

БЕЛЬСКАЯ Ольга Борисовна

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО
ПРЕДШЕСТВЕННИКА АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НА
НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
 $\text{Pt(Pd)/Al}_2\text{O}_3$

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте проблем переработки углеводов Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: доктор химических наук
Дуплякин Валерий Кузьмич

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Кузнецова Нина Ивановна

доктор химических наук
Кузнецов Борис Николаевич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва)

Защита диссертации состоится «23» декабря 2009 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 при Учреждении Российской академии наук Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН по адресу: 630090, г.Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН.

Автореферат разослан

«20» ноября 2009 г.

И.о. Ученого секретаря
диссертационного совета,
д.ф.-м.н.

Цыбуля С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. 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. Несмотря на большой объем представленного в научной литературе экспериментального материала, посвященного исследованию состояния традиционного предшественника активного компонента – $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ - в водных растворах и его взаимодействию с поверхностью оксида алюминия, комплекс реакций на поверхности носителя изучен лишь фрагментарно. Известные на сегодняшний день исследования, особенно начальных этапов приготовления катализаторов, в основном имеют качественный характер и указывают на протекание плохо контролируемых превращений предшественника. По этой причине подход к приготовлению катализаторов типа $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ остается во многом эмпирическим.

В то же время алюмоплатиновая композиция часто рассматривается в качестве модельной системы, как типичный представитель нанесенных каталитических систем адсорбционного типа. Поэтому на основе детального исследования процессов формирования алюмоплатиновых катализаторов могут быть установлены обобщения как фундаментального, так и прикладного характера, значение которых выходит за рамки конкретной каталитической системы.

Большой интерес вызывает приготовление биметаллической каталитической системы $\text{Pt-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и связанное с этим модифицирование свойств нанесенной платины, положительно проявляющееся в реакциях гидрирования, ароматизации и окисления углеводородов.

Цель работы состояла в установлении последовательности превращений металлокомплексного предшественника в растворе и на поверхности оксида алюминия на начальных стадиях приготовления катализаторов; определении влияния природы химической связи металлокомплексов с носителем на состояние металла в составе активной поверхности готового катализатора.

Научная новизна. Проведена количественная дифференциация ионообменных (внешнесферных) и координационно-связанных (внутрисферных) адсорбированных форм металлокомплексов и установлен их химический состав. Показано, что вид зависимости количества координационно-связанных форм платины и палладия от общего содержания металла в образце (в диапазоне 0,1-2,0% масс.) соответствует уравнению Лэнгмюра.

Получены катализаторы с преимущественным координационным закреплением предшественника посредством использования десорбционных процедур и гидротермальной обработки системы $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$, исследованы их адсорбционные характеристики и каталитические свойства в превращении углеводородов.

Показано изменение природы связи закрепленных металлокомплексов с электростатической на координационную на стадии сушки катализаторов.

Установлено взаимодействие хлоридных комплексов платины (IV) и палладия (II) как в водном растворе, так и в адсорбированном состоянии на поверхности γ -оксида алюминия, показана роль данного взаимодействия в формировании свойств нанесенного биметаллического катализатора.

Практическая значимость. Установленные количественные соотношения различных форм предшественников на начальных стадиях приготовления катали-

заторов, знания о закономерностях формирования активного компонента в зависимости от типа связи предшественников с носителем, их химического состава, молекулярной структуры могут быть использованы для целенаправленного регулирования дисперсности, химического состояния металла, степени его взаимодействия с носителем. На основании полученных данных могут быть предложены подходы к разработке новых версий катализаторов риформинга углеводородов с улучшенными показателями активности и селективности.

Основные положения, выносимые на защиту: количественная дифференциация адсорбированных форм металлокомплексов в зависимости от степени гидролиза и природы их связи с поверхностью оксида алюминия; термический гидролиз адсорбированных хлоридных комплексов как метод, обеспечивающий преимущественное координационное закрепление предшественника; роль химического состава соединения предшественника и типа его связи с носителем в целенаправленном формировании свойств готового катализатора.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены в виде докладов на следующих конференциях: Российская конференция “Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации” (г. Омск, 15-17 июня 2005 г.), II Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (г. Уфа, 11-13 октября 2005 г.), VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций» (г. Санкт-Петербург, 3-8 июля 2006 г.), 3rd International Conference “Catalysis: Fundamental and Application” (Novosibirsk, Russia, July 4-8, 2007), XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, 23-28 сентября 2007 г.), VI Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (Туапсе, 4-9 сентября 2008 г.), 38th International Conference on Coordination Chemistry (Jerusalem, Israel, July 20-25, 2008), XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Санкт-Петербург 15-19 июня 2009 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и 9 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 163 страницах и включает 88 рисунков, 16 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 223 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

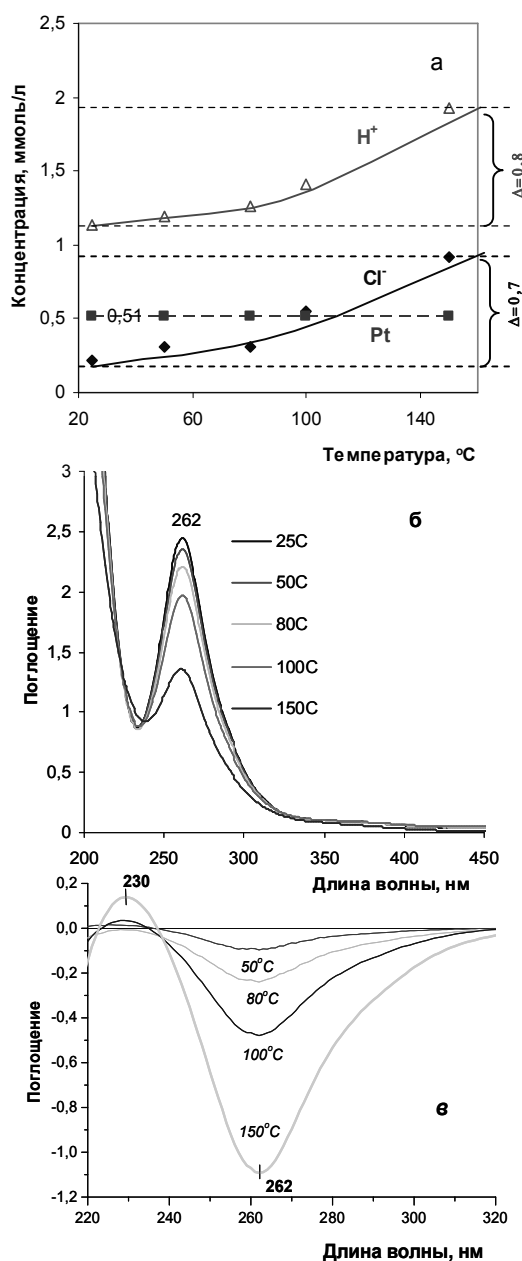
Во введении обоснована актуальность темы и сформулированы задачи исследования.

