

УДК 541.128:547.313:549.07; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2023-3.15>

<https://orcid.org/0009-0005-0294-7198>

<https://orcid.org/0000-0002-7962-6107>

<https://orcid.org/0000-0003-1182-7460>

<https://orcid.org/0000-0002-2710-7233>

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА НАНЕСЕННЫХ РОДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ



Ө. НҮРПАН,
докторант,
annas-kz@mail.ru



С.Р. КОНУСПАЕВ,
доктор химических наук,
профессор,
srkonuspayev@mail.ru



Қ. ТОШТАЙ,
PhD, и.о. доцент,
Kainaubek.toshtay@gmail.com



Т.С. АБИЛЬДИН,
доктор химических наук,
ассоц. профессор,
Abildin54@mail.ru

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ,
Республика Казахстан, Алматы, 050040, пр. аль-Фараби, 71

Родий и платина, как самые активные катализаторы гидрирования ароматического кольца, в сравнительных условиях нанесены на γ - Al_2O_3 и сравнены их активности при гидрировании бензола в гексане.

Показано, что в изученных условиях родий проявляет большую активность, чем платина при гидрировании бензола в гексане при 80 °С и 40 атм. Катализаторы 3% Rh/ γ - Al_2O_3 3% и Pt/ γ - Al_2O_3 аттестованы методами РФЭС, РЭМ, БЭТ.

Обработкой и анализом РФЭ спектров показано, что на поверхности нанесенных катализаторов платина и родий находятся в металлическом состоянии. Обнаруженное количество родия на поверхности больше, чем платины, что, видимо, с тем, что платина уходит в поры в виде катиона и остается там недоступной для адсорбции и активации бензола. Снимками РЭМ показано состояние поверхности носителя. Для сравнения представлены результаты гидрирования на 3% Rh/БАУ. Определены химические составы точек на поверхности и кинетические параметры реакции.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гидрирование, родий, платина, окись алюминия, БАУ, бензол, гексан, водород.

ТАСЫМАЛДАҒЫШТАРҒА ОТЫРҒЫЗЫЛҒЫН РОДИЙ ЖӘНЕ ПЛАТИНА КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА БЕНЗОЛДЫ САЛЫСТЫРА ГИДРЛЕУ

Ә. НҰРЛАН, докторант, annas-kz@mail.ru

С.Р. КОНУСПАЕВ, х.ғ.д., профессор, srkonuspayev@mail.ru

Қ. ТОШТАЙ, доцент м.а, PhD, Kainaubek.toshtay@gmail.com

Т.С. АБИЛЬДИН, х.ғ.д., ассоциациялық профессор, Abildin54@mail.ru

ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ,
Қазақстан Республикасы, 050040, Алматы, әл-Фараби даңғылы, 71

Родий мен платинада, ароматты сақинаны гидрлеудің ең активті катализаторлары ретінде, салыстырмалы жағдайда γ - Al_2O_3 қолданып және олардың гександағы бензолды гидрлеу белсенділігімен салыстырылады. Зерттелген жағдайларда родий 80°С және 40 атм гександағы бензолды гидрлеу кезінде платинаға қарағанда көбірек активті болатындығы көрсетілген. 3% Rh/ γ - Al_2O_3 және 3% Pt/ γ - Al_2O_3 катализаторлары РФЭС, РЭМ, БЭТ әдістерімен зерттелген. РФЭ спектрлерін өңдеу және талдау арқылы платина мен родий катализаторларының бетінде металл күйінде екендігі көрсетілген. Табылған родий мөлшері платинадан гәрі бетінде көп, бұл платина катион түрінде тесіктерге еніп, бензолдың адсорбциясы мен активтенуіне қол жетімсіз болып қалады. РЭМ суреттері тасымалдаушының бетінің күйін көрсетеді. Салыстыру үшін 3% Rh/БАУ гидрлеу нәтижелері берілген. Бетіндегі нүктелердің химиялық құрамы және реакцияның кинетикалық параметрлері анықталды.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: гидрлеу, родий, платина, алюминий оксиді, БАУ, бензол, гексан, сутегі

COMPARATIVE HYDROGENATION OF BENZENE DEPOSITED BY RHODIUM AND PLATINUM CATALYSTS

A. NURLAN, PhD student KazNU, annas-kz@mail.ru

S.R. KONUSPAYEV, Doctor of Chemical Sciences, Professor, srkonuspayev@mail.ru

K. TOSHTAY, PhD., Associate Professor, Kainaubek.toshtay@gmail.com

T.S. ABILDIN, Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Abildin54@mail.ru

Rhodium and platinum, as the most active catalysts for hydrogenation of the aromatic ring, were applied to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ under comparative conditions and their activities during hydrogenation of benzene in hexane were compared. It is shown that under the studied conditions, rhodium exhibits greater activity than platinum during the hydrogenation of benzene in hexane at 80°C and 40 atm. It is more active than platinum when hydrogenating benzene in hexane at 80°C and 40 atm. The catalysts 3% Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3% and Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are certified by the methods of X-ray photoelectron spectroscopy, SEM, BET. Processing and analysis of the X-ray photoelectron spectroscopy showed that platinum and rhodium are in a metallic state on the surface of the deposited catalysts. The detected amount of rhodium on the surface is greater than platinum, which is probably because platinum goes into the pores in the form of a cation and remains inaccessible there for adsorption and activation of benzene. SEM images show the state of the carrier surface. For comparison, the results of hydrogenation at 3% Rh/BAC (birch activated carbon) are presented. The chemical compositions of the points on the surface and the kinetic parameters of the reaction were determined.

