

УДК 612.014.462.9:661.715.4

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА И C<sub>6</sub>-ЦИКЛИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ НА ФОРМЫ АДсорбЦИЙ****Мусаев Д., Арысбаева А.С., Абекова Ж.А.,  
Оралбаев А.Б.***Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент,  
e-mail: abekova68@mail.ru*

Систематическое исследование адсорбции C<sub>6</sub>-циклических углеводородов методом ИК – спектроскопии показало, что форма адсорбции существенно зависит от природы углеводорода и активной фазы катализатора. Поскольку селективность катализаторов в процессах превращения углеводородов в значительной степени определяется характером адсорбции исходных веществ, то эти данные могут быть использованы при оценке эффективности различных каталитических систем в процессах переработки углеводородного сырья.

**Ключевые слова:** адсорбция углеводородов, бензол, толуол, мезитилен, циклогексан, циклогексен, циклогексадиен-1,4, метилциклогексан

**EFFECT OF METAL AND NATURE C<sub>6</sub>-CYCLIC HYDROCARBONS  
ON THE FORM OF ADSORPTION****Musaev D., Arysbaeva A.S., Abekova Z.A.,  
Oralbaev A.B.***South Kazakhstan State University by named M. Auyezov, Shymkent,  
e-mail: abekova68@mail.ru*

Systematic study of the adsorption of C<sub>6</sub>-cyclic hydrocarbons by IR – spectroscopy showed that the shape of the adsorption depends on the nature of the hydrocarbon and the active phase of the catalyst. Since the selectivity of the catalysts in hydrocarbon conversion processes are largely determined by the nature of the adsorption of the starting materials, these data can be used to assess the effectiveness of various catalyst systems in processing hydrocarbon feedstocks.

**Keywords:** adsorption of hydrocarbons as benzene, toluene, mesitylene, cyclohexane, cyclohexene, 1,4-cyclohexadiene, metilsiklogeksan

ИК-спектроскопические исследования поверхностных соединений стали применяться в адсорбции и катализе в следующих работах [1-4].

Одним из первых явились интересующие нас системы – углеводороды, адсорбированные на нанесенных металлах [1-2].

Адсорбцию C<sub>6</sub>-углеводородов на металлах VIII группы и биметаллических системах изучили при 40°C. Физически адсорбированную часть удаляли эвакуированием системы. ИК-спектры снимали в области валентных колебаний С-Н в присутствии и в отсутствие водорода. Минимальное припускание в области 2100 см<sup>-1</sup> составляло 45 %.

Объектами исследования были циклические углеводороды различной природы: бензол, толуол, мезитилен, циклогексан, циклогексен, циклогексадиен-1,4, метилциклогексан. В изученных условиях хемосорбция данных углеводородов на носителе практически отсутствовала [3].

На рис. 1 (а) показаны ИК-спектры хемосорбированных углеводородов на родии.

Для всех углеводородов наблюдаются п.п. 3025, 3033, 3053 см<sup>-1</sup>. Наличие п.п. выше 3000 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о колебании С-Н при кратных связях. Сопоставление со спектрами соответствующих металло-комплексов и спектрами в газовой фазе позволяет сделать вывод об образовании поверхностных π-комплексов с плоско ориентированной структурой ароматического цикла. Связи С-Н в этих соединениях проявляются в ИК-спектрах в следствия их частичной деформации в направлении поверхности металла.

В присутствии водорода в спектре исчезают п.п. выше 3000 см<sup>-1</sup> и появляются две интенсивные полосы 2855 и 2925 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям С-Н в насыщенных алифатических структурах. Отсюда следует, что при адсорбции углеводородов происходит интенсивная диссоциация С-Н связей с отрывом водорода. При введении водорода в систему образуются полугидрированные формы, удерживаемые поверхностью родия σ-связями [3].

