

«Добросовестный поставщик 2011 г.» и золотой медали по итогам добровольной сертификации за соблюдение действующего законодательства РФ в области поставок продукции, способность выпускать продукцию требуемого качества в установленные договорными сроки.

В 2012 г. по решению Комиссии по присуждению премии имени А.Н. Косыгина (председатель Комиссии — член Совета Федерации ФС РФ Н.И. Рыжков) коллектив ИППУ СО РАН стал лауреатом премии имени А.Н. Косыгина в области науки, техники и организации производства за 2011 г. за разработку и промышленное внедрение катализаторов нового поколения для базовых процессов нефтепереработки — риформинга и крекинга, обеспечивающих производство высококачественных бензиновых и дизельных топлив.

В 2013 г. ИППУ СО РАН стал лауреатом конкурса «100 лучших вузов и НИИ России» в номинации

«Лучший НИИ в области партнерства науки и производства».

По предложению администрации города Омска Институт проблем переработки углеводородов СО РАН включен в национальный реестр «Ведущие научные организации России».

Когда писалась эта статья, в адрес института пришло письмо от экспертного совета национальной премии «Экономическая опора России», извещающее о выдвижении ИППУ СО РАН на престижное звание «Образцовое предприятие».

Поздравляем коллектив ИППУ СО РАН с юбилеем и желаем здоровья, счастья, благополучия, новых открытий, смелых проектов и свершения творческих замыслов! ИППУ СО РАН должен и дальше продолжать двигаться вперед, сохраняя лучшие традиции отечественной науки, и развивать все новое, что будет служить интересам общества и укреплению России.

УДК 541.128.13 : 541.49 :
: 546.924

РОЛЬ ГИДРОЛИЗОВАННЫХ ФОРМ ПРЕДШЕСТВЕННИКА В ФОРМИРОВАНИИ АДсорбЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНЕСЕННОЙ ПЛАТИНЫ В КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/Al₂O₃

© 2013 г. **О.Б. Бельская,
Т.И. Гуляева, В.К. Дуплякин,
В.А. Лихолобов**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

Введение

Алюмоплатиновые катализаторы являются одной из наиболее востребованных каталитических систем в течение многих десятилетий и широко используются в нефтепереработке, нефтехимии, а также процессах обезвреживания газовых выбросов. В целях совершенствования каталитических характеристик данной системы было проведено большое

количество исследований, посвященных влиянию различных аспектов приготовления на каталитические закономерности. В основном эти работы направлены на оптимизацию химического состава катализатора, условий синтеза и активации и преследуют цель превзойти существующий уровень каталитических свойств в условиях проведения кон-

кретной реакции. В то же время количество работ, связанных с детальным исследованием процессов формирования алюмоплатиновых катализаторов, на основании которых могут быть установлены обобщения как фундаментального, так и прикладного характера, ограничено.

Так, при исследовании адсорбции традиционного предшественника активного компонента — $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ — на оксиде алюминия было установлено, что на поверхности носителя присутствуют металлокомплексы, различающиеся составом внутренней координационной сферы иона металла и природой связи металлокомплекса с поверхностью носителя [1–4]. Совместное использование спектральных методов (EXAFS, электронная спектроскопия) и десорбционных методик [4] позволило идентифицировать следующие формы адсорбированного предшественника: обогащенные хлоридными лигандами комплексы общей формулы $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$, связанные с носителем электростатическими силами (внешнесферная координация), и более глубоко гидролизованные комплексы различного состава ($[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$, $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]^{2-}$), закрепленные за счет вхождения OH-групп носителя в координационную сферу металлокомплекса (внутрисферная координация). Было установлено, что соотношение хлоридных комплексов и их гидролизованных форм зависит как от суммарной концентрации металлокомплекса [5], так и от природы OH-групп на поверхности оксида алюминия [6].

Для увеличения доли гидролизованных форм хлоридных комплексов платины, закрепленных на поверхности оксида алюминия с образованием внутрисферных комплексов, был предложен метод их гидротермального синтеза [7]. Сущность метода заключалась в проведении гидролиза предварительно адсорбированного хлоридного предшественника платины в гидротермальных условиях при температурах выше 100 °С. Было показано, что метод гидротермальной обработки системы $[\text{PtCl}_6]/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспе-

чивает контролируемый гидролиз адсорбированных металлокомплексов и стимулирует координационное закрепление соединений платины с возможным образованием полиядерных структур [8].

В то же время вопрос о роли состава предшественника и природы его взаимодействия с носителем в формировании адсорбционных и каталитических свойств нанесенного металла остается дискуссионным, учитывая существенные трансформации адсорбированных форм комплексов на последующих высокотемпературных стадиях синтеза катализатора. Целью настоящей работы являлось изучение влияния глубины гидролиза хлоридного комплекса платины (IV) и типа его связи с носителем на процесс формирования платиновых центров катализаторов $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, их адсорбционные свойства и активность в модельных реакциях превращения углеводородов.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов. Образцы с нанесенным на оксид алюминия металлокомплексом $[\text{PtCl}_6]/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием платины 2,0 мас.% были получены адсорбцией платинохлористоводородной кислоты из водного раствора на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Адсорбцию комплекса проводили в течение 20 мин при перемешивании, соотношение объем раствора : объем носителя составляло 10. Растворы платинохлористоводородной кислоты концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М готовились из кристаллогидрата $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («АУРАТ» ТУ 6-09-2026—87) непосредственно перед синтезом. В работе использовался $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CONDEA) с размером частиц 0,1–0,2 мм: $S_{\text{уд}} = 196 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{эф}} = 11,1 \text{ нм}$, $V_{\Sigma} = 0,55 \text{ см}^3/\text{г}$ и содержанием натрия и железа 0,003 и 0,021 % соответственно. Текстуальные характеристики носителя были получены на адсорбционном приборе Sorptomatic-1900 при анализе изотерм адсорбции-десорбции азота при 77,4 К. Сорбция $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ проводилась при комнатной температуре в течение 20 мин, затем гранулы образца с целью удаления нехемосорбированных компонентов раствора из порового пространства носителя тщательно промывались водой. Концентрация платины в растворе до и после сорбционного эксперимента определялась спектрофотометрическим методом [9].