В первой главе (литературном обзоре) дана характеристика современного уровня понимания процессов, происходящих при синтезе нанесенных катализаторов, на примере алюмоплатиновой системы. Рассмотрено состояние обоих партнеров синтеза катализатора: раствора хлоридных комплексов платины и γ-оксида алюминия. Обобщены современные представления о природе взаимодействия комплексов с поверхностью носителя и превращениях адсорбированных комплексов на последующих стадиях термоактивации. Приведены примеры влияния природы предшественника и его связи с носителем на свойства активной поверхности готового катализатора.

Во второй главе (экспериментальной части) представлены методики синтеза катализаторов Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Pt-Pd/Al₂O₃, описаны методы исследования металлокомплексных предшественников и нанесенных металлов, а также способы определения каталитических характеристик.

В третьей главе изложены результаты исследования трансформации металлокомплексов в пропиточном растворе и на поверхности оксида алюминия. Приведены данные о влиянии химического состава и концентрации металлокомплексов на закономерности их взаимодействия с оксидной поверхностью, рассмотрены факторы, влияющие на глубину превращений хлоридных комплексов платины. Продемонстрировано влияние химического состава предшественника и природы его связи с носителем на адсорбционные и каталитические свойства конечных форм катализаторов.

1. Исследование трансформации металлокомплексов в пропиточном растворе.



Исследование растворов H₂PtCl₆ различной концентрации было выполнено с использованием методов EXAFS, УФ-спектроскопии, ионометрии. Было показано, что даже в разбавленных растворах (C_{Pt}=0,5 ммоль/л) основное количество хлорид-ионов находилось в координационной сфере платины, а усредненный состав комплексов соответствовал формуле [PtCl_{5,7}(H₂O)_{0,3}]^{-1,7}. Световое воздействие значительно ускоряло гидролиз хлорплатината (C_{Pt}=0,5 ммоль/л): происходила быстрая аква-тация комплекса с замещением двух хлоридных лигандов в координационной сфере платины без изменения pH раствора. Дальнейший рост концентрации хлорид-ионов в растворе сопровождался симбатным увеличением количества ионов водорода, образовавшихся при депротонировании аква-лигандов:

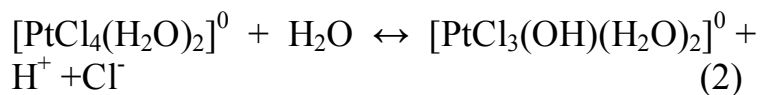
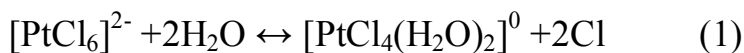


Рис. 1. Результаты исследования термического гидролиза раствора H₂PtCl₆ 0,5·10⁻³М: а) изменение концентрации ионов водорода и некоординированных хлорид-ионов в растворе в зависимости от температуры; б) изменение ЭСП комплекса в зависимости от температуры; в) разностный спектр, полученный относительно негидролизованного хлоридного комплекса платины.

При термическом гидролизе хлорплатината ($T=100-150^{\circ}\text{C}$) в водном растворе происходило преимущественное образование анионных гидроксоформ, вероятно, в результате ускорения стадии депротонирования аква-лигандов. Образование гидролизированных форм сопровождалось соответствующим ростом концентрации ионов водорода и некоординированных хлорид-ионов в растворе, уменьшением интенсивности характерной полосы поглощения 262 нм (полоса переноса заряда $\text{Cl} \rightarrow \text{Pt}$) и появлением поглощения в области 230 нм (рис. 1).

Установлено влияние хлоридных комплексов Pd(II) на гидролиз хлорплатината ($T=50-150^{\circ}\text{C}$). При совместном присутствии металлокомплексов глубина гидролиза лабильного палладиевого комплекса уменьшалась (интенсивность характерной п.п.з. в области 237 нм практически не менялась). В то же время наблюдался более глубокий гидролиз хлорплатината вплоть до образования нерастворимого гидроксокомплекса. В ЭСП наблюдалось уменьшение интенсивности полосы поглощения характерной для хлорплатината (п.п.з. 262 нм) (рис. 2а), а в растворе при практически постоянной концентрации палладия происходило уменьшение концентрации платины почти в два раза с 0,5 до 0,26 ммоль/л. Вероятно, температурное воздействие ускоряет лигандный обмен в комплексах, в результате которого становится возможной миграция хлоридных лигандов от четырехвалентного комплекса платины к двухвалентному комплексу палладия с образованием аквакомплекса платины (IV). Данный процесс возможен, поскольку реакция акваатации хлоридного комплекса платины (IV) ($\lg K_6(\text{уст.})=2,20$) термодинамически более выгодна, чем дальнейшая акваатация комплекса $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\lg K_3(\text{уст.})=2,68$).

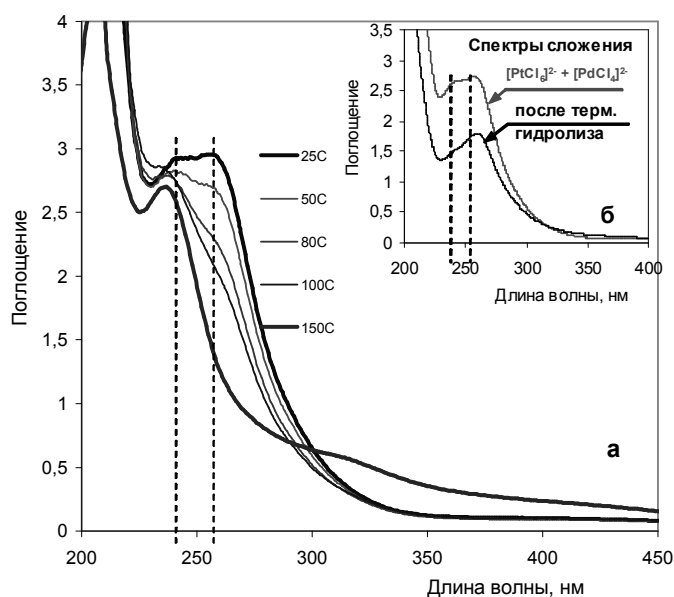


Рис. 2. Результаты исследования термического гидролиза водных растворов комплексов H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 : а) экспериментальные спектры смешанных растворов, выдержанных при температурах от 25 до 150°C ; б) спектры сложения, полученные суперпозицией спектров исходных комплексов платины и палладия при $T=25^{\circ}\text{C}$ и комплексов платины и палладия после их раздельного термического гидролиза при 150°C .