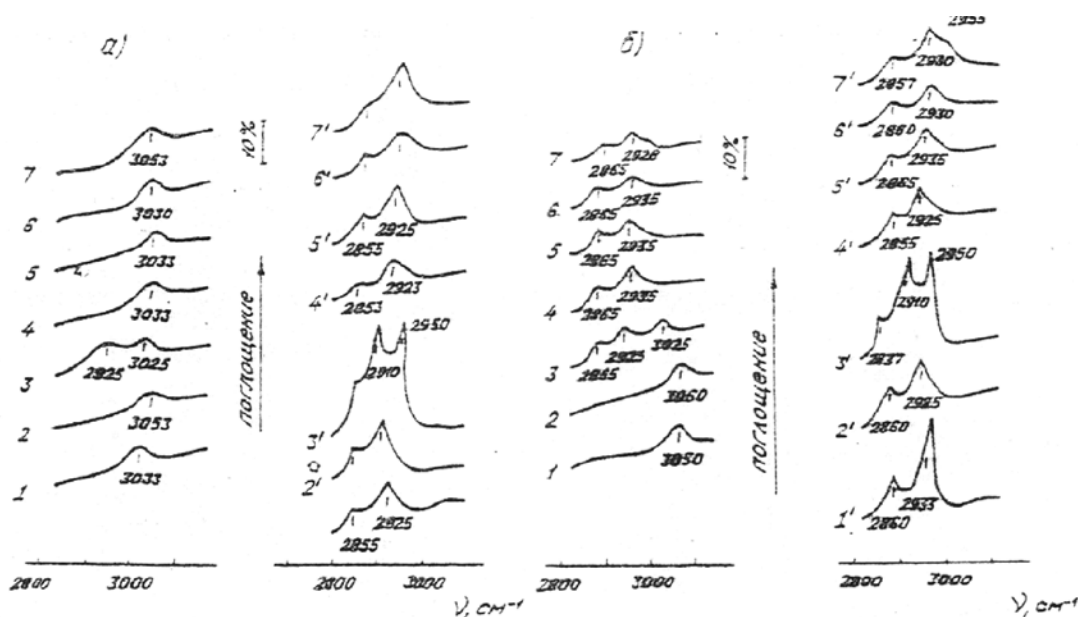


Рис. 1. ИК-спектры адсорбированных  $C_6$ -углеводородов на родии (а) и рутении (б): 1, 1' – бензол; 2, 2' – толуол; 3, 3' – мезитилен; 4, 4' – циклогексен; 5, 5' – циклогексадиен-1,4; 6, 6' – циклогексан, 7, 7' – метилциклогексан, в отсутствие (1-7) и в присутствии (1'-7') водорода

Иная картина наблюдается при адсорбции тех же углеводородов на рутении (рис. 1.б). Ароматические углеводороды адсорбируются в  $\pi$ -связанной форме, о чем свидетельствует появление в области валентных колебаний С-Н п.п., 3025-3060  $cm^{-1}$ . Однако при адсорбции других  $C_6$ -углеводородов на  $Ru$ , в отличие от  $Rh$ , наблюдается образование  $\sigma$ -связанных поверхностных форм, которому соответствует интенсивные п.п. при 2865 и 2925-2935  $cm^{-1}$ .

Интенсивности этих полос зависят от степени насыщенности циклических углеводородов. Все углеводороды неароматического характера адсорбируются многооточно по кратной связи с малой степенью диссоциации остальных  $CH_2$ -групп. Об этом, в частности, свидетельствует достаточная интенсивность п.п., относящихся к С-Н колебаниям в группах  $CH_2$  кольца. В случае адсорбции циклогексана часть С-Н связей также диссоциирует, однако, степень диссоциации остается незначительной.

На рис. 2 (а) приведены спектры углеводородов адсорбированных на платиновом катализаторе. При адсорбции ароматических углеводородов в спектре обнаруживаются узкие разрешенные п.п. в области 3025-3055  $cm^{-1}$ . Следовательно, и в этом случае образуются  $\pi$ -адсорбированные формы. Анализ спектров остальных углеводородов

свидетельствует об образовании как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -связанных форм.

$\sigma$ -связанные формы при адсорбции циклогексена и циклогексадиена характерны и для адсорбции на иридиевом катализаторе (рис. 2б, полосы 2865 и 2937  $cm^{-1}$ ). Однако, в данном случае это не единственная форма: как и на  $Pt$ , наличие полосы 3045  $cm^{-1}$  свидетельствует о присутствии адсорбированных  $\pi$ -форм  $C_6$ -циклов. При адсорбции бензола, толуола и мезитилена в спектре наблюдаются интенсивные п.п. 3025-3055  $cm^{-1}$ , характерные для  $\pi$ -форм.