Гидролиз адсорбированных хлоридных комплексов платины (IV) в гидротермальных условиях (ГТО) осуществлялся с использованием титановых автоклавов со стеклянными вкладышами. Обра-

Бельская О.Б. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-04-74. E-mail: obelska@ihcp.ru

Гуляева Т.И. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (3812) 67-22-16. E-mail: gulyaeva@list.ru

Дуплякин В.К. – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник того же института. E-mail: duplakina_mv@mystep.ru

Лихолобов В.А. – чл.-корр. РАН, директор Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-04-50. E-mail: val@ihcp.oscsbras.ru

зец $[\text{PtCl}_6]/\text{Al}_2\text{O}_3$, высушенный на воздухе при комнатной температуре в течение 48 ч (S1), помещался в автоклав и заливался водой в соотношении 1 : 10 твердой и жидкой фаз. Температура гидротермального синтеза варьировалась в интервале 120—190 °С, а длительность обработки — в интервале 3—12 ч (образцы S2—S6). Приготовленные таким образом образцы с содержанием платины 2,0 мас.% представлены в табл. 1. Дополнительно в аналогичных условиях были приготовлены образцы с более низким содержанием платины — 0,5 и 1,0 мас.% — для проведения каталитических тестов.

Кроме того, были синтезированы модельные образцы $[\text{PtCl}_6]/\text{SiO}_2$ и $[\text{Pt}(\text{OH})_6]/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием платины 2 мас.%. Образец $[\text{PtCl}_6]/\text{SiO}_2$ был получен пропиткой силикагеля раствором $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ по влагоемкости. Образец $[\text{Pt}(\text{OH})_6]/\text{Al}_2\text{O}_3$ — адсорбцией $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из избытка водного раствора, содержащего 10 % тетраметиламина. Адсорбцию гидроксокомплекса проводили аналогично $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в течение 20 мин при перемешивании и соотношении объем раствора : объем носителя, равном 10.

Метод термопрограммируемого восстановления.

Метод термопрограммируемой десорбции водорода. Хемосорбция H_2 и СО. Исследование процессов поглощения-выделения водорода проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 Micromeritics с детектором по теплопроводности. В экспериментах использовали смесь 10 % H_2 в аргоне. Чистота используемых газов (аргон, водород, гелий, кислород) составляла 99,999 об.%. Перед экспериментами образцы высушивались при 25 °С в течение 48 ч. Профили ТПВ представлялись в координатах TCD-сигнал — температура. Эксперименты

проводили в диапазоне температур 30—500 °С. Хемосорбцию водорода или монооксида углерода выполняли после термопрограммируемого восстановления и охлаждения катализатора в инертном газе до температуры эксперимента. Смесь 10 % H_2 в Ar или 9 % СО в He импульсами через равные промежутки времени подавалась в поток инертного газа-носителя аргона или гелия соответственно. Дозирование проводили при комнатной температуре до тех пор, пока сигнал детектора не становился постоянным. Расчет дисперсности металлов проводился с учетом следующей стехиометрии сорбции: $\text{H} : \text{Pt} = 1 : 1$, $\text{CO} : \text{Pt} = 1 : 1$ [10—12]. Спектры ТПД в интервале температур 30—500 °С были получены при десорбции водорода, предварительно адсорбированного при комнатной температуре.

Каталитические измерения. Кинетические исследования образцов в реакциях гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана проводились при атмосферном давлении в реакторе проточно-циркуляционного типа. Условия испытаний приведены в табл. 2. Перед каталитическими тестами образцы подвергались термообработке в окислительной (500 °С) и восстановительной (500 °С) среде. Результаты испытаний представлялись в виде кинетических зависимостей скорости реакции от парциального давления бензола (циклогексана). На основании измерений при нескольких температурах проводилась оценка энергии активации реакции. Удельная активность (число оборотов реакции TON) рассчитывалась как число молекул реагента, превратившихся на одном поверхностном атоме платины в секунду. Количество поверхностных атомов платины определяли, учитывая процентное содержание нанесенного металла и его дисперсность, полученную из данных хемосорбции СО или H_2 .

Превращение *n*-гептана осуществлялось в микрокаталитической установке, позволяющей реализовать модель интегрального химического реактора, работающего в изотермическом режиме идеального вытеснения при избыточном давлении от 0,02 до 3,0 МПа. Для сравнения активности и селективности катализаторов по кинетическим показателям [13] испытания проводились при фиксированном значении массовой скорости подачи *n*-гептана (15 ч^{-1}) и последовательном повышении температуры процесса от 400 до 520 °С. При анализе селективности превращения рассматривались реакции образования толуола, продуктов расщепления С—С связей и тяжелых углеводородов C_{7+} .

Таблица 1

Условия получения образцов (содержание платины – 2,0 мас.%)

Образец	Условия гидротермальной обработки	
	Время, ч	Температура, °С
S1	Не подвергался обработке	Не подвергался обработке
S2	6	120
S3	6	150
S4	6	190
S5	3	150
S6	12	150

Таблица 2

Условия проведения модельных реакций гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана

Параметр	Гидрирование бензола	Дегидрирование циклогексана
Общее давление, атм	1,0	1,0
Температура, °C	50–90	280–340
Начальное давление УВ, атм	0,05	0,19
Соотношение водород : УВ, моль/моль	19,0	4
Расход реакционной смеси, л/ч	1–10	1–10
Степень превращения	0,06–0,97	0,1–0,7

Обсуждение результатов***Влияние термического гидролиза адсорбированных хлоридных комплексов Pt(IV) на процесс восстановления платины***

Известно, что условия восстановления нанесенной платины определяются прочностью взаимодействия металлокомплекс — носитель, которая, как правило, зависит от химического состава предшественника. Информация о составе платиновых комплексов, закрепленных на поверхности образцов S1–S6, была получена методом EXAFS [7, 14]. Данный метод позволяет определять локальные структурные параметры (межатомные расстояния R, координационные числа N), которые сложно измерить другими методами из-за высокодисперсного состояния изучаемых объектов [1, 15]. В качестве стандартов для связей Pt—Cl и Pt—O использовались порошки $K_2[PtCl_6]$ и $H_2[Pt(OH)_6]$. Полученные значения координационных чисел для этих связей были нормализованы к общему координационному числу 6. Было показано, что при синтезе образца S1 в результате взаимодействия хлоридного комплекса платины (IV) с поверхностью оксида алюминия в процессе сорбции и сушки наблюдался заметный гидролиз предшественника: среднее координационное число по кислороду достигало 3 [7, 14]. Однако после гидротермальной обработки образца S1 при температурах 120 °C (S2) и 150 °C (S3) в EXAFS-спектрах наблюдалось изменение соотношения количества связей Pt—Cl (2,32 Å) и Pt—O (2,0 Å) в первой координационной сфере металла. Среднее координационное число по кислороду увеличивалось от 3 до 4,3 и 4,5 соответственно. Данные изменения в химическом составе сопровождались увеличением

доли координационно связанных форм платины от 15 до 50–80 % [7]. Следует отметить, что адсорбция платиновых комплексов снижает реакционную способность поверхности оксида алюминия: в выбранных условиях гидротермальной обработки не происходило образования значительного количества бемитной фазы и изменения текстурных характеристик носителя.

