman. *J. Catal.*, **68**, 42 (1981)

49. В.В.Розанов, А.В.Скляр. *Кинетика и катализ*, **24**, 909 (1983)
50. М.Масаи, Н.Хондаку, Т.Андо, С.Онака, К.Накахара. *Сёкубаи*, **19**, 56 (1977)
51. В.К.Дуплякин. В кн. *Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводов. Материалы Всесоюз. конф. «Сибирские чтения по катализу»*. Т.1. Новосибирск, 1987. С.74
52. А.С.Белый, В.К.Дуплякин, Ю.В.Фомичев. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **7**, 461 (1977)
53. Z.Pall, H.Zimmer, P.Tetenyi. *J. Mol. Catal.*, **25**, 99 (1984)
54. А.В.Зайцев, А.П.Тюпаев, В.Ю.Боровков, Е.А.Тимофеева, Г.В.Исагулянц, В.Б.Казанский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 759 (1986)
55. Л.В.Бабенкова, И.Н.Благовещенская, Н.М.Попова, Н.К.Надилов, Л.Ф.Лыкова, Н.И.Кондраткова. *Химия и технология топлив и масел*, **10**, 20 (1985)
56. Л.В.Бабенкова, И.Н.Найдина. В кн. *Развитие работ в области катализа в Казахстане*. Наука, Алма-Ата, 1990. С.12
57. Л.В.Бабенкова, Н.М.Попова, Е.В.Лунина, О.А.Крюкова, А.Г.Сармурзина, К.М.Курбанова. *Журн. физ. химии*, **61**, 2984 (1987)
58. Л.В.Бабенкова, И.Н.Благовещенская, Н.В.Воробьев, К.М.Кубанова. *Кинетика и катализ*, **28**, 1132 (1987)
59. Л.В.Бабенкова, А.Г.Сармурзина, К.М.Кубанова, Л.М.Курашвили. *Изв. АН КазССР. Сер. хим.*, (3), 53 (1986)
60. К.Х.Разиков, В.Н.Воробьев, Э.А.Сапожникова. В кн. *Труды I советско-индийского семинара по катализу*. Новосибирск, 1985. С.74
61. Л.В.Бабенкова, И.Н.Благовещенская, Н.М.Попова, Л.М.Курашвили. *Журн. физ. химии*, **58**, 1378 (1984)
62. H.Kobayashi, M.Yamaguchi, T.Ito. *J. Phys. Chem.*, **94**, 7206 (1990)
63. A.N.Mansoeir, J.W.Gook, D.E.Sayers. *J. Catal.*, **89**, 462 (1984)
64. А.С.Сасс, В.А.Швец, Г.А.Савельева, В.Б.Казанский. *Кинетика и катализ*, **26**, 1149 (1985)
65. Е.М.Мороз, W.A.Drozdoz, V.A.Ushakov, A.K.Dzhunusov, P.G.Tsygulinov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **41**, 104 (1990)
66. Л.С.Кравчук, Н.И.Ивашенко, С.В.Маркевич, И.П.Стремок, Т.В.Хорлашина, М.В.Зарецкий. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, (4), 72 (1978)
67. Г.В.Антошин, Е.С.Шпиро, В.Н.Беляцкий, О.П.Ткаченко, Х.М.Миначев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1913 (1983)
68. L.V.Babenkova, S.Szabo, Yu.G.Kulievskaya, V.G.Shalyuhin. *Acta Chim. Hung.-Models in Chemistry*, **129** (6), 831 (1992)
69. Н.М.Попова. *Влияние носителя и структуры металлов на адсорбцию газов*. Наука, Алма-Ата, 1980
70. Е.С.Шпиро, О.П.Ткаченко, Н.В.Беляцкий, В.Б.Казанский, Х.М.Миначев. *Кинетика и катализ*, **31**, 950 (1990)
71. Z.Zhang, W.M.Sachtler. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2313 (1990)
72. Л.В.Бабенкова, И.Н.Найдина, Н.М.Попова, Н.Р.Бурсиан, С.Б.Коган, Н.М.Подклетнова. *Журн. прикл. химии*, **63**, 158 (1990)
73. Л.В.Бабенкова, Н.М.Попова, Д.В.Сокольский, Ш.А.Душабаев. *Докл. АН СССР*, **273**, 1152 (1983)
74. Лью Кам Лок, Н.Г.Гайдай, С.Л.Киперман, С.Б.Коган. *Кинетика и катализ*, **32**, 72 (1991)
75. В.П.Ситник, Н.В.Некрасов, Т.В.Васина, В.И.Якерсон, О.В.Брагин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 727 (1990)

THE ROLE OF ADSORBED HYDROGEN SPECIES IN THE DEHYDROGENATION AND HYDROCRACKING OF SATURATED HYDROCARBONS ON SUPPORTED METAL CATALYSTS

L.V.Babenkova, I.N.Naidina

D.V.Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry

National Academy of Sciences, Republic Kazakhstan

142, Ul. K.Marx, 480100 Almaty, Republic Kazakhstan, Fax (3272)61-5722

The role of the definite hydrogen absorption complexes in dehydrogenation and hydrocracking of hydrocarbons over low-percentage mono- (Pt-, Pd/Al₂O₃) and bi-component (Pd — Co, Pd — Ce, Pt — Co, Pt — Sn/Al₂O₃) catalysts has been investigated. The combination of reduced to a variable degree oxidized metal species over the catalyst surfaces results in their high chemisorptivity to hydrogen and can effect a wide range of H₂ energy inhomogeneity and its high activity for conversion of saturated hydrocarbons. The catalysts containing preferentially a H^{δ-} type chemisorption sites on the surface are most active for dehydrogenation while those of a H^{δ+} type reveal the highest activity for hydrocracking. The twofold effect on the strongly bound atomic H^{δ+} species was shown. They take part not only in dehydrogenation also can promote reduction of electron-deficient surface sites, thus optimizing the number of C — H bond activation sites.

Bibliography — 75 references.

Received 5th April 1994