KEY WORDS: hydrogenation, rhodium, platinum, aluminum oxide, BAC, benzene, hexane, hydrogen

Введение. Проблема селективного гидрирования бензола в присутствии других ароматических соединений возникла в настоящее время в связи с тем, что в процессе получения автомобильного бензина широко используется процесс каталитического риформинга, направленный на повышение октанового числа бензина. В процессе риформинга из прямогонного бензина образуется до 50 % ароматических соединений, среди которых на долю бензола приходится до 10-15 %. Известно, что при не полном сгорании бензина, содержащего бензол, в выхлопных газах образуется сильнейший канцероген – бензопирен, поэтому по стандартам Евро бензола в бензине должно быть не более 1 %. Для удаления бензола используются различные ректификационные методы, но снизить его содержание ниже 1 % не удастся.

Для полного удаления бензола из бензина есть только способ его каталитического гидрирования в циклогексан, поэтому перед катализаторами возникла проблема создания новых катализаторов селективного гидрирования бензола, не затрагивая другие ароматические соединения, которые образуются при риформинге и имеют высокие октановые числа.

Реакция гидрирования бензола известна более 200 лет и самыми активными катализаторами были платиновые металлы и металлы d-группы. Однако анализ литературы показывает, что исследований, направленных на создание катализаторов селективного гидрирования бензола, не затрагивая другие ароматические соединения, как толуол, ксилолы и кумол, очень мало [1-18].

В работах [1-5] приводят сведения о необходимости селективного гидрирования бензола среди полициклических ароматических соединений, селективное гидрирование ароматических колец для повышения ценности лигнина, гидрирование полициклических ароматических углеводородов, входящих в состав пиролизного мазута. Они все используют процесс селективного гидрирования бензола, как одну из стадий в многофункциональных процессах. Обращение к катализу как к одному из методов достижения своей конкретной цели. В работе [1] при использовании 3% Pt/C гидрирование бензола проводят при температурах ниже 100 °С, гидрирование нафталина и антрацена идет при 280 °С и 90 атм, а гидрирование бифенила

и терфенила при 180 °С и 70 атм, а данных о селективности гидрирования бензола в сравнении с другими ароматическими соединениями не приводят. Для получения метилциклогександиизоцианата гидрированием бензольного кольца авторы [2] использовали $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 100°С и 3 Мпа, однако катализатор дезактивировался после гидрирования одной порции вещества. Для селективного гидрирования ароматических колец при синтезе лигнина авторы [3,4] использовали Ru , нанесенный на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Nb_2O_5 , условия гидрирования 30°С и давление водорода 3 МПа. Авторы [3,] обсуждают вопросы взаимодействия рутения с поверхностью носителей.

В работе [5] для получения реактивного топлива гидрированием полициклических ароматических соединений мазута использованы 1 % платина, нанесенная на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, показала высокую активность, которую авторы связывают не только с мезопористостью носителей, но и высокой дисперсностью платины. Процесс идет при 300°С в проточном режиме со скоростью 1,0 час⁻¹, наряду с гидрированием идут параллельные реакции крекинга и дегидрирования, обсуждаются варианты активации полиароматических соединений.

Если сравнивать металлы катализаторы по активности гидрирования бензола и других ароматических соединений, то наиболее активным будет родий, а ряд активности платиновых металлов замыкает рутений, затем будет никель и другие d-металлы. Авторы [6] сравнивали активность никелевых катализаторов при гидрировании бензола и толуола. Никель наносили на различные носители, как цеолиты HMS, HZSM-5, их смесь HZSM5-HMS, а также традиционные носители Al_2O_3 и SiO_2 . Среди этих катализаторов наибольшую конверсию по бензолу 99,1 % показал $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 130°С, этот же катализатор показал селективность 75,26 % при гидрировании смеси бензола и толуола. В работе [7] приводятся сведения о проведении гидрирования бензола в смеси с водой на границе раздела с использованием водорастворимых комплексах $\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-mSO}_3\text{Na})_3]$, найдены оптимальные условия проведения процесса.

Авторы [8] для гидрирования бензола применяли комплексные соединения рутения с гидротальцитом, которые проводят процесс с 100 % конверсией при 120°С и 60 атм в течение двух часов. Без рутения гидротальцит реакцию не проводит.

Как уже отмечено наиболее активными катализаторами гидрирования бензола является родий. Авторы [9-13] исследовали родиевые катализаторы, нанесенные на различные носители для селективного гидрирования бензола в присутствии других ароматических соединений при широком варьировании температуры и давления водорода. В качестве носителей использовали носители с высокой удельной поверхностью, как сибунит, БАУ (березовый активированный уголь), КАУ (косточковый активированный уголь). Известно, что твердость древесины передается на твердость угля, полученного из него. Береза и косточки слив, абрикосов являются наиболее твердыми древесными материалами. Сибунит, материал полученный в институте катализа им. Г.К. Борескова СОРАН, имеет структуру графита. В работе [9] приводятся сведения о взаимодействии родия, нанесенного на сибунит. Методом EXAFS изучены образцы Rh/C , приготовленные при 120°С и прокаленные при 350°С. Показано, что прямого взаимодействия родия с угольной подложкой для обеих образцов не наблюдается. Восстановление прокаленного образца показывает, что образуются

дисперсные частицы родия, которые даже при прокаливании при 500°C не подвергаются агломерации. Активность гидрирования бензола на прокаленных образцах выше, поскольку там формируются мелкие частицы металлического родия.