Для исследования влияния изменений в химическом составе предшественника и характере его взаимодействия с оксидом алюминия на процесс формирования частиц нанесенной платины был использован метод термопрограммируемого восстановления (ТПВ). Температурные условия восстановления адсорбированных комплексов могут рассматриваться в качестве характеристики прочности взаимодействия металлокомплекс — носитель [16–17]. Методом ТПВ были исследованы образцы S1-исходный и образцы S2 и S3 после термического гидролиза нанесенного комплекса (см. табл. 1). В качестве стандартного образца с минимальным взаимодействием металлокомплекс — носитель был дополнительно использован образец $[PtCl_6]/SiO_2$, приготовленный пропиткой силикагеля платинохлористоводородной кислотой. Из анализа профилей ТПВ (рис. 1, а) следует, что наиболее легко происходит восстановление платины в «пропиточном» образце $[PtCl_6]/SiO_2$. Поглощение водорода начинается при комнатной температуре и завершается в интервале температур 130–180 °C с $t_{\text{макс}} = 160$ °C. При переходе к алюмоплатиновой системе исчезает низкотемпературная область поглощения водорода, а высокотемпературная значительно расширяется и смещается в сторону больших значений температуры. Это говорит как о затруднении про-

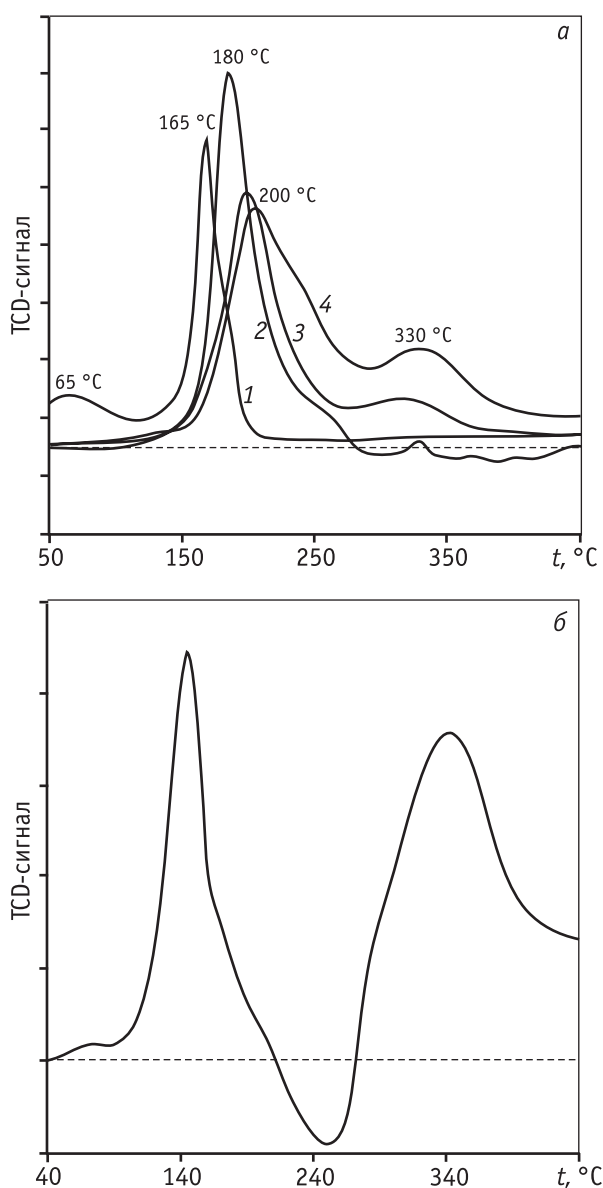


Рис. 1. Профили ТПВ образцов: а – $[\text{PtCl}_6]/\text{SiO}_2$ (1); $[\text{PtCl}_6]/\text{Al}_2\text{O}_3$: S1-исходный (2), после термического гидролиза при $t = 120^\circ\text{C}$ S2 (3) и 150°C S3 (4) в течение 6 ч; б – $[\text{Pt}(\text{OH})_6]/\text{Al}_2\text{O}_3$. Содержание платины во всех образцах 2 мас. %

цесса восстановления, вызванном более сильным взаимодействием адсорбированных комплексов с носителем, так и о более неоднородном характере такого взаимодействия. Так, для исходного образца S1 профиль ТПВ характеризуется широким пиком в диапазоне температур 150–270 °C с максимумом при 180 °C и выраженным плечом при 250 °C. Полученные данные согласуются с установленной методами ЭСДО и EXAFS неоднородностью химического состава комплексов, а также присутствием

как ионообменных, так и координационно связанных форм комплексов [7]. По мере увеличения степени гидролиза хлоридных комплексов и увеличения вклада координационного закрепления (образцы S2 и S3) происходит монотонное смещение максимума на кривых поглощения водорода в более высокотемпературную область (от 180 до 205 °C). Кроме того, значительно увеличивается доля металлокомплексов, для восстановления которых требуется температура выше 300 °C. Вероятно, наблюдаемое для образцов S2 и S3 увеличение вклада высокотемпературного процесса поглощения водорода является следствием более прочного взаимодействия с носителем гидролизованных форм комплексов. Для проверки данного предположения был выполнен синтез образца с адсорбированным на оксиде алюминия гидросокомплексом платины (IV) и проведен эксперимент по его термопрограммируемому восстановлению. Действительно, при использовании $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ как продукта полного гидролиза хлорплатината вклад высокотемпературных форм становится более выраженным (см. рис. 1, б). Однако присутствие также комплексов, восстанавливающихся при более низкой температуре, свидетельствует о важной роли не только химического состава адсорбированного предшественника, но и природы его взаимодействия с носителем.

Несколько восстановленные формы, полученные из хлоридного и гидролизованного предшественников, отличаются по своим адсорбционным и каталитическим свойствам, было исследовано с использованием методов хемосорбции молекул водорода и оксида углерода (II), а также модельных каталитических реакций превращения углеводородов.