$\pi$ -формы адсорбированных ароматических углеводородов и циклогексана образуются и на палладиевом катализаторе, о чем свидетельствуют п.п. в области 3045-3052  $cm^{-1}$  (рис. 3). Несколько иная картина наблюдается при адсорбции ароматических углеводородов на никеле. В этом случае отсутствуют п.п. во всей области колебаний С-Н. Однако, в присутствии водорода появляются п.п. в области 2865 и 2935  $cm^{-1}$ , что указывает на образование полугидрированных форм.

Для выяснения влияния олова на адсорбционные характеристики катализаторов проводили опыты на образце, содержащем только  $Sn$  (5 масс. %) на  $SiO_2$ . Было обнаружено полное отсутствие адсорбции углеводородов во всей изученной области.

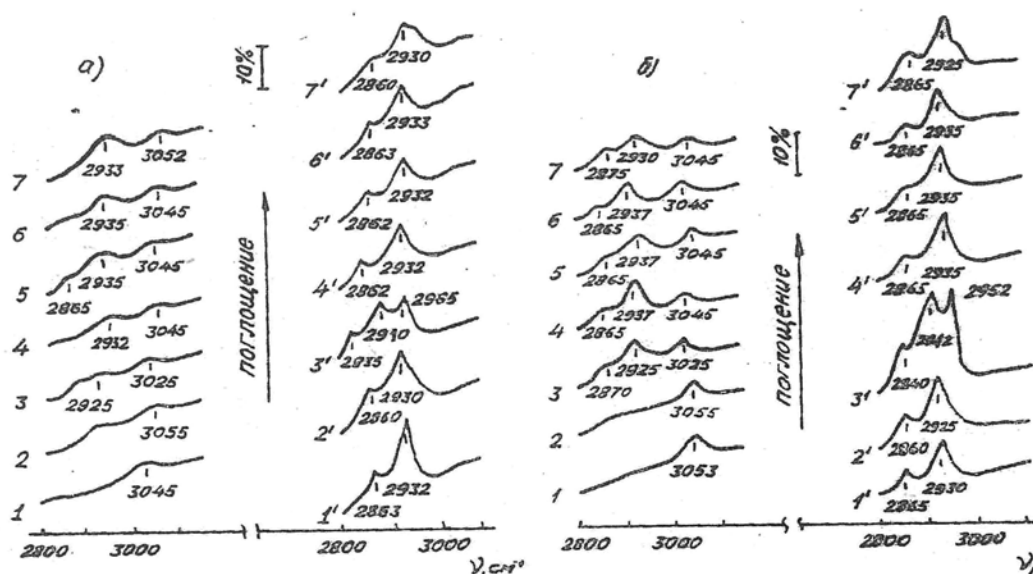


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированных  $\text{C}_6$ -углеводородов на платине (а) и иридии (б).  
Обозначения см. рис. 1