В работах [11-14] приведены результаты по разработке новых катализаторов селективного гидрирования бензола в присутствии других ароматических соединений. Активным металлом является родий, а в качестве носителей использованы активированные угли, обладающие высокой удельной поверхностью и высокой механической прочностью. При нанесении родия на сибунит, БАУ, КАУ найдены условия, когда селективность гидрирования бензола выше 90 % и в работе [11] показано, что на поверхности нанесенного катализатора методом РФЭС обнаружен $Rh^{\delta+}$, который обеспечивает селективное гидрирование бензола. В работе [12] показано хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными. Авторами работы [13] показано, что при нанесении родия на активированные угли, полученные из абрикосовых косточек и рисовой шелухи получаются такие результаты, как в [11]. При использовании в качестве носителя аморфного алюмосиликата с высокой удельной поверхностью с торговым названием «сираль-40» [14], родиевый катализатор показывает селективность гидрирования бензола составляет 84 %.

Авторы работы [15], приводят сведения что селективность гидрирования бензола в смеси с толуолом на Pd/Al_2O_3 составляет 76 %, которая значительно выше, чем на Pt/Al_2O_3 и Ni/Al_2O_3 .

В работах [16-18] приводятся сведения об использовании биметаллических катализаторов для гидрирования бензола, так в [16] рутений смешивается с никелем, а в [17] приводятся результаты применения бинарных рутений-платиновых катализаторов, а авторы [18] приводят сведения о смешанных катализаторах, как Ni-P, Ni-P/SiO₂, Ni-W-P/SiO₂. Все эти катализаторы показывают более высокую активность при гидрировании бензола по сравнению с никелем Ренея. Значения селективности гидрирования авторы [18] не приводят.

Таким образом, краткий анализ по созданию катализаторов селективного гидрирования бензола в присутствии других ароматических соединений приводит к выводу, что для решения этого вопроса необходимо понимание работы активного центра катализатора с привлечением современных физических методов.

Материалы и методы исследования. Для приготовления катализаторов использовали соли $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. В качестве носителей применяли БАУ (березовый активированный уголь) и $\gamma-Al_2O_3$. Гидрируемое соединение бензол, растворителем были гексан и этанол все они марки «ч».

Установка гидрирования. Гидрирование проводили в автоклаве, снабженной турбинной мешалкой, исключаяющим внешне-диффузионные факторы. Автоклав подсоединен в специальной установке КУВД (кинетическая установка высокого давления), позволяющим поддерживать постоянное давление водорода от 2 до 100 атм, корпус автоклава снабжен кожухом, через который с помощью термостата поддерживается постоянная температура. Установка КУВД позволяет измерять объем поглощенного водорода в ходе реакции. Автоклав снабжен специальным вентилем, позволяющим отбирать пробы в ходе реакции. Корпус автоклава турбинная мешалка и трубы подвода водорода выполнены из нержавеющей стали X18H10T, вентили из стали 45.

Приготовление катализаторов.

Катализаторы готовили пропиткой носителя по его влагоемкости. Для этого носители прокаливали в трубчатой печи в токе азота при 400°C в течении 4 часов. Затем определяли влагоемкость носителя. Рассчитанное количество солей наносимых металлов растворяли в количестве воды, соответствующей взятому объему носителя. Смешивали раствор солей металлов с носителем до образования пасты и оставляли на ночь в закрытом месте. На следующий день высушивали катализатор при тщательном перемешивании до образования порошка. После высушивания в сушильном шкафу при 120°C, катализатор помещали в трубчатую печь и восстанавливали в токе водорода 4 часа при 350°C. После остывания катализатора в токе водорода переносили в бюксик и хранили в эксикаторе над прокаленным силикогелем.

Физические методы исследования.

Удельную поверхность катализаторов и носителей определяли методом по адсорбции молекул азота на приборе «Сорбтоматик».

Рентгенофотозлектронная спектроскопия (РФЭС)

Все эксперименты были выполнены на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с использованием излучения $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ эВ, 150 Вт). Шкала энергий связи (Есв) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней золота и меди $Au4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Образцы наносились на двухсторонний проводящий медный скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывался с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась $Al2p$ линия от алюминия (Есв=74.5 эВ), входящего в состав носителя ($\gamma-Al_2O_3$) [19]. Как обзорные спектры, так и отдельные спектральные регионы записывались при энергии пропускания анализатора – 20 эВ. Определение относительного содержания элементов на поверхности катализаторов и отношение их атомных концентраций осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [20].

Растровая электронная микроскопия.

Исследования образцов катализаторов были выполнены на приборе JSM-6460 LV., позволяющим получать снимки с различной степенью разрешения. Химический состав точек определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), которая работает в паре с прибором, как специальная приставка.

Результаты и обсуждения. Вид кинетических кривых гидрирования бензола на 3% Rh/ $\gamma-Al_2O_3$ в гексане при различных температурах идентичны между собой (рисунк 1). На кинетической кривой можно выделить три участка. Начальный момент реакции скорость растет по мере поглощения водорода, в этот момент идет, видимо, разработка поверхности катализатора. На втором участке скорость достигает какого-то стационарного состояния, можно наблюдать участок с относительно постоянной скоростью. К концу реакции скорость резко снижается и к моменту достижения поглощения расчетного количества водорода останавливается.