Исследование адсорбционных свойств нанесенной платины

Для определения доли поверхностных атомов в частицах восстановленной платины (дисперсности) был использован метод селективной хемосорбции газов H_2 , CO [18–21]. Перед хемосорбционными измерениями образцы, представляющие собой закрепленные на оксиде алюминия хлоридные комплексы платины с различной степенью гидролиза (см. табл. 1), подвергались предобработке в двух режимах: восстановление металлокомплексов в токе водорода при 500 °C или восстановление в тех же условиях оксидных форм, полученных в результате введения дополнительной высокотемпературной окислительной стадии прокаливания при 500 °C (табл. 3).

Таблица 3

Значения дисперсности нанесенной платины

Образец	Восстановление без окислительной обработки	Восстановление после предварительной окислительной обработки	
	H/Pt*	H/Pt*	CO/Pt
S1	0,97–1,03	0,91–1,03	0,97
S2	0,92–1,03	0,89–1,01	
S3	0,75–0,77		0,90
S4	0,57		
S5			0,92
S6			0,86

* Каждое из приведенных значений воспроизведено не менее двух раз.

Из данных табл. 3 следует, что в результате восстановления платиновых комплексов в исходном образце S1 получены частицы с дисперсностью, близкой к предельной. Термический гидролиз при температуре 120 °C (S2) не привел к изменению дисперсного состояния металла. При восстановлении комплексов, гидролиз которых проводился в более жестких условиях при 150–190 °C (S3, S4), наблюдалось снижение дисперсности вплоть до 60 %. Возможно, более крупные платиновые частицы формируются в результате восстановления полиядерных комплексов, образование которых в условиях гидро-термальной обработки предполагалось нами ранее [8]. Введение предварительной окислительной обработки не изменило дисперсности исходного образца (близка к 100 %), при этом отмечается хорошее соответствие значений, полученных методами хемосорбции водорода и оксида углерода. При восстановлении поверхностных оксидных форм, полученных из гидролизованного предшественника, согласно данным хемосорбции CO происходило незначительное снижение дисперсности восстановленной платины от 92 до 86 % по мере увеличения времени гидролиза от 3 (S5) до 12 ч (S6) при температуре 150 °C.

Одним из подходов, который дает информацию о характере адсорбции водорода на восстановленных металлических центрах в зависимости от их электронной и/или структурной неоднородности является использование метода термопрограммируемой десорбции водорода (ТПД водорода) [22, 23]. Данным методом было проведено сравнительное исследование образцов с минимальной степенью гидролиза предшественника (S1) и после термического гидролиза при 150 °C (S3). На профилях ТПД для обоих образцов (рис. 2) наблюдалось выделение водорода

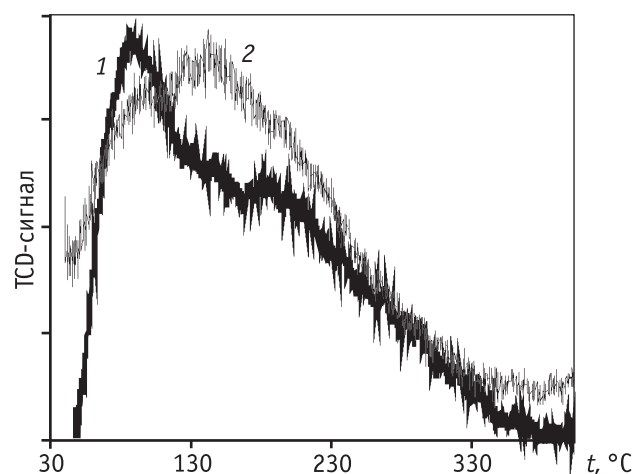


Рис. 2. Профили ТПД водорода образцов 2%Pt/Al₂O₃, полученных из хлоридного предшественника S1 (1) и гидролизованного предшественника S3 (2) в диапазоне температур 40–450 °C

практически во всем температурном диапазоне, что говорит об энергетической неоднородности центров его адсорбции. Для исходного образца десорбция водорода с максимальной скоростью происходила при температуре 90 °C. Кроме того, наблюдался неразделенный десорбционный пик в области 190 °C. Десорбция водорода с восстановленных форм платины, полученных из гидролизованного предшественника, характеризуется смещением десорбционного максимума в область более высоких (150 °C) температур. Такие различия в прочности удерживания водорода могут быть связаны не только с различиями в дисперсном состоянии нанесенной платины, но и с формированием из трудновосстанавливаемых форм платины центров, отличающихся более прочной адсорбцией молекул водорода.

Исследование каталитических свойств

Типичными модельными реакциями для тестирования каталитических свойств нанесенной платины являются реакции гидрирования бензола (50—100 °С) и дегидрирования циклогексана (280—340 °С), относящиеся к типу структурно-нечувствительных реакций [24—29]. Выбор реакции гидрирования бензола обусловлен мягкими реакционными условиями, образованием единственного продукта и отсутствием заметного зауглероживания поверхности. Известно, что при температуре ниже 100 °С гидрирование бензола на нанесенной платине имеет нулевой порядок по бензолу и близкий к единице по водороду. Лимитирующей стадией является поверхностная реакция между относительно прочно адсорбированным бензолом и слабо адсорбированным водородом [25, 26]. Ранее было показано, что в проведении этой реакции участвуют частицы металлической платины (Pt^0), в то же время ионные формы платины (Pt^+) являются менее активными, вероятно, вследствие более прочной адсорбции реагентов на таких центрах [25]. Дегидрирование циклогексана (ЦГ) также является одной из наиболее часто используемых модельных реакций для характеристики металлических центров катализаторов. Кроме того, это одна из основных реакций процесса риформинга бензинов. Поэтому в литературе имеется обширная информация о влиянии различных факторов на скорость реакции и удельную активность катализаторов. Среди них такие характеристики катализаторов, как размер кристаллитов металла, структура его поверхности, природа модифицирующих добавок, тип носителя, условия предобработки и т.п. [26—30].

В работе были исследованы образцы алюмоплатиновых катализаторов с концентрацией металла 0,5 и 1,0 %, приготовленные из хлоридного предшественника и гидролизованного в условиях ГТО при температуре 150 °С в течение 6 ч. Данные о дисперсности платины в данных образцах, полученные из результатов хемосорбции СО, приведены в табл. 4. Перед хемосорбционными и каталитическими измерениями образцы предобрабатывались в одинаковых условиях: были прокалены при 500 °С и восстановлены в токе водорода при 500 °С.