2. Исследование химического состава платиновых комплексов на поверхности оксида алюминия. Влияние химического состава металлокомплексов на закономерности их взаимодействия с поверхностью носителя.

В качестве подхода к исследованию поверхностных комплексов была использована их постепенная десорбция с последующим раздельным изучением десорбированных форм в растворе (электронная спектроскопия, ионометрия) и не десорбированных форм (ЭСДО, EXAFS) на поверхности оксида алюминия. Для удаления поверхностных форм платины, закрепленных в виде анионных комплексов, состав

десорбирующего раствора формировался из кислот различной основности (хлорной, щавелевой, лимонной). При увеличении концентрации и десорбирующей силы конкурирующих анионов (градиентное элюирование) достигалось постепенное вытеснение платиновых комплексов «ионообменной» природы с поверхности в раствор в зависимости от прочности взаимодействия комплексных анионов с оксидной поверхностью (рис. 3).

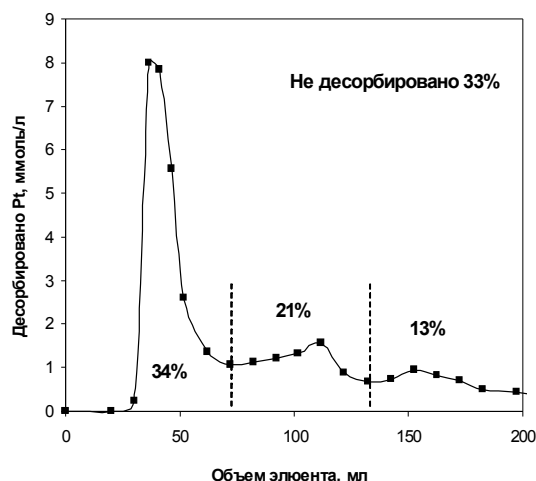


Рис. 3. Результаты градиентного элюирования соединений платины растворами кислот: изменение количества десорбированной платины по мере увеличения силы элюента. Перед десорбционными экспериментами образец был высушен при 25°C в течение 48 ч.

I десорбционная область. Состав элюента: 1N HClO₄ +0.1N C₂O₄H₂ +0.01N C₆O₇H₈

II десорбционная область. Состав элюента: 1.8N HClO₄ +0.5N C₂O₄H₂ +0.3N C₆O₇H₈

III десорбционная область. Состав элюента: 1.2N HClO₄ +0.6N C₂O₄H₂ +0.7N C₆O₇H₈

Прочность закрепления соединений платины коррелировала с составом предшественника: более прочное взаимодействие металлокомплекс-носитель реализовалось в том случае, если платина присутствовала в виде частично гидролизованных форм хлоридных комплексов (табл. 1). Прочносвязанные не десорбируемые комплексы имели N(O)=4 и представляли собой соединения вида [PtCl₂(OH)₄] и/или [PtCl₂(H₂O)₄], закрепленные на поверхности оксида алюминия, как можно предположить, по координационному механизму с замещением лигандов в координационной сфере платины:

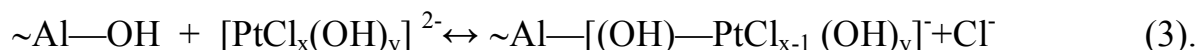


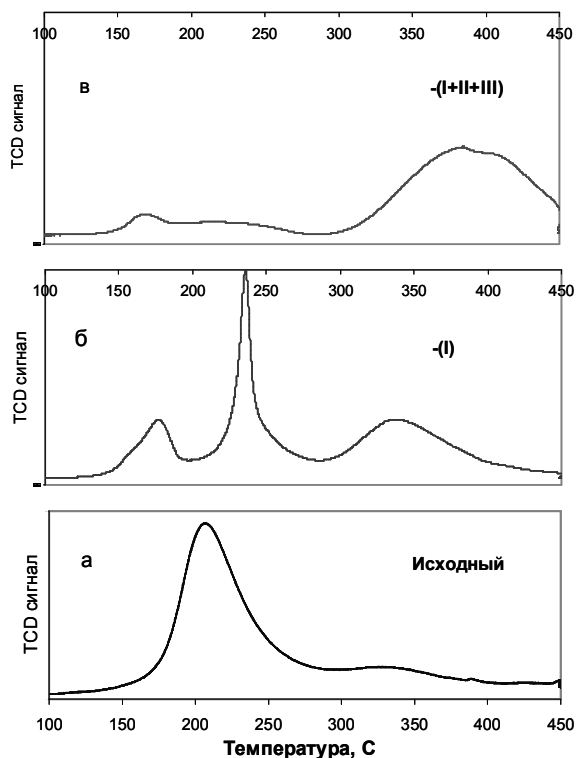
Таблица 1. Данные EXAFS для образцов 2%Pt/γ-Al₂O₃, полученных последовательной десорбцией поверхностных комплексов. После нанесения металлокомплекса образцы были высушены при 25°C в течение 48 ч.

№	Образец	R(Pt-Cl)	N(Cl)	R(Pt-O)	N(O)
1	Pt/ γAl ₂ O ₃ исходный	2,29	3,0	1,98	3,0
2	Pt/ γAl ₂ O ₃ -(I) Десорбированы слабосвязанные формы	2,28	2,3	1,99	3,7
3	Pt/ γAl ₂ O ₃ -(I+II) Десорбированы две формы платины	2,30	2,2	2,03	3,8
4	Pt/ γAl ₂ O ₃ -(I+II+III) Поверхностные формы платины, не десорбируемые ионным обменом	2,30	1,9	2,01	4,1

R(Pt-Cl) - длина связи Pt-Cl (Å);
R(Pt-O) - длина связи Pt-O (Å);

N(Cl) – координационное число Pt по атомам Cl;
N(O) – координационное число Pt по атомам O

Комплексы, связанные с оксидом алюминия координационными связями, не удалялись не только посредством конкурентного ионного обмена, но и при изменении рН элюента. Десорбционный эксперимент в условиях изменения рН элюента показал, что существуют две области удаления платиновых комплексов: в кислой среде при рН от 3 до 7 и в щелочной—после достижения точки нулевого заряда Al_2O_3 (рН=8,5). При этом, как и в случае кислотного элюирования, значительная доля платины (примерно 40% от нанесенного металла) приходилась на не десорбируемые, не ионообменные формы.