Как и следовало ожидать с ростом температуры скорость реакции растет (рисунк 1), что позволяет получить линейную зависимость логарифма скорости от

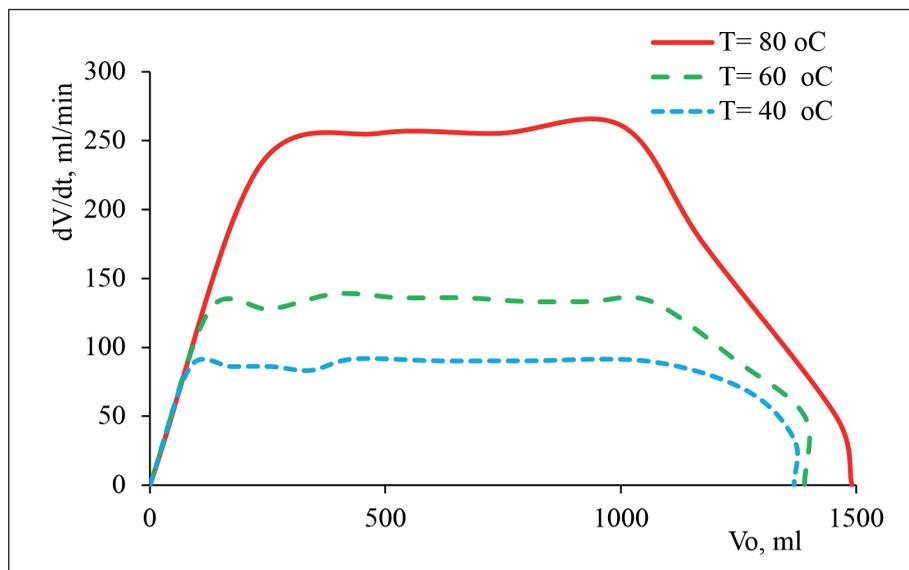


Рисунок 1 – Кинетические кривые гидрирования бензола на 3% Rh/ γ -Al₂O₃ в гексане при 40 атм и различных температурах

обратной температуры по уравнению Арениуса (рисунок 2). По углу наклона прямой на рисунке 2 можно рассчитать кажущуюся энергию активации скорости гидрирования бензола.

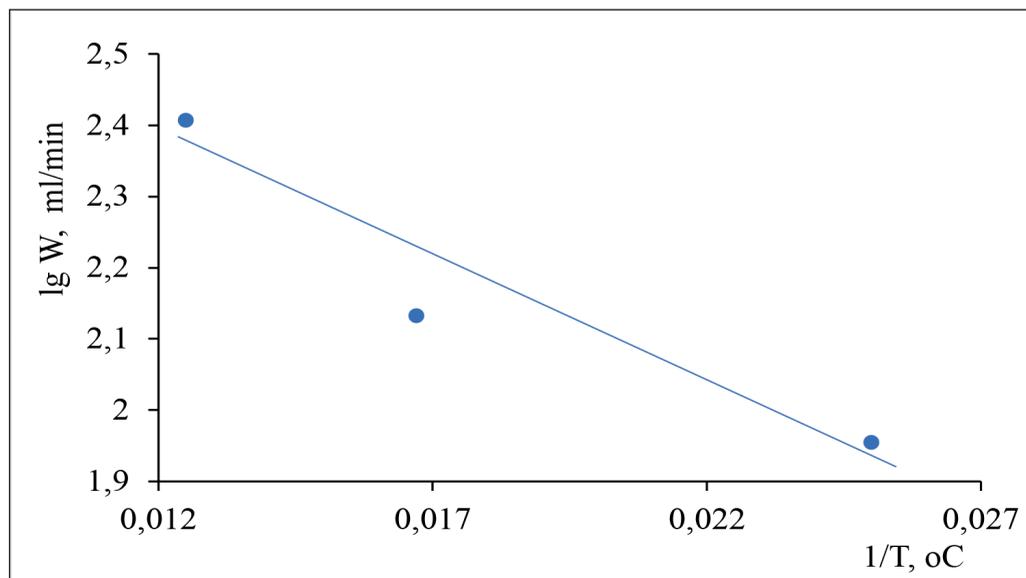


Рисунок 2 – Зависимость логарифма скорости гидрирования бензола на 3% Rh/ γ -Al₂O₃ от обратной температуры

На *рисунке 3* представлены кинетические кривые гидрирования бензола на 3% Rh/ γ -Al₂O₃ в гексане при различных давлениях водорода. С ростом давления водорода от 20 до 40 атм скорость реакции возрастает. Зависимость скорости реакции гидрирования представлена на *рисунке 4*, из которой следует, что в указанном отрезке давления водорода отмечается первый порядок по водороду.

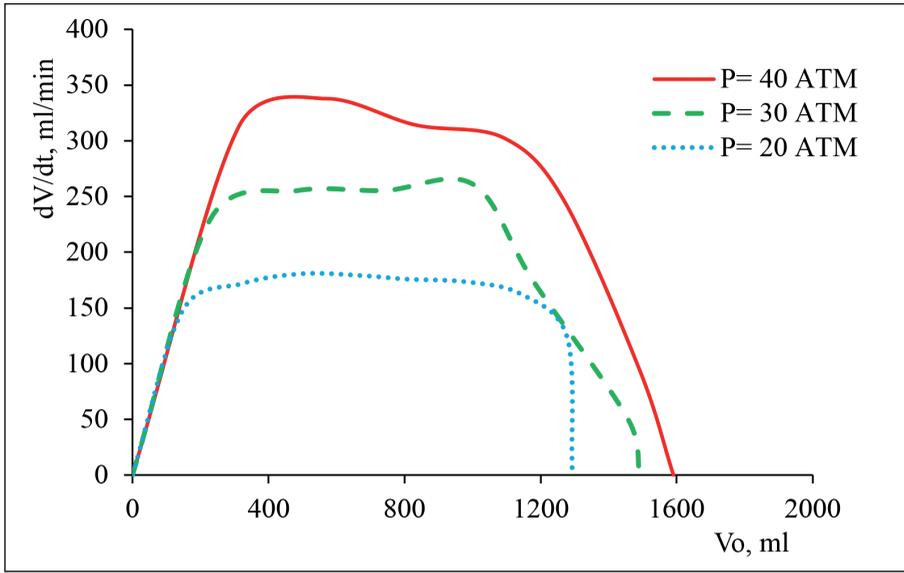


Рисунок 3 – Гидрирование бензола на 3% Rh/ γ -Al₂O₃ в гексане при 80°C и различных давлениях водорода