Результаты испытаний в гидрировании бензола представлены в виде кинетической зависимости скорости реакции от парциального давления бензола (P_B) (рис. 3). Полученные кинетические кривые (нулевой порядок по бензолу и отклонение от нуле-

вого порядка при малых парциальных давлениях бензола) хорошо описываются уравнением

$$W = \frac{k_1 P_B}{1 + \left(\frac{k_1}{k_3} + \frac{k_1}{k_2 P_H^3} \right) P_B},$$

полученным, исходя из следующего механизма с учетом необратимости всех стадий при низких температурах реакции и лимитирующей третьей стадии [25, 26]:

1. $C_6H_6 + Z \rightarrow C_6H_6Z (k_1)$.
2. $C_6H_6Z + 3 H_2 \rightarrow [C_6H_6Z] \cdot 3H_2 (k_2)$.
3. $[C_6H_6Z] \cdot 3H_2 \rightarrow C_6H_{12} + Z (k_3)$.

Анализ кинетических зависимостей в диапазоне температур 50—90 °С показал, что в результате

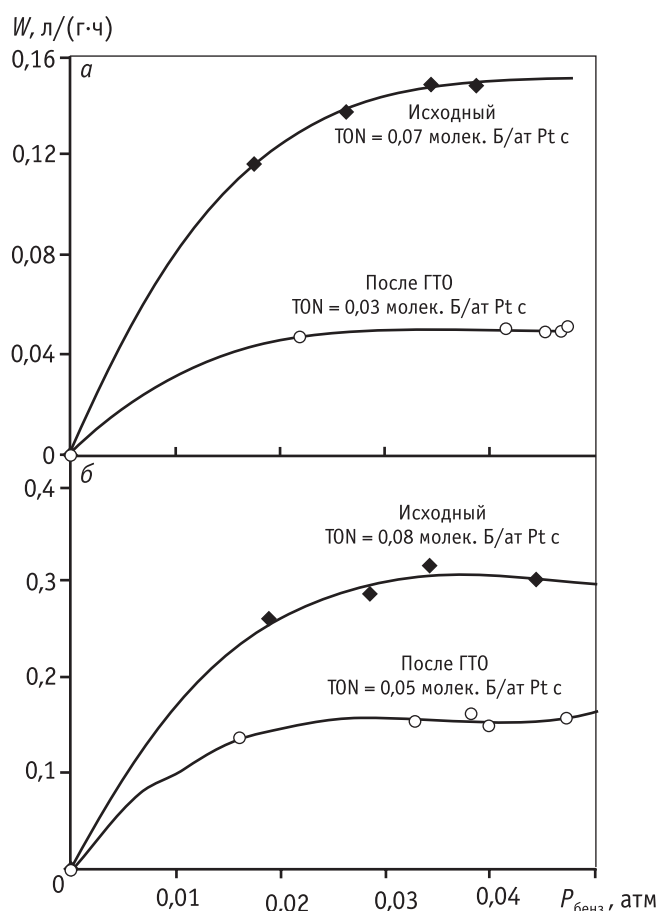


Рис. 3. Зависимость скорости реакции гидрирования бензола от парциального давления бензола, при температуре реакции 70 °С: а – образцы 0,5%Pt/Al₂O₃: исходный и после ГТО; б – образцы 1,0%Pt/Al₂O₃: исходный и после ГТО

гидротермальной обработки не происходит качественных изменений активных центров реакции: не изменяется форма кривых во всем диапазоне степеней превращения, в области высоких парциальных давлений наблюдается нулевой порядок реакции по бензолу, рассчитанные значения кажущейся энергии активации реакции $E_{\text{акт}}$ близки для всех исследованных образцов и составляют 14–16 ккал/моль.

На основании кинетических и адсорбционных измерений была рассчитана удельная активность образцов (число оборотов реакции TON). TON определяли из значений скорости реакции в области нулевого порядка при парциальном давлении бензола 0,05 атм. (табл. 4). Из сравнения значений удельной активности следует, что активность поверхностных атомов платины в исходных образцах, приготовленных с использованием хлоридного предшественника, близка во всем температурном интервале, что говорит об одинаковой природе гидрирующих центров в образцах с содержанием платины 0,5 и 1,0 мас.%. Гидротермальная обработка приводит к уменьшению TON, т.е. сокращению числа атомов, активных в реакции гидрирования бензола. В большей степени это различие (более чем в два раза) проявляется для образца с низким содержанием платины (0,5 % Pt) и, соответственно, с большей долей гидролизованых форм предшественника [5].

Полученные данные можно объяснить тем, что в присутствии гидролизованых комплексов происходит формирование не только платиновых кристаллитов, обладающих гидрирующей активностью, но и специфических платиновых центров, не активных в данной низкотемпературной реакции, но

доступных для адсорбции CO и H₂. Такие свойства, например, характерны для ионных форм платины [25, 31], не восстанавливающихся в условиях высокотемпературных обработок в среде водорода. Так, ранее [25] было проведено сравнение гидрирующей активности алюмоплатиновых образцов, содержащих различную долю ионной платины. В случае отсутствия ионных форм в образце А, приготовленном из карбонильных комплексов платины (см. табл. 4), удельная активность поверхностных атомов Pt была максимальной и составляла $0,13 \pm 0,02$ молек. Б/ат Pt_с с. При содержании неактивной в гидрировании ионной платины порядка 30 % (образцы В и С) активность, отнесенная к общему количеству поверхностных атомов платины, уменьшалась до $0,08 \pm 0,01$ молек. Б/ат Pt_с с. Данное значение TON близко к полученному в настоящей работе для исходных образцов с различным содержанием платины. Исходя из правила постоянства удельной активности, можно предположить, что в данных образцах только 60 % из доступных для хемосорбции атомов платины активны в реакции низкотемпературного гидрирования бензола. Гидротермальная обработка приводит к дальнейшему уменьшению TON и, следовательно, сокращению числа гидрирующих центров: доля активных поверхностных атомов уменьшается до 40 и 20 % для образцов с содержанием платины 1,0 и 0,5 % соответственно. Таким образом, реакцию низкотемпературного гидрирования бензола можно использовать в качестве количественного метода оценки состояния поверхностных атомов платины в восстановленных катализаторах. Преимущество такого подхода состоит в том, что дифференциация