Методом термопрограммируемого восстановления (ТПВ) было показано, что с увеличением степени гидролиза адсорбированных комплексов увеличивалась температура их восстановления, и гидролизованные не десорбируемые платиновые формы восстанавливались при температуре выше 300°C (рис. 4).

Рис. 4. Профили термопрограммируемого восстановления платиновых комплексов в исходном образце и после последовательной десорбции адсорбированных форм, различающихся химическим составом и прочностью взаимодействия с носителем.

Влияние характера закрепления предшественника на свойства готового катализатора было оценено в реакции превращения н-гексана в диапазоне температур 200-350°C. С этой целью были испытаны образцы с

близким суммарным содержанием платины (0,5% масс), но один из них содержал все формы платиновых комплексов, а второй – только прочно связанные не десорбируемые формы платины. Было показано, что в образце, полученном при использовании координационно-связанного с носителем гидролизованного предшественника, формируются активные центры с более выраженной изомеризирующей активностью.

3. Для исследования влияния **концентрации металлокомплекса на поверхности на химический состав адсорбированных форм и закономерности их взаимодействия с оксидной поверхностью** были приготовлены образцы с варьированием содержания металла от 0,1 до 2,0% масс. В качестве объектов исследования использовались хлоридные комплексы Pt(IV) и хлоридные комплексы Pd(II), значительно отличающиеся как структурой комплексного аниона, так и скоростью обмена лигандов.

Методом ЭСДО показано, что при низкой концентрации платиновый комплекс присутствовал в виде более гидролизованных форм, что в электронном спектре отражалось в смещении максимума полосы переноса заряда в высокочастотную область. Лабильный палладиевый комплекс подвергался быстрому гид-

ролизу на стадии приготовления водных растворов, и в данном диапазоне поверхностных концентраций состав адсорбированных палладиевых форм оставался постоянным и соответствовал $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^0$.

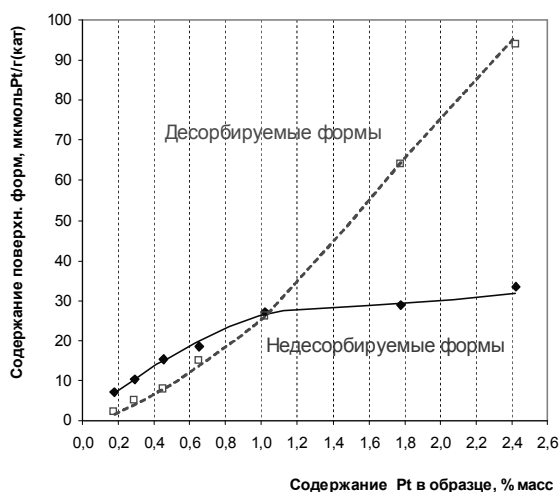


Рис. 5. Распределение платины в составе десорбируемых и не десорбируемых форм в образцах с различным содержанием металла.

В исследуемом диапазоне концентраций металла доля не десорбируемых (координационно закрепленных) комплексов уменьшалась от 75 до 25% и от 30 до 5% по мере роста содержания нанесенных платины и палладия, соответственно. Абсолютное количество координационно закрепленных форм платины и палладия увеличивалось с увеличением общего

содержания металла в образце до 1,0% и практически не менялось при дальнейшем росте поверхностной концентрации металлокомплексов (рис. 5). Вид зависимости соответствовал уравнению Лэнгмюра, при этом максимальное количество координационно закрепленной платины в образце составляло 0,6% масс. Данный результат, вероятно, связан с существованием на поверхности оксида алюминия специфических областей адсорбции металлокомплексов, которые характеризуются более высокой локальной концентрацией основных гидроксогрупп.

4. Влияние температуры на гидролиз адсорбированных форм. Гидротермальный синтез предшественника

Предложен метод синтеза гидролизированных форм платины непосредственно на поверхности носителя через термический гидролиз предварительно адсорбированного хлоридного предшественника. Данный метод позволил путем варьирования условий синтеза, т.е. температуры (120-190°C) и времени (3-12 часов) гидротермальной обработки (ГТО), изменять степень гидролиза поверхностных комплексов и, тем самым, регулировать прочность их взаимодействия с оксидом алюминия.

Анализ EXAFS спектров (рис. 6) показал, что в результате взаимодействия хлоридного комплекса с поверхностью оксида алюминия (и последующей сушки образца 25°C, 50 ч) происходил заметный гидролиз предшественника: среднее координационное число по кислороду достигало 3. При дальнейшем термическом воздействии на закрепленный комплекс кислородные атомы становились преобладающими в первой координационной сфере платины. При 150°C координационное число по кислороду достигало уровня 4,5, и дальнейшее повышение температуры не приводило к его росту. С помощью десорбционных экспериментов было установлено, что, варьируя условия гидротермального воздействия, можно получить до 80% не ионообменных форм платины. При этом неизменный химический состав комплексов в интервале температур 150-190°C, $(\text{PtCl}_{1,5}\text{O}_{4,5})$, опреде-

ленный методом EXAFS, в десорбционном эксперименте отражался в постоянстве соотношения различных форм платины на поверхности.

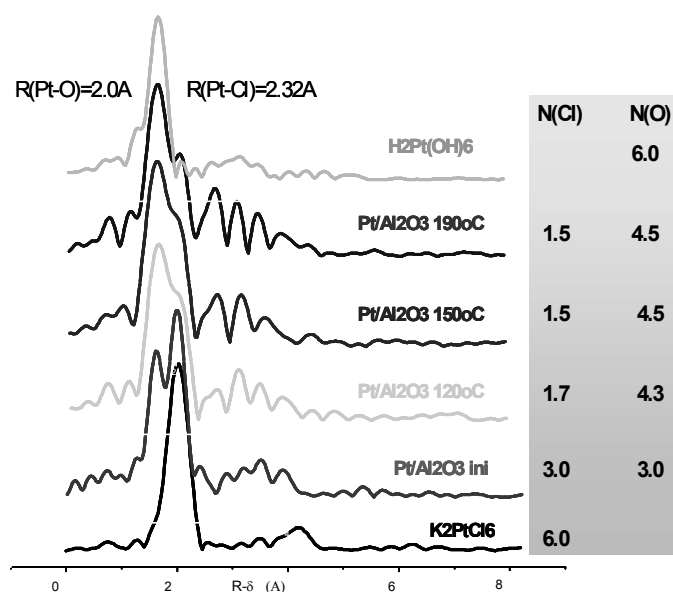


Рис. 6. Результаты исследования хлоридных комплексов платины (IV), адсорбированных на поверхности Al_2O_3 (содержание платины 2% масс.), до и после гидротермальной обработки при 120, 150 и 190°C, а также стандартных соединений $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ методом EXAFS.