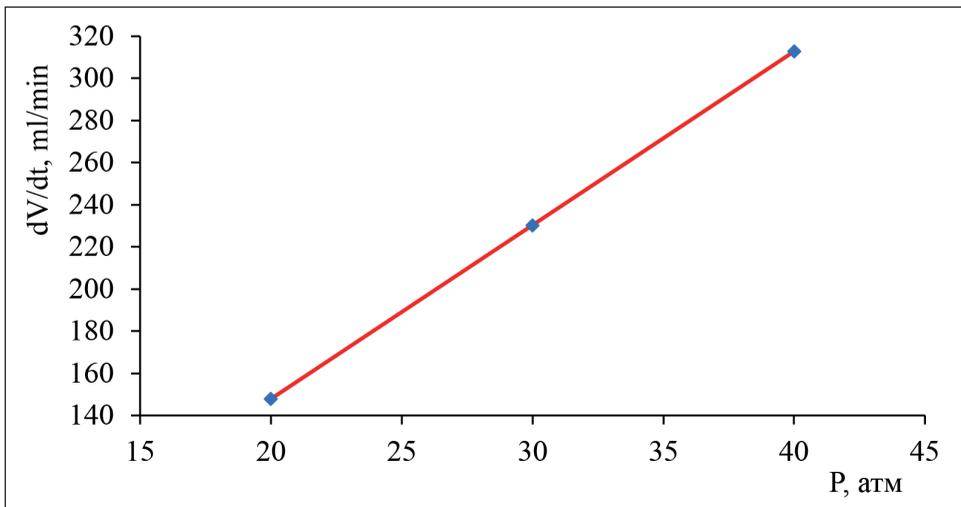


Рисунок 4 – Зависимость скорости гидрирования бензола на 3% Rh/ γ -Al₂O₃ в гексане при 80°C, от давления водорода

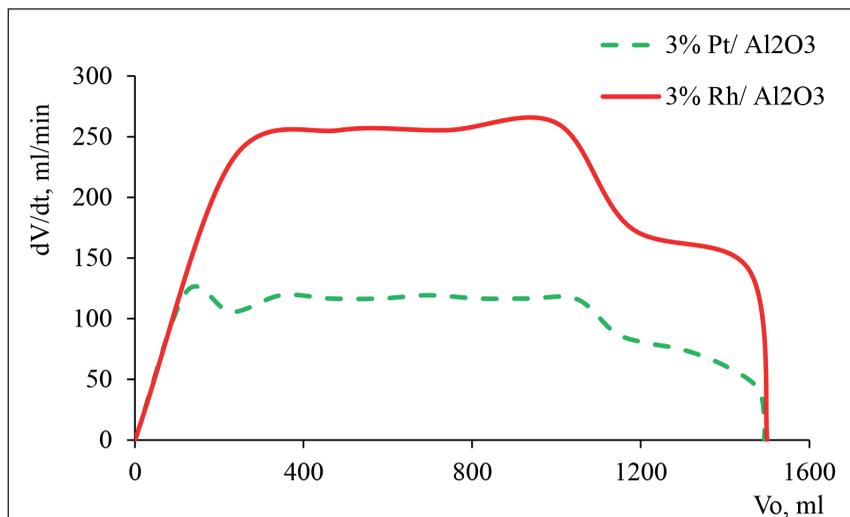


Рисунок 5 – Гидрирование бензола в гексане при 80°C, 30 атм, на Pt и Rh, нанесенных на γ -Al₂O₃

Скорость гидрирования бензола на родии в 2,5 раза выше на платине, что видно на *рисунка 5*, где сопоставлены кинетические гидрирования бензола на этих металлах, нанесенных на один и тот же носитель γ -Al₂O₃. Эти данные подтверждают известное мнение о том, что наиболее активным для гидрирования ароматического кольца является родий.

Далее родий, как самый активный металл гидрирования ароматического кольца, наносили на различные носители, кинетические кривые на катализаторах представлены на *рисунке 6*. При одинаковых условиях приготовления катализаторов, скорости

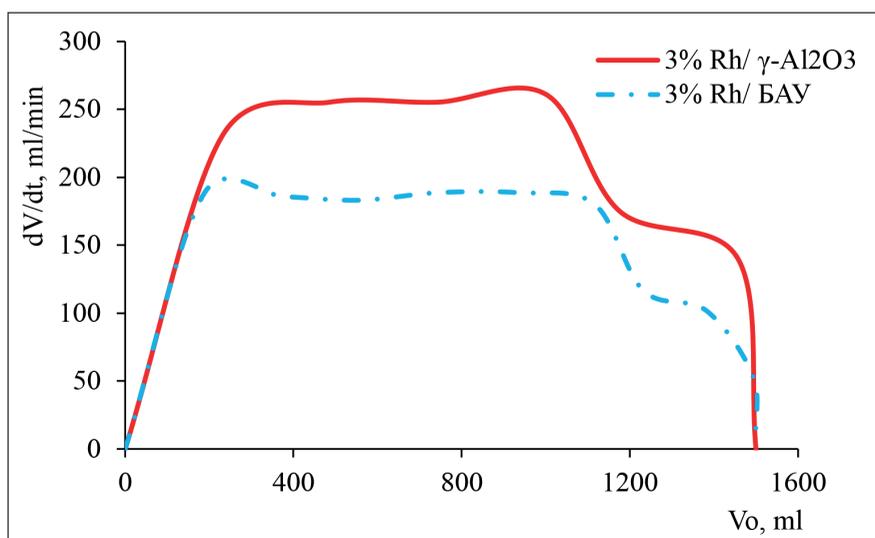


Рисунок 6 – Гидрирование бензола в гексане при 80 °С, 30атм на Rh, нанесенном на различные носители