Таблица 4

Сравнение удельной активности образцов в реакции гидрирования бензола

Образец	Дисперсность (по адсорбции CO)	Количество поверхностных атомов платины Pt _{ср} , мкмоль/г _{кат}	Удельная активность, молек. Б/ат Pt _с с		
			55 °С	70 °С	90 °С
0,5%Pt/Al ₂ O ₃ исходный	1,07	25,0	0,03	0,07	0,27
0,5%Pt/Al ₂ O ₃ ГТО	0,88	22,0	0,01	0,03	0,10
1,0%Pt/Al ₂ O ₃ исходный	0,91	45,5	0,03	0,08	0,30
1,0%Pt/Al ₂ O ₃ ГТО	0,79	39,5	0,02	0,05	0,25
А 0,49%Pt/Al ₂ O ₃ (carb.) *				0,13 *	
В 0,40%Pt/Al ₂ O ₃ *				0,08 *	
С 0,45%Pt/Al ₂ O ₃ *				0,08 *	

* Результаты опубликованы в [25]. Условия испытаний соответствуют использованным в настоящем исследовании.

платиновых центров проводится непосредственно после активации образца в среде водорода без контакта с атмосферой и жестких условий вакуумирования, что, как правило, происходит при исследовании электронного состояния металла физическими методами.

В работах [29, 31–33] было показано, что ионная платина, не участвующая в низкотемпературном гидрировании, в условиях реакционной среды высокотемпературных реакций формирует каталитические центры, отличающиеся повышенной активностью, устойчивостью к дезактивации коксом и серой, а также селективным осуществлением дегидроциклизации парафиновых углеводородов.

Исследование образцов, синтезированных с использованием гидролизованного предшественника, в высокотемпературной реакции дегидрирования циклогексана также показало их более высокую активность по сравнению с традиционными катализаторами, полученными из хлоридного предшественника. Кинетические зависимости, представленные на рис. 4, демонстрируют различие скорости реакции в широком интервале парциальных давлений циклогексана. Значения кажущейся энергии активации были рассчитаны, исходя из результатов каталитических экспериментов при температурах 280, 300, 320 и 340 °С. Значение 20 ккал/моль, полученное при использовании катализатора, синтезированного из хлоридного предшественника, соответс-

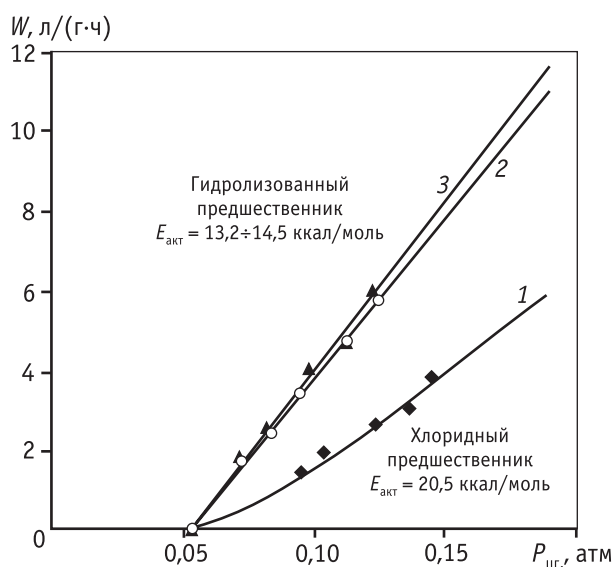


Рис. 4. Зависимость скорости реакции дегидрирования от парциального давления циклогексана. Температура реакции 280 °С. Образцы: 1,0%Pt/Al₂O₃ исходный (1) и после ГТО при 150 °С в течение 3 ч (2) и в течение 6 ч (3)

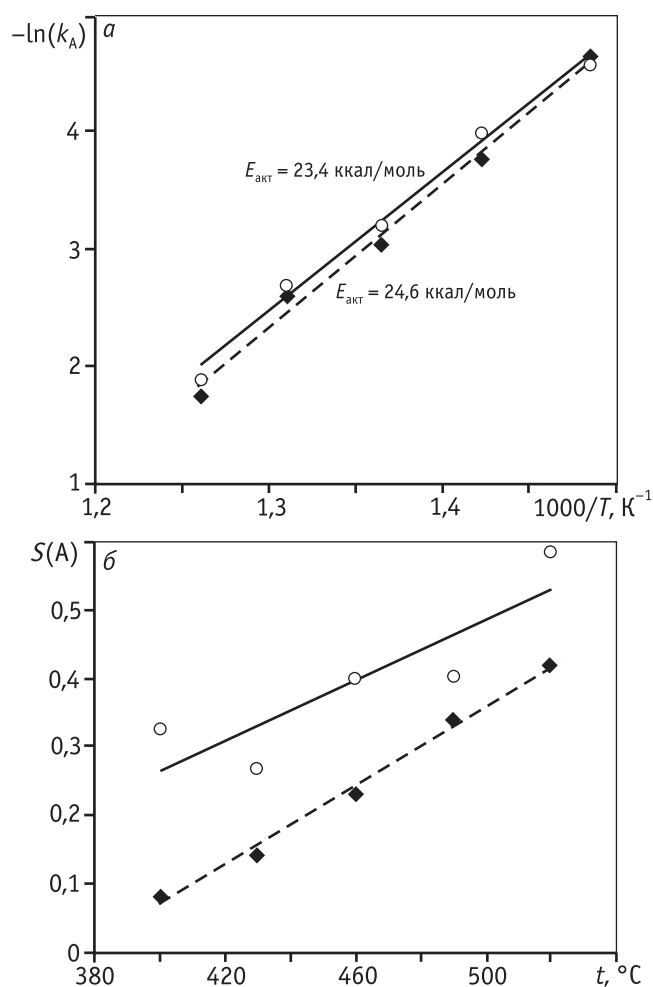


Рис. 5. Сравнение образцов 1,0%Pt/Al₂O₃ исходного и после ГТО 150°С, 6 ч в дегидроциклизации *n*-гептана: а – зависимость константы ароматизации от температуры реакции; б – зависимость селективности ароматизации от температуры реакции. ◆ – хлоридный предшественник; ○ – гидролизированный предшественник

твует значениям, приведенным ранее в [28]. Однако использование гидролизованных платиновых комплексов приводит к формированию каталитической системы, характеризующейся заметно меньшим значением энергии активации — 14 ккал/моль.