Исследование методом EXAFS поверхностных комплексов, подвергавшихся термическому гидролизу, до и после градиентного элюирования, показало,

что удаление незначительного количества присутствующих ионообменных форм позволяет получать образцы, содержащие только прочно закрепленные поверхностные соединения платины с координационным числом по кислороду, близким к 5. Следовательно, включение в традиционную схему приготовления катализатора стадии гидротермальной обработки и/или десорбционных обработок дает возможность синтезировать образцы однородные по типу взаимодействия (закрепление по координационному механизму) предшественника с оксидным носителем.

5. Изучение гидротермального воздействия на состав и структуру гидроксокомплексов Pt(IV) - модельных предшественников активного компонента в катализаторах $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$.

Термический гидролиз адсорбированного хлорплатината может приводить не только к изменению характера взаимодействия комплекса с носителем, но и образованию поверхностных полиядерных форм платины за счет формирования мостиковых $\text{Pt-O}(\text{OH})\text{-Pt}$ связей. Возможность таких структурных изменений в гидротермальных условиях была рассмотрена с использованием модельных объектов - массивных гидроксокомплексов платины. Было проведено исследование влияния условий (температура, время, кислотность среды) гидротермальной обработки на структурно-химическое превращение комплекса $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$.

Термический анализ с масс-спектрометрией позволил рассчитать брутто-формулы комплексов при изменении температуры ГТО: $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (исходный комплекс $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$) $\rightarrow$ $\text{PtO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (ГТО 120°C, 3 ч) $\rightarrow$ $\text{PtO}_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ (ГТО в кислой среде 120°C, 3 ч) $\rightarrow$ $\text{PtO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (ГТО 150°C, 3 ч). Методами ТПВ, РФА, EXAFS, УФ- и ИК-спектроскопии было показано, что наряду с изменениями в химическом составе происходили структурные превращения, проявляющиеся в аморфизации структуры и упрочнении связи Pt-O . Рентгеноструктурным методом

радиального распределения электронной плотности было установлено, что в условиях ГТО (150°C) происходит формирование частиц размерами ~ 10-15 Å со структурой подобной орторомбическому PtO₂.

6. Влияние термического гидролиза предшественника на адсорбционные и каталитические свойства системы Pt/Al₂O₃

Было исследовано влияние изменений в химическом составе предшественника, вызванных гидротермальной обработкой, на процесс формирования частиц нанесенной платины. Согласно данным термопрограммируемого восстановления (рис. 7) наблюдалось затруднение процесса восстановления платины по мере увеличения степени гидролиза хлоридных комплексов: происходило монотонное смещение максимума на кривых поглощения водорода в более высокотемпературную область и рост доли металлокомплексов, восстанавливающихся при температуре выше 300°C. При использовании в качестве предшественника H₂[Pt(OH)₆], как продукта полного гидролиза хлорплатината, вклад высокотемпературных форм становился еще более выраженным (рис. 7, вставка). Однако, присутствие комплексов, восстанавливающихся при более низкой температуре, свидетельствует о важной роли не только химического состава адсорбированного предшественника, но и природы его взаимодействия с носителем.

Метод селективной хемосорбции H₂ и CO показал, что в результате восстановления платиновых комплексов в исходном образце и с предварительным гидротермальным воздействием при температуре 120°C получены частицы с дисперсностью платины близкой к предельной. При восстановлении комплексов, гидролиз которых проводился в более жестких условиях (150-190°C), наблюдалось снижение дисперсности, возможно, в результате восстановления полиядерных комплексов. Десорбция водорода с восстановленных формы платины, полученных из гидролизованного предшественника, характеризовалась смещением десорбционного максимума на профиле ТПД в область более высоких температур (от 90 до 150°C)..

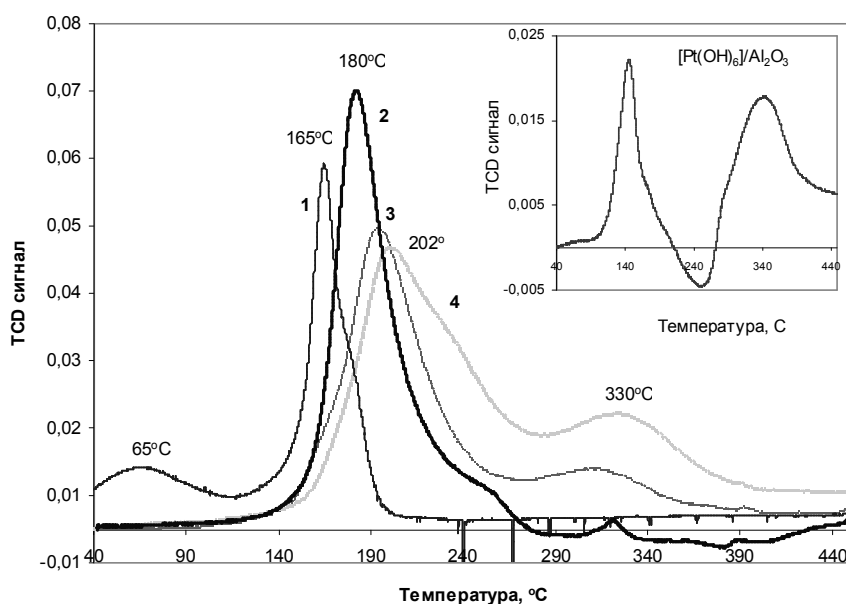


Рис. 7. Профили ТПВ образцов 1) [PtCl₆]/SiO₂, 2-4) [PtCl₆]/Al₂O₃ исходного (2) и подвергнутых термическому гидролизу при T=120 (3) и 150°C (4) 6 ч. Вставка: профиль ТПВ образца [Pt(OH)₆]/Al₂O₃. Содержание платины во всех образцах 2% масс.

Катализаторы, полученные с использованием в качестве предшественника хлоридных комплексов платины (IV) с различной степенью гидролиза, были испытаны в модельных реакциях – в низкотемпературном гидрировании бензола (50-100°C) и дегидрировании циклогексана (280-340°C). Анализ кинетических зависимостей скорости реакции от парциального давления бензола показал, что в результате гидротермальной обработки предшественника не происходило качественных изменений активных центров реакции: не изменялись форма кривых во всем диапазоне степеней превращения и значения $E_{\text{акт}}$. В то же время, гидротермальная обработка адсорбированного хлорплатината привела к уменьшению удельной активности, рассчитанной как число молекул бензола, превратившихся на одном поверхностном атоме платины в секунду. Таким образом, в присутствии гидролизированных комплексов происходило 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.