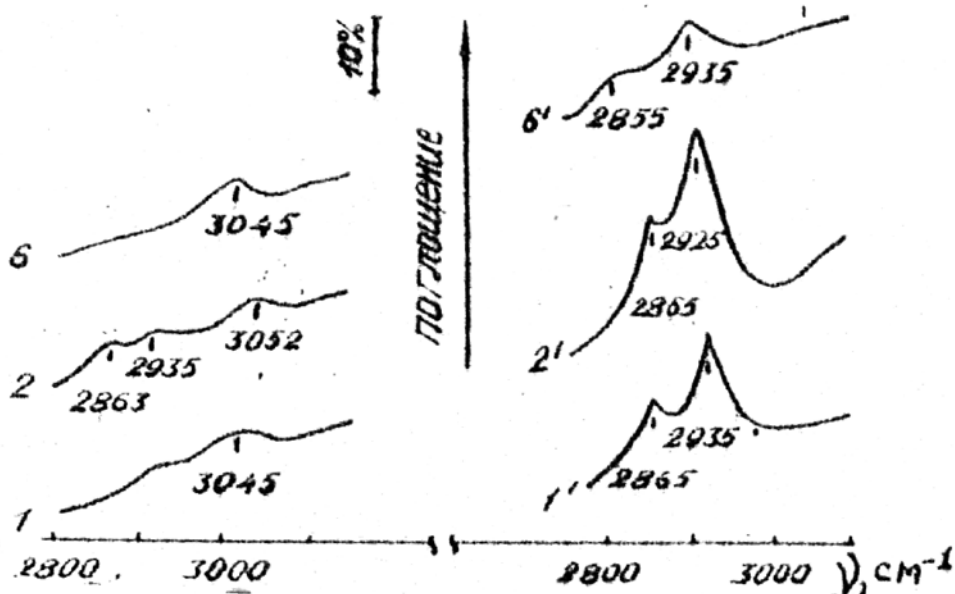


Рис. 3. ИК-спектры углеводородов адсорбированных на палладин. Обозначения см. рис. 1

При адсорбции  $\text{C}_6$ -углеводородов на  $\text{Ru-Sn}$  и  $\text{Rh-Sn}$  катализаторах в основном сохранялись те же закономерности, которые наблюдались на монометаллических системах, однако, интенсивность п.п., приписываемых  $\pi$ - и  $\sigma$ -связанным формам, уменьшалась. По-видимому, это обусловлено обогащением поверхности катализаторов оловом.

Информация о влиянии природы металла и структуры  $\text{C}_6$ -циклов на характер адсорбции, суммирована в таблице.

Как видно, ароматические углеводороды на всех изученных системах хемосорбируются с образованием поверхностных  $\pi$ -комплексов, при адсорбции других углеводородов образуются  $\sigma$ - или  $\pi$ , либо  $\sigma$ - и  $\pi$ -формы.

Характер диссоциативной адсорбции неароматических углеводородов, т.е. образование  $\pi$ - или  $\sigma$ -связанных поверхностных комплексов, в значительной мере определяется «средством металла» к водороду. На рутениевом катализаторе п.п. С-Н характеризуются малой интенсивностью (см. рис. 1б), что соответствует небольшой степени диссоциации С-Н связи. Напротив, для адсорбции на, Pt, Pd и Rh характерна сильная диссоциация С-Н связей.

С-Н связей, характерная для адсорбции на Rh, Pt, Ni соответствует низкой селективности и высокой каталитической активности этих металлов в процессах гидрирования углеводородов. В то же время введение олова приводит только к количественным изменениям адсорбции.

Таким образом, ИК-спектроскопическое исследование подтвердило, что адсорбционные характеристики изученных систем существенно зависят от природы основного металла и углеводородов [3-4].

Формы адсорбции  $C_6$ -циклических углеводородов на металлах VIII группы

Металл	Характеристики образующихся связей углеводорода с поверхностью						
	Бензол	Толуол	Мези-тилен	Цикло-гексен	Циклогексадиен 1.4	Цикло-гексан	Метил-цикло-гексан
Pt	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\sigma, \pi$	$\sigma, \pi$	$\sigma, \pi$	$\sigma, \pi$
Pd	$\pi$	$\pi$	-	-	-	$\pi$	-
Rh	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
Ru	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
Ir	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\sigma, \pi$	$\sigma, \pi$	$\sigma, \pi$	$\sigma, \pi$

Практически все углеводороды адсорбируются на Rh в  $\pi$ -связанной форме, а на Pt, и Ir характерно образование как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -связанных форм. Можно ожидать, что характер связей в адсорбированных  $C_6$ -циклических углеводородах будет влиять на селективность их превращений. В частности, необычно высокая селективность рутения в ряде процессов (например, при гидрировании бензола в циклогексен), по-видимому, связана с малой степенью диссоциации С-Н связей в цикле. Сильная диссоциация

Список литературы

1. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
2. Слинкин А.А. Структура и каталитические свойства нанесенных металлов // Итоги науки и техники. Сер.: кинетика и катализ. – М.: ВИНТИ, 1982. т.10. – С. 5-14.
3. Мусаев Джумат //Дисс. ...канд.хим.наук ИОХ АН СССР. – М.: 1988, – 161 с.
4. Харсон М.С., Мусаев Дж., Жанабаев Б.Ж., Киперман С.Л.  $\pi$ - и  $\sigma$ -формы адсорбированных  $C_6$ -циклических углеводородов на металлах VIII группы // Кинетика и катализ. – 1985. – Т.26. – №5. – С.1175-1180.