Исследование данных каталитических систем в реакциях превращения *n*-гептана в диапазоне температур 400–520 °С также показало влияние состава предшественника и характера его взаимодействия с носителем на каталитические свойства. Так, при близкой ароматизирующей активности (рис. 5, а) селективность по отношению к данной целевой реакции (рис. 5, б) заметно больше на образце, приготовленном с использованием гидролизованных

платиновых комплексов за счет уменьшения вклада реакций гидрогенолиза C—C связей.

Заключение

Проблема влияния состояния нанесенного металла на скорость и направления превращений является одной из наиболее актуальных в катализе. Первые попытки установить зависимость скорости каталитической реакции от размера частиц активного компонента были предприняты еще в конце 1930-х гг. Н.И. Кобозевым [34]. В начале 1950-х гг. Г.К. Боресковым было сформулировано правило о приблизительном постоянстве удельной активности катализаторов (УКА), имеющих одинаковый химический состав [35]. Позднее М. Будар с соавторами [36] назвал реакции, подчиняющиеся этому правилу, структурно-нечувствительными. Дальнейшие исследования влияния размера частиц на каталитическую активность металлов показали возможность реализации отрицательного и положительного размерных эффектов [37—39].

Поскольку размер нанесенных наночастиц активного компонента может влиять на относительные скорости отдельных стадий многомаршрутных каталитических реакций, это может приводить к изменению селективности образования тех или иных продуктов. В данном направлении исследований также были обнаружены как позитивные, так и негативные эффекты, а в некоторых случаях и независимость селективности от размера частиц [40—41]. В работах [42—43] показано заметное увеличение избирательности образования промышленно важных продуктов при уменьшении размера частиц. Например, кластеры платины, входящие в структуру цеолита, обеспечивали почти 100 %-ную селективность превращения *n*-гексана в бензол [42]. В каталитической системе Au/SiO₂ наночастицы золота размером 2—4 нм катализировали эпоксидирование пропилена, а частицы меньшего размера — его гидрирование [44—45].

В наши дни уже не вызывает сомнений тот факт, что размер частиц нанесенного металла во многом зависит от прочности взаимодействия соединения-предшественника с поверхностью носителя на стадии нанесения, которую можно регулировать, варьируя природу металлокомплекса и носителя. Минимальное взаимодействие происходит при синтезе катализаторов так называемого пропиточного типа, когда локализация раствора предшественника

происходит в объеме пор без сорбционного взаимодействия с носителем. При этом слабосвязанные с поверхностью носителя металлокомплексы способны к диффузии по поверхности носителя на стадиях термоактивации с образованием более крупных частиц металла.

В качестве примера варьирования свойств катализаторов при использовании предшественников различной природы можно привести работу [46], где для системы Pd/SiO₂ методом ТПВ было показано, что температура восстановления палладия увеличивалась при увеличении прочности взаимодействия предшественник — носитель в ряду H₂PdCl₄ (25 °C) < Pd(C₃H₅)₂ (100 °C) < Pd(NH₃)₄(OH)₂ (180 °C) = Pd(NH₃)₄Cl₂ (190 °C) и приводила к росту дисперсности металла. Аналогичное исследование выполнено по сопоставлению активности катализаторов Pt/Al₂O₃, полученных из различных соединений платины (H₂PtCl₆·6H₂O, Pt(NO₂)₂(NH₃)₂, [Pt(NH₃)₄]Cl₂) в реакциях окисления пропана и СО, гидрирования этилена и нафталина, дегидрохлорирования 1,1,1-трихлорэтана, гидрокрекинга гексана [47]. При этом обнаруженное уменьшение удельной активности с ростом дисперсности нанесенной платины авторы связывают с уменьшением металлического характера платиновых частиц малого размера.

Следует отметить, что практически отсутствуют работы, в которых результаты исследований на молекулярном уровне структуры адсорбированного предшественника, природы его связи с носителем были использованы для получения катализаторов с оптимальными поверхностными характеристиками и высокой активностью. К таким редким примерам можно отнести работу [48], в которой изучено влияние pH пропиточного раствора на характер взаимодействия аниона MoO₄²⁻ с носителем TiO₂. Было установлено, что в зависимости от pH раствора возможно закрепление предшественника в виде моно- и бизамещенных форм. Последние проявляют большую устойчивость к спеканию в процессе прокаливания и образуют согласно данным РФЭС и электронной спектроскопии более мелкие частицы MoO₃ на поверхности носителя. В результате катализатор при одинаковом количестве нанесенного металла показал вдвое большую активность в реакции селективного каталитического восстановления NO. Переход от координационно закрепленных «внутрисферных» комплексов к ионообменным «внешнесферным» формам при уменьшении pH пропиточного раствора повлиял на каталитичес-

кую активность нанесенной фазы в катализаторе $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [49]. Менее прочно связанные с поверхностью полимолибдаты, удерживающиеся на поверхности носителя электростатическими силами и/или посредством водородных связей, после прокаливании формировали дисперсную фазу, характеризующуюся более высокой восстанавливаемостью и концентрацией октаэдрических оксо-форм, способных к легкому сульфидированию. Полученный на их основе катализатор проявлял более высокую активность в реакции гидродесульфидирования тиафена [50]. Приведенные примеры однозначно показывают, что структура соединения предшественника и природа его взаимодействия с поверхностью носителя на начальном этапе синтеза способны оказывать заметное влияние на поверхностные характеристики и активность нанесенных катализаторов даже в том случае, когда реализуется многостадийный процесс приготовления катализатора. Наши исследования показали, что данный вывод справедлив и для каталитической системы $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Так, использование приема термического гидролиза адсорбированных комплексов, способствующего более прочному взаимодействию металлокомплекс — носитель на стадии закрепления предшественника, привело к формированию платиновых центров с адсорбционными и каталитическими свойствами, отличными от свойств нанесенного металла, полученного из хлоридных комплексов. При использовании гидролизованного предшественника нанесенная платина характеризуется более прочной адсорбцией водорода и пониженной активностью при низкой температуре. В то же время при высокотемпературных условиях данные катализаторы отличаются более высокой дегидрирующей активностью и селективностью в ароматизации *n*-гептана. Данный синтетический прием можно рассматривать как перспективный при создании высокоселективных катализаторов дегидроциклизации *n*-алканов без дополнительного модифицирования носителя и введения полиметаллических композиций.