гидрирования на окиси алюминия выше чем на БАУ, так если максимальная скорость на окиси алюминия составляет 250 мл/мин, а на БАУ порядка 190 мл/мин. Очевидно, влияние носителя проявляется через влияние на формирование металлических кластеров, на которых идет гидрирование. Чем мельче размер кластеров активного металла, тем доступнее они для реагирующих молекул, значит тем выше активность катализатора.

Результаты по определению удельных поверхности и распределение пор по пор по размерам методом БЭТ представлены в *таблице 1*. Из таблицы следует отметить, что площади поверхности угля, а также размеры и количество пор практически не изменяются при использовании катализаторов без восстановления и с восстановлением в токе водорода, однако при восстановлении можно заметить некоторое увеличение удельной поверхности от 934 до 988 м²/г, что может быть связано в появлением металлической поверхности после восстановления. Существенного изменения диаметров и размеров пор не наблюдается.

Таблица 1 – Характеристики 3% Rh/БАУ методом БЭТ

Катализатор	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	S _{общ} , м ² /г	D _{микро} , нм	D _{мезо} , нм
Rh/БАУ без восстанов.	0,298	0,269	934,0	0,6 – 0,8	-
Rh/БАУ восстановлен	0,319	0,265	988,0	0,6 – 0,9	-

Снимки РЭМ 3% Rh/БАУ приведены на *рисунке 7*. Снимки наглядно демонстрируют состояние поверхности БАУ, которые состоят из глордных волокон, при росте разрешения до 1 × 1000 и 1 × 3000 можно видеть овальные формы крупных. Металлических кластеров родия на поверхности не замечается, поскольку они более мелкие частицы, и их просто не видно.

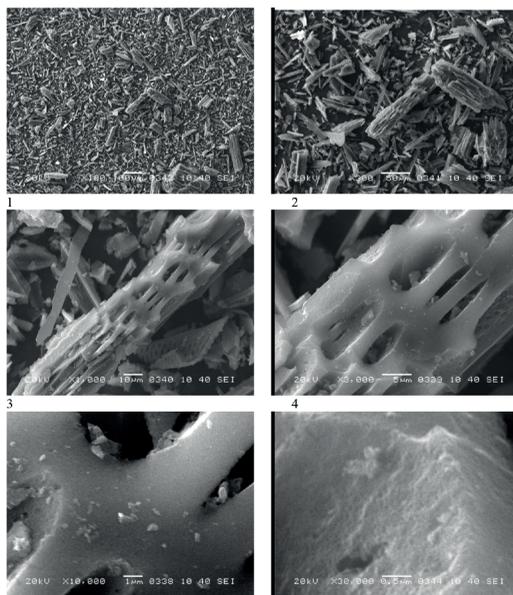


Рисунок 7 – Снимки РЭМ 3% Rh/БАУ разрешение: 1 – × 100, 2 – × 300, 3 – × 1000, 4 – × 3000, 5 – × 10000, 6 – × 30000

Приставка РЭМ позволяет определять химические составы точек на снимках РЭМ, так в *таблице 2* приведены химические составы 4 точек, из которых только точках обнаруживается родий. Обнаруженные количества родия в точках позволяет судить о неравномерности нахождения родия поверхности БАУ. Наряду с родием на указанных точках обнаруживаются ионы, поскольку катализатор готовили методом пропитки по влагоемкости, ионы хлора из хлоридов родия остались на поверхности. Катализатор от ионов хлора и других анионов катионов не отмывали. Содержание на поверхности ионов калия, кальция, магния и серы обязаны происхождению древесины березы в природе. Кислород на поверхности присутствовать обязан, поскольку все процессы получения активированного угля происходят в водной среде и атмосфере воздуха.

Таблица 2 – Химический состав точек 3% Rh/БАУ, определенных приставкой РЭМ

3% Rh/БАУ, % весовые							
точка	Rh	Cl	O	K	Ca	S	Mg
1	5.72	4.08	3.15			0.77	
2	2.39	1.84	3.59		0.42	0.41	
3		1.76	12.77	0.49			
4	1.78	1.1	6.53	0.11	0.3	0.36	
3% Rh/БАУ, % атомные							
нукте	Rh	Cl	O	K	Ca	S	
1	0.73	1.52	2.6			0.32	
2	0.29	0.66	2.83		0.13	0.16	
3		0.62	10.06	0.16			
4	0.22	0.39	5.13	0.04	0.09	0.14	

Катализатора 3% Rh/ γ -Al₂O₃, были аттестованы методом РФЭС, который позволяет характеризовать состояние металла на поверхности нанесенного катализатора. В противоположность этому образцу значение энергии связи основного пика (*рисунок 8*) Rh3d полученное для образца 3%Rh/Al₂O₃ составляет ~ 309 эВ, такое значение характерно для родия в составе хлорида или оксида. Однако следует отметить, что в спектре Rh3d дополнительно наблюдается плечо со стороны меньших значений энергии связи (~ 307 эВ), которое можно приписать металлическому родию. С помощью программы XPS-Peak было проведено разложение пиков в регионе Rh3d на отдельные спектральные компоненты. Результаты разложения представлены на *рисунок 8*. Отношение площадей пиков индивидуальных состояний металла и родия в составе оксида или хлорида (Rh⁰/Rh_{ок,Cl}) составляет – 0.32.