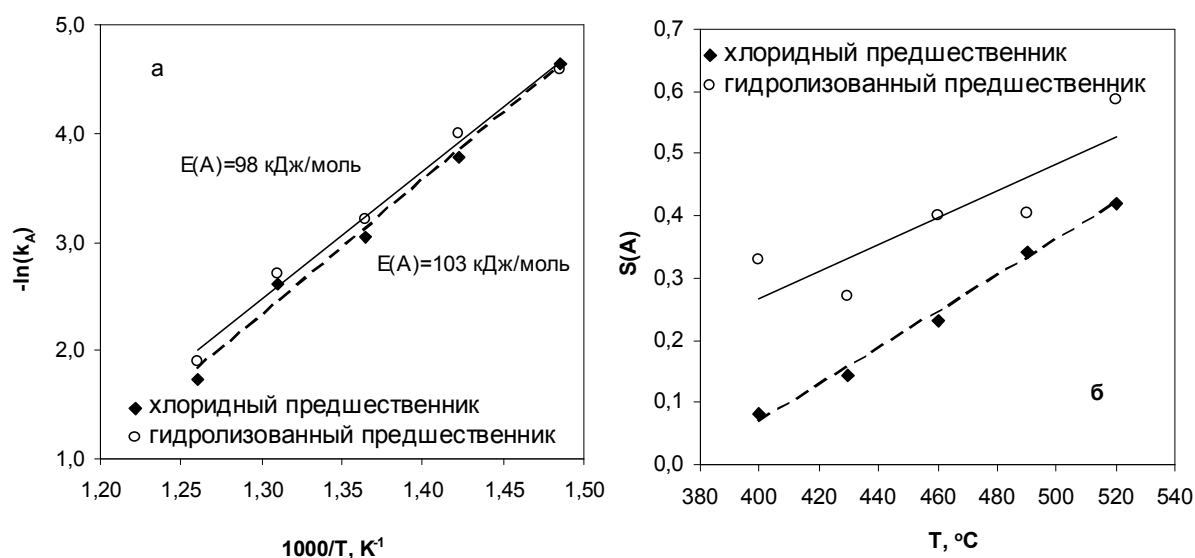


Рис. 8. Сравнение образцов 1,0%Pt/Al₂O₃ исходного и после ГТО 150°C в дегидроциклизации н-гептана (восстановление водородом 500 °C: а) зависимость константы ароматизации от температуры реакции; б) зависимость селективности ароматизации от температуры реакции.

Тестирование образцов, синтезированных с использованием гидролизованного предшественника, в высокотемпературной реакции дегидрирования циклогексана показало их более высокую активность по сравнению с традиционными «хлоридными» катализаторами. Исследование данных каталитических систем в реакциях превращения н-гептана также показало влияние состава предшественника и характера его взаимодействия с носителем на каталитические свойства: при близкой активности (рис. 8а) наблюдался более высокий уровень селективности ароматизации (рис. 8б) на образце, приготовленном с использованием гидролизированных платиновых комплексов.

7. Влияние присутствия Pd(II) на гидролиз адсорбированных форм платины (IV) было продемонстрировано при синтезе биметаллических катализаторов PtPd/Al₂O₃. Ставилась задача выяснить, насколько взаимодействия, наблю-

даемые в гомогенной среде, способны реализоваться на поверхности носителя, когда данные комплексы присутствуют в адсорбированном состоянии. Методом ЭСДО было показано, что совместная адсорбция комплексов Pt(IV) и Pd(II) практически не влияет на состав поверхностных форм, о чем свидетельствовало качественное подобие экспериментального спектра и полученного в результате сложения спектров индивидуальных комплексов. Однако после термического гидролиза вид спектра совместно адсорбированных хлоридных комплексов Pt(IV) и Pd(II) заметно отличался от суммарного спектра индивидуальных комплексов, гидролизованных в тех же условиях. Обнаруженные различия в составе предшественников в биметаллических образцах, полученных с использованием и без использования процедуры гидротермальной обработки, как и при исследовании растворов, можно объяснить с точки зрения большей глубины гидролиза платиновых комплексов в присутствии палладия (II).

Дальнейшее исследование процесса формирования металлических частиц показало, что результат термопрограммируемого восстановления хлоридных комплексов палладия и платины после их совместного нанесения не являлся суперпозицией профилей ТПВ монометаллических образцов (рис. 9). Кроме температурных областей, характерных для восстановления адсорбированных хлоридных комплексов платины (IV) и палладия (II) появлялся пик поглощения водорода с температурным максимумом 145°C, который связывают с образованием биметаллических Pt-Pd частиц. Гидротермальная обработка, существенно ускоряющая гидролиз платиновых и особенно палладиевых комплексов, изменила характер их взаимодействия с оксидной поверхностью. ТПВ платиновых комплексов характеризовалось увеличением поглощения водорода в высокотемпературной области, связанным с ростом доли гидролизованных координационно

закрепленных форм. В случае палладия, образование связей Pd-O в результате гидролиза хлоридного предшественника приводило к более легкому гетеролитическому разрыву связи в молекуле водорода и образованию гидридов палладия, при распаде которых при $T = 70-100^\circ\text{C}$ на ТПВ-кривых появлялся острый пик выделения водорода.

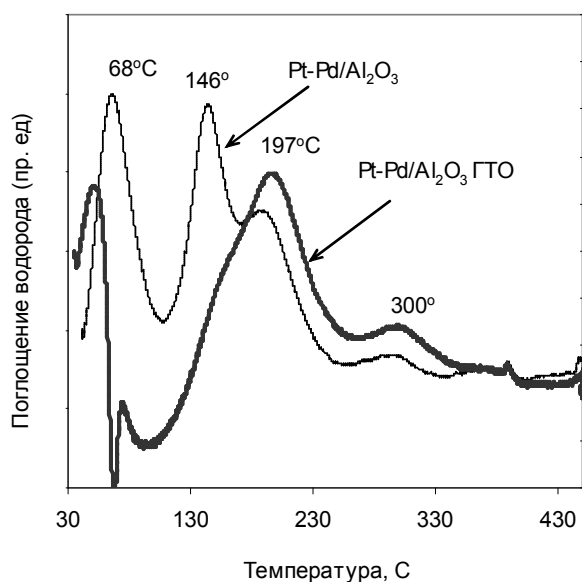


Рис. 9. Данные ТПВ для совместно адсорбированных комплексов Pt(IV) и Pd(II) до и после термического гидролиза. Концентрация металлов в образцах составляет 1% масс.