Литература

1. Spieker W.A., Liu J., Hao X., Miller J.T., Krop A.J., Regalbuto J.R. // *Appl. Catal. A: General*. 2003. Vol. 243. P. 53.
2. Santhanam N., Conforti T.A., Spieker W., Regalbuto J.R. // *Catal. Today*. 1994. Vol. 21. P. 141.
3. Shelimov B. N., Lambert J.-F., Didillon B. // *J. Molec. Catal. A: Chemical*. 2000. Vol. 158. P. 91.
4. Бельская О.Б., Карымова Р.Х., Кочубей Д.И., Дуплякин В.К. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 5. С. 754.
5. Бельская О.Б., Маевская О.В., Арбузов А.Б., Киреева Т.В., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. // *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 51. № 1. С. 106.
6. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Маевская О.В., Гуляева Т.И., Казаков М.О., Лавренов А.В., Лихолобов В.А. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2013. Т. 21. С. 317.
7. Бельская О.Б., Карымова Р.Х., Кочубей Д.И., Дуплякин В.К. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 5. С. 764.
8. Бельская О.Б., Дроздов В.А., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Мороз Э.М., Зюзин Д.А., Паукштис Е.А., Ларина Т.В., Дуплякин В.К. // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50. № 6. С. 916.
9. Гинзбург С.И., Гладышевская К.А. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М.: Наука, 1965. С. 159.
10. Carbello L., Swirano C., Wolf E.E., Carberry J.J. // *J. Catal.* 1978. Vol. 52. P. 507.
11. Freel J. // *J. Catal.* 1972. Vol. 25. P. 149.
12. Prasad J., Murthy K.R., Menon P.G. // *J. Catal.* 1978. Vol. 52. P. 515.
13. Островский Н.М., Белый А.С., Коломыцев Ю.Н., Дуплякин В.К. // *Химия и технология топлив и масел*. 1986. № 10. С. 13.
14. Бельская О.Б., Мироненко Р.М., Гуляева Т.И., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 5. С. 616.
15. Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: ВО Наука, 1992.
16. Hurst N.W., Gentry S.J., Jones A. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1982. Vol. 24. № 2. P. 233.
17. Lieske H., Lietz G., Spindler H., Völter J. // *J. Catal.* 1983. Vol. 81. P. 8.
18. Boudart M., Spenadel L. // *J. Phys. Chem.* 1960. Vol. 64. № 2. P. 204.
19. Gruber H.L. // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66. P. 48.
20. Боронин В. С., Полтораки О.М., Туракулова А.О. // *Журнал физической химии*. 1974. Т. 58. № 2. С. 258.
21. Карнаузов А.П. // *Кинетика и катализ*. 1971. Т. 2. № 6. С. 1520.
22. Anderson J. R., Fogar K., Breakspere R.J. // *J. Catal.* 1979. Vol. 57. P. 458.
23. Miller J.T., Meyers B.L., Modica F.S., Lane G.S., Vaarkamp M., Koningsberger D.C. // *J. Catal.* 1993. Vol. 143. P. 395.

24. Maatman R. W., Mahaffy P., Hoekstra Ph., Addink C. // J. Catal. 1971. Vol. 23. P. 105.
25. Bogomolova O.B., Ostrovskii N.M., Smolikov M.D., Belyi A.S., Duplyakin V.K. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. Vol. 40. P. 131.
26. Островский Н.М., Пармалиана А., Фрустери Ф., Маслова Л.П., Джордано Н. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. №1. С. 78.
27. Островский Н.М., Ошуркова О.В., Богомолова О.Б., Шитова Н.Б. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 1169.
28. Belskaya O.B., Ostrovskii N.M., Demanov Yu.K. // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. Vol. 60. P. 119.
29. Бельская О.Б., Дуплякин В.К. // Исследование металлических центров алюмоплатиновых катализаторов с использованием модельных реакций превращения углеводородов. Тезисы VII Российской конференции «Механизмы каталитических реакций», 3—8 июля 2006 г., г. Санкт-Петербург, 2006. С. 20.
30. Ciapetta F.G., Wallace D.N. // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 1972. Vol. 5. № 1. P. 67.
31. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 38.
32. Ostrovskii N.M., Chalganov E.M., Demanov Yu. K., Kolumytsev Yu.N., Bogomolova O.B. // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. Vol. 41. № 2. P. 277.
33. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б., Давыдова З.А. // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. Вып. 6. С. 1283.
34. Kobozev N.I. // Zh. Phys. Khim. 1939. Т. 13. С. 1.
35. Boreskov G.K. Heterogeneous catalysis in chemical industry; Goskhimizdat: Moscow, 1955.
36. Boudart M. // Adv. Catal. 1969. Vol. 20. P. 153.
37. Van Hardeveld R., Hartog, F. // Adv. Catal. 1972. Vol. 22. P. 75.
38. Bond G.C. // Surf. Sci. 1985. Vol. 156. P. 966.
39. Ponec V. // Adv. Catal. 1983. Vol. 32. P. 149.
40. Mallat T., Frauchiger S., Kooyman P.J., Schürch M., Balker A. // Catal. Lett. 1999. Vol. 63. P. 121.
41. Denton P., Giroir-Fendler A., Pralialaud H., Primet M. // J. Catal. 2000. Vol. 189. P. 410.
42. Lane G.C., Madica F.S., Miller J.T. // J. Catal. 1991. Vol. 129. P. 145.
43. Mielczarski E., Hong S.B., Davis R.J., Davis M.E. // J. Catal. 1992. Vol. 134. P. 359.
44. Hayashi T., Tanaka K., Haruta M. // J. Catal. 1998. Vol. 178. P. 566.
45. Naito S., Tanimoto M. // J. Chem. Soc., Chem Commun. 1988. P. 832.
46. Gubitosa G., Berton A., Camia M., Pernicone N. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1983. Vol. 16. P. 431.
47. Matsushashi H., Nishiyama S., Miura H., Eguchi K., Hasegawa K., Iizuka Y., Igarashi A., Katada N., Kobayashi J., Kubota T., Mori T., Nakai K., Okazaki N., Sugioka M., Umeki T., Yazawa Y., Lu D. // Appl. Catal. A. 2004. Vol. 272. P. 329.
48. Fountzoula C., Spanos N., Matralis H.K., Kordulis C. // Appl. Catal. B. 2002. 35. P. 295.
49. Carrier X., Lambert J.-F., Che M. // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. P. 10137.
50. Vakros J., Bourikas K., Kordulis C., Lycourghiotis A. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 1804.