В *таблице 3* приведены химические составы исследованных образцов. Если приставка РЭМ дает только химические составы, то по спектрам РФЭС можно обсуждать полный химический состав поверхности Rh/ γ -Al₂O₃. Так поверхность окиси алюминия наносили 3 % расчетного количества родия, а на поверхности обнаружено 1,4 %. Можно полагать, что при нанесении хлорида родия проникают в микропоры, а при восстановлении остаются там и не участвуют в образовании кластеров металлического родия.

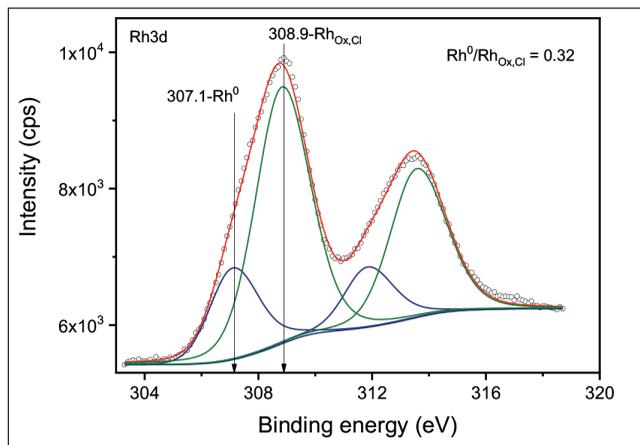


Рисунок 8 – Rh3d фотоэлектронный спектр образца 3% Rh/γ-Al₂O₃

Таблица 3 – Состав поверхности измеренных образцов Rh/Al₂O₃ в атомных процентах (ат.%) и атомное отношение Rh/Al

Образец	Rh-%	Al-%	Cl-%	C-%	O-%	Rh/Al
3%Rh-Al ₂ O ₃	1.4	31.7	4.0	12.1	50.7	0.05

Фотоэлектронные линии, обработанных спектров платины (Pt4d) (рисунок 9) позволяет сделать вывод, что в образце 3%Pt/Al₂O₃ платина находится преимущественно в металлическом состоянии, об этом свидетельствует значение энергии связи пика Pt4d_{3/2} (E_{св} = 315.1 эВ), которое типично для металла.

Значение энергии связи пика Pt4d_{3/2} полученное для образца 3%Pt/Al₂O₃ составляет 315.2 эВ, такое значение также характерно для платины в металлическом состоянии. Таким образом, можно сделать вывод, что в обоих измеренных образцах платина на поверхности присутствует в виде металла. Основная линия платины Pt4f перекрывается с линией Al2p от алюминия, то в этом случае нельзя корректно определить атомное отношение Pt/Al. Поэтому для этой цели использовались другие менее интенсивные линии платины и алюминия (Pt4d и Al2s), которые не перекрываются между собой.

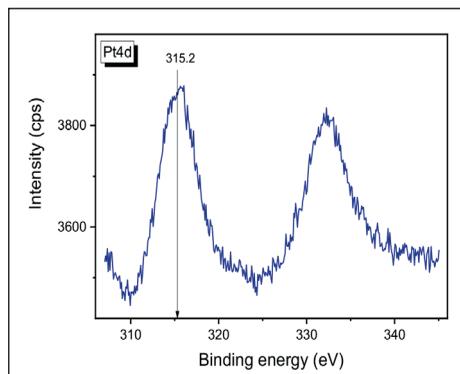


Рисунок 9 – Pt4d фотоэлектронный спектр образца 3% Pt/γ-Al₂O₃

Таблица 4 – Состав поверхности измеренных образцов Pt/Al₂O₃ в атомных процентах (ат.%) и атомное отношение Pt/Al

Образец	Pt-%	Al-%	Cl-%	C-%	O-%	Pt/Al
3%Pt-Al ₂ O ₃	0.3	35.1	1.3	11.7	51.6	0.008

В *таблице 4* представлены химические составы Pt/ γ -Al₂O₃. По сравнению в родием (*таблица 3*) количество платины на поверхности окиси алюминия значительно, так для 3 % обнаруживается 0,3 %. Из этих результатов можно сделать заключение, что платина по сравнению с родием больше проникает в поры носителей. Очевидно, более низкую активность платины по сравнению родием можно интерпретировать результатами *таблицы 4*.

Закключение. Проведено сравнительное гидрирование бензола на платине и родии, нанесенных на окись алюминия в гексане показало, что родиевый катализатор показывает большую активность по сравнению с платиной. Это согласуется с литературными данными, что самым активным металлом для реакции гидрирования является родий. При аттестации изученных катализаторов с комплексом физических методов, как РФЭС, РЭМ, БЭТ оказалось, что платина и родий на поверхности окиси алюминия находятся в металлическом состоянии. Химический анализ поверхности, полученные методами РФЭС, показывает, что родия на поверхности содержится больше, чем платины, так для 3% катализаторов на поверхности обнаруживается родия 1,4 %, а платины 0,3 %, хотя теоретически расчетное количество было три. Очевидно, при пропитке носителя хлоридом родия и платинохлористоводородой катионы металлов могут уходить в поры носителей. При восстановлении катализаторов в токе водорода, все катионы родия платины переходят в металлическое состояние. Металлические атомы родия и платины объединяются, образуя кластеры металлов, но некоторые могут оставаться в порах, в зависимости от характера связи с носителем. Так результаты показывают, что на поверхности больше родия, где активность гидрирования выше. Исходя из вышеприведенных результатов можно сделать следующие выводы: - Активность родия при гидрировании бензола в гексане при 80°C и 40 атм выше, чем на платине, приготовленных в таких условиях. - При сравнении двух носителей, на которые наносили родий, как самый активный металл, активность на окиси алюминия выше чем на БАУ. 