На профиле ТПВ совместно адсорбированных комплексов платины и палладия после их термического гидролиза (рис. 9) наблюдалась область поглощения водорода с температурным максимумом при 60°C, соответствующая восстано-

лению хлоридного комплекса палладия, и значительно уменьшалась величина «отрицательного пика» разложения гидридов, образующихся из гидролизированных форм палладия. Таким образом, исследование биметаллической системы методом ТПВ подтверждает данные ЭСДО об уменьшении доли гидролизированных форм палладия в присутствии комплексов платины (IV). В то же время усиление гидролиза хлорплатината в процессе гидротермального воздействия на совместно нанесенные комплексы привело к увеличению доли координационно закрепленных форм, в результате чего на профиле ТПВ отсутствовало поглощение водорода в области 150°C.

Сравнение адсорбционных и каталитических свойств восстановленных биметаллических образцов показало, что при близкой суммарной дисперсности металлов наблюдалось заметное отличие каталитических свойств образцов, полученных без и с введением стадии термического гидролиза адсорбированных комплексов. Моно- и биметаллические образцы были испытаны в реакции дегидроциклизации н-гептана в диапазоне температур 400-500°C. Сопоставление образцов по основным кинетическим показателям реакции - константе скорости и селективности ароматизации (рис. 10) показало, что наиболее активным среди монометаллических катализаторов являлся Pt/Al₂O₃, который, однако, имел низкую селективность целевой реакции вследствие существенного вклада реакций гидрогенолиза. Палладий в ароматизации в три раза менее активен, чем платина, но более селективен. Однако добавление палладия не только заметно снизило активность платиновой системы, но и не привело к росту селективности ароматизации. Введение гидротермальной обработки, инициирующей взаимодействие между адсорбированными комплексами на стадии закрепления предшественников активного компонента, существенно изменило свойства биметаллического катализатора: при неизменном соотношении металлов и при использовании тех же условий активации катализатор продемонстрировал высокий уровень активности и селективности образования толуола.

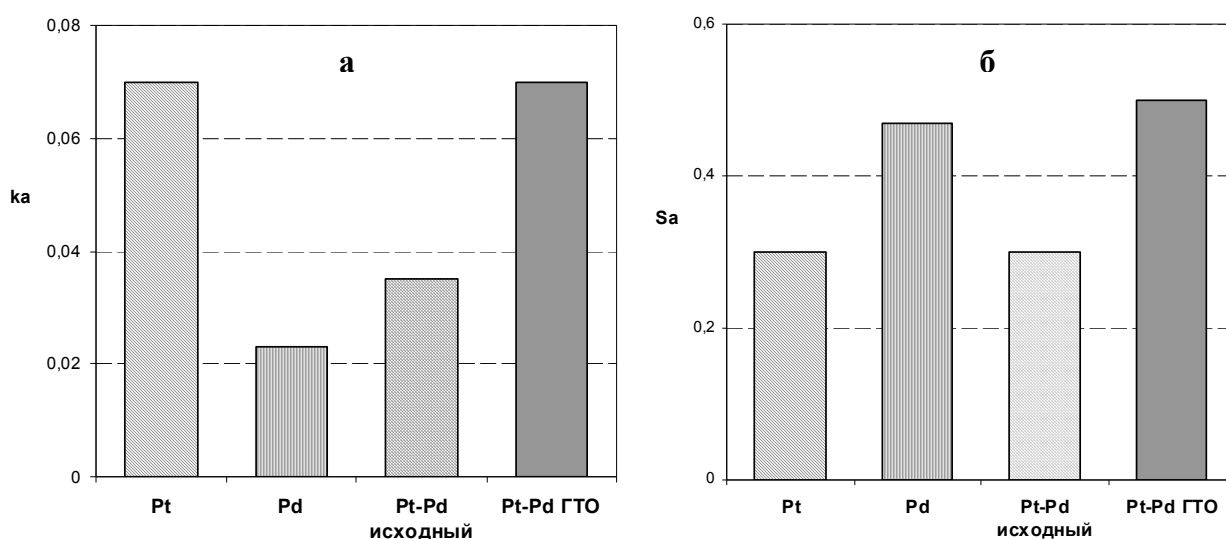


Рис. 10. Показатели ароматизации н-гептана (490°C): а) активность, б) селективность на монометаллических Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ и биметаллических PtPd/Al₂O₃ образцах (восстановленных водородом при 500°C) с использованием и без использования стадии термического гидролиза нанесенных металлокомплексов.

Исследование данных образцов методом РФЭС показало принципиальное различие в состоянии металлов в составе биметаллических систем, полученных с использованием и без использования стадии термического гидролиза нанесенных металлокомплексов. Анализ РФЭ спектров для уровней $Pt3d_{5/2}$ и $Pd3d_{5/2-3/2}$ в излучении $Ag\ L_{\alpha}$ моно- и биметаллических образцов (рис. 11) позволил выделить в образце Pt/Al_2O_3 , восстановленном при $500^{\circ}C$, как платину, валентное состояние которой близко к металлическому Pt^0 ($E_{св} = 2121,8$ эВ), так и заряженную форму металла ($E_{св} = 2123,5$ эВ), которая может быть охарактеризована как Pt^{2+} (рис. 11а). В образце Pd/Al_2O_3 (рис. 11б) присутствовал Pd^0 с энергией связи $3d_{5/2}$ -электронов 335,2 эВ и палладий в окисленной форме Pd^{2+} с энергией связи 337,5 эВ. В случае платино-палладиевой системы положение спектральных линий и платины, и палладия заметно отличались от таковых в монометаллических образцах. Так, смещение линии платины в область более низкой энергии с одновременным присутствием однородного по состоянию палладия с некоторым положительным зарядом $Pd^{\delta+}$ ($E_{св} = 335,6$ эВ) может быть связано с переносом электронной плотности от палладия к платине в биметаллических частицах.

В образце « $Pt-Pd/Al_2O_3$, ГТО» доля платины в окисленном состоянии Pt^{2+} была значительно выше не только по сравнению с биметаллическим образцом, приготовленным без стадии термического гидролиза, но и по сравнению с монометаллическим платиновым образцом, полученным из гидролизованного предшественника. Вероятно, это обусловлено более глубоким гидролизом хлоплатината в присутствии палладия и более прочным координационным взаимодействием полученных гидролизированных форм платины с носителем. В результате, в активном катализаторе 70% платины присутствовало в окисленном состоянии, близком к $2+$. При этом электронное состояние палладия было близко к таковому в монометаллическом образце, полученном из хлоридного предшественника.

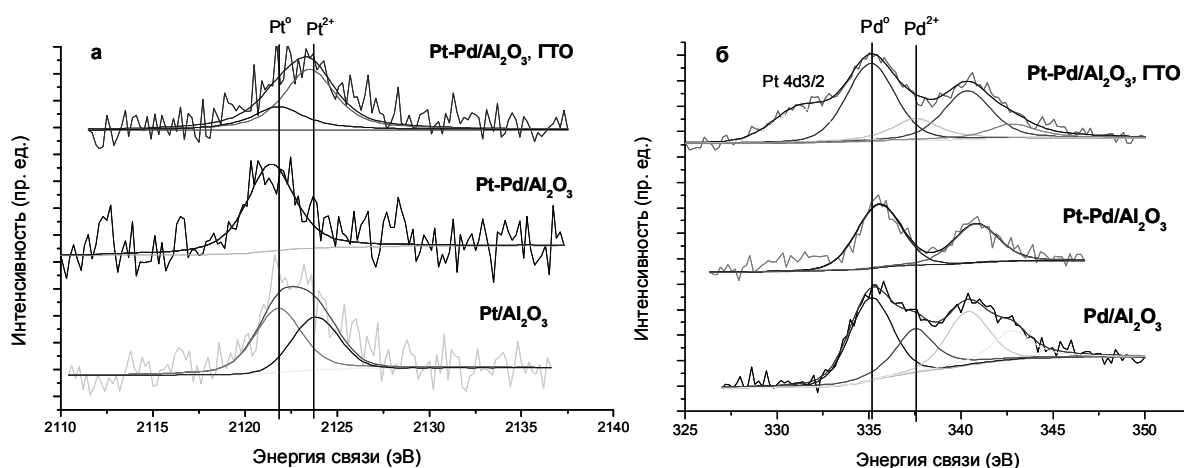


Рис. 11. Сравнение РФЭ спектров а) платины $Pt3d_{5/2}$ и б) палладия $Pd3d_{5/2-3/2}$ в составе моно- и биметаллических образцов. Содержание металла 1% масс., восстановление водородом при $500^{\circ}C$.

Таким образом, термическое воздействие на хлоридные комплексы платины (IV) и палладия (II) при их совместном присутствии, как в растворе, так и в адсорбированном состоянии на поверхности оксида алюминия, способно ини-

цировать взаимодействие между комплексами. Обнаруженный эффект важен для понимания поверхностных процессов при синтезе нанесенных биметаллических катализаторов.

8. Исследование трансформации закрепленного металлокомплекса в процессах сушки и термоактивации.

В данном разделе основное внимание было акцентировано на исследовании превращений платиновых комплексов адсорбированных на оксидной поверхности во время сушки при 25 и 120°C, а также выяснении роли происходящих на данных стадиях химических процессов в формировании свойств металлических центров катализаторов.

Влияние времени сушки на химический состав металлокомплексов на поверхности было исследовано методом ЭСДО. По мере увеличения времени контакта адсорбированного хлорплатината с оксидом алюминия глубина гидролиза комплекса увеличивалась: происходило уменьшение интенсивности поглощения в области 38000 см⁻¹, соответствующей переносу заряда Cl→Pt и сдвиг полосы переноса заряда в высокочастотную область. Однако после 50 часов сушки изменения в составе комплекса становились менее значительными (рис. 12а). Изменение прочности закрепления платиновых комплексов на оксиде алюминия в зависимости от времени сушки было исследовано методами градиентного элюирования и термопрограммируемого восстановления. Количественные данные по изменению соотношения различных платиновых форм в зависимости от времени сушки образцов показали, что наиболее значительные изменения в соотношении десорбируемых и не десорбируемых форм, как и изменения в химическом составе комплексов, происходили в течение первого часа сушки и практически не наблюдались после 50 часов. Так, в свежеприготовленных образцах 1-00, 2-01 платина преимущественно присутствовала в составе десорбируемых комплексов, а доля не десорбируемых форм составляла 10-30%. При завершении процесса сушки доля не десорбируемой платины стабилизировалась на значении 60% (рис. 12б).

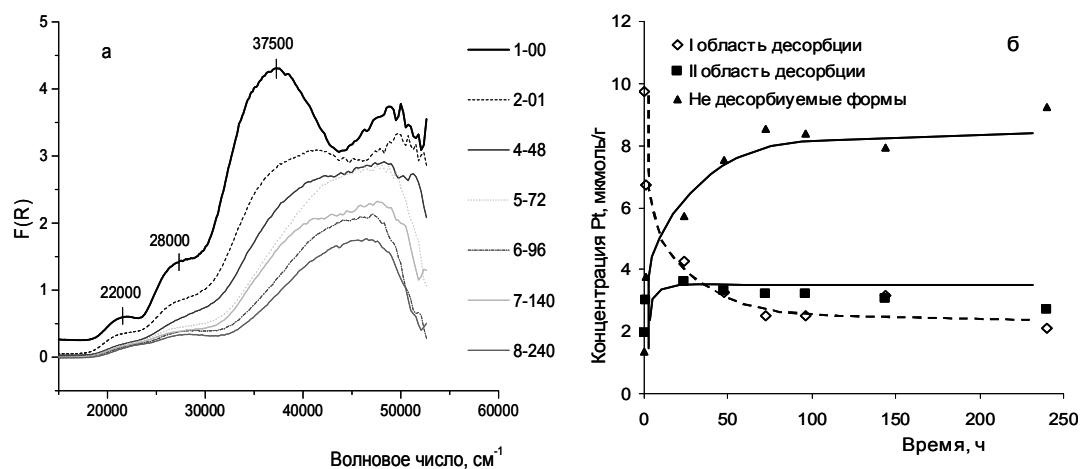


Рис. 12. а) Электронные спектры диффузного отражения хлоридных комплексов Pt (IV), адсорбированных на γ -Al₂O₃ при различном времени сушки; б) Результаты кислотного элюирования образцов [PtCl₆]/Al₂O₃. Изменение соотношения десорбируемых и не десорбируемых комплексов в зависимости от времени сушки образцов. T=25°C, C(Pt)=0,3%.

Из данных ТПВ (рис.13а) следует, что восстановление платины в образцах 2-01 и 4-48, которые существенно различались степенью гидролиза и соотношением десорбируемых и не десорбируемых платиновых комплексов, происходило в разных температурных областях. В случае «свежего» образца наблюдалась высокая степень неоднородности адсорбированных комплексов: значительная доля (50%) водорода расходовалась в низкотемпературной области с максимальной скоростью поглощения при 80°C. По мере усиления гидролиза и «привязки» металлокомплекса к оксидной поверхности (образец 4-48) основная область поглощения водорода соответствовала температурному интервалу 150-300°C. Хемосорбционные эксперименты показали, что использование в качестве предшественника преимущественно гидролизированных