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Kalenchuk A., Bogdan V., Dunaev S., Kustov L. Influence of steric factors on reversible reactions of hydrogenation-dehydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons on a Pt/C catalyst in hydrogen storage systems // *Fuel*. – 2020. – N 280. – P. 118625.
- 2 Song Y., Ding X., Li F., Zhang D., Zhao X., Wang Y. A novel and green synthesis of methylcyclohexane diisocyanate: Reaction properties, deactivation and regeneration of Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst in benzene ring selective hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. – 2023. – N 651. –P. 119017.
- 3 Jiang W., Cao J. P., Zhao X. Y., Xie T., Zhu C., Xie J. X., Zhang J. L. Highly selective aromatic ring hydrogenation of lignin-derived compounds over macroporous Ru/Nb₂O₅ with the lost acidity at room temperature // *Fuel*. – 2020. – N 282. – P. 118869.

- 4 Jiang W., Cao J. P., Zhu C., Zhao M., Ni Z. H., Zhao X. Y., Bai, H. C. Catalytic hydrogenation of aromatic ring over ruthenium nanoparticles supported on α -Al₂O₃ at room temperature // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – 307. – P. 121137.
- 5 Oh, S. K., Ku, H., Han, G. B., Jeong, B., Jeon, J. K. Hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons over Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts in a trickle bed reactor // *Catalysis Today*. 2023, 411, 113831.
- 6 Peyrovi M. H., Parsafard N., Mohammadian, Z. Benzene selective hydrogenation over supported Ni (nano-) particles catalysts: Catalytic and kinetics studies // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2018. – N 26(3). – P. 521-528.
- 7 Vangelis C., Bouriazos A., Sotiriou S., Samorski M., Gutsche B., Papadogianakis G. Catalytic conversions in green aqueous media: Highly efficient biphasic hydrogenation of benzene to cyclohexane catalyzed by Rh/TPPTS complexes // *Journal of Catalysis*. – 2010. – N 274(1). – P. 21-28.
- 8 Sharma S. K., Sidhpuria K. B., Jasra R. V. Ruthenium containing hydrotalcite as a heterogeneous catalyst for hydrogenation of benzene to cyclohexane // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2011. – N 335(1-2). – P. 65-70.
- 9 Stakheev A. Y., Tkachenko O. P., Klement'ev K. V., Grünert W., Bragina G. O., Mashkovskii I. S., Kustov L. M. Formation of small rhodium metal particles on the surface of a carbon support // *Kinetics and catalysis*. – 2005. – N 46. – P. 114-122.
- 10 Foppa L., Dupont J. Benzene partial hydrogenation: advances and perspectives // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – N 44(7). – P. 1886-1897.
- 11 Konuspayev S. R., Shaimardan M., Nurbaeva D. R., Auevov A. B., Boronin A. I. Rhodium catalysts for the hydrogenation of benzene and its homologues in various solvents // *Petroleum Chemistry*. – 2010. – N 50. –P. 47-50.
- 12 Konuspayev S. R., Schaimardan M., Murzin D. Y. Kinetics of liquid-phase benzene hydrogenation on Rh/C // *Research on Chemical Intermediates*. – 2009. – N 35. – P. 1-11.
- 13 Jandosov J. M., Mansurov Z. A., Biisenbayev M. A., Ismagilov Z. R., Shikina N. V., Ismagilov I. Z., Shaymardan M. Mesoporous carbon-based rhodium catalysts for benzene hydrogenation // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2012. – N 14(1). – P. 37-40.
- 14 Конуслаев, С., Нурлан, А. Влияние способа приготовления катализатора Au-Rh/ASA на реакцию гидрирования бензола // *Вестник Евразийского национального университета имени ЛН Гумилева. Серия: Химия. География. Экология*. – 2021. – N 136(3). – P. 35-44.
- 15 Mashkovsky I. S., Baeva G. N., Stakheev A. Y., Voskoboynikov T. V., Barger P. T. Pd/Al₂O₃ catalyst for selective hydrogenation of benzene in benzene–toluene mixture // *Mendeleev Communications*. – 2009. – 2(19). – P. 108-109.
- 16 Zhu L., Sun H., Zheng J., Yu C., Zhang N., Shu Q., Chen B. H. Combining Ru, Ni and Ni (OH)₂ active sites for improving catalytic performance in benzene hydrogenation // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – 192. – P. 8-16.
- 17 Liu H., Fang R., Li Z., Li Y. Solventless hydrogenation of benzene to cyclohexane over a heterogeneous Ru–Pt bimetallic catalyst // *Chemical Engineering Science*. – 2015. – N 122. – P. 350-359.
- 18 Li H., Xu Y. Liquid phase benzene hydrogenation to cyclohexane over modified Ni–P amorphous catalysts // *Materials Letters*. – 2001. – 51(2). – P. 101-107.
- 19 Chastain, J., King Jr, R. C. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy // *Perkin-Elmer Corporation*. – 1992. – N 40. – P. 221.
- 20 Scofield J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1976. – 8(2). – P. 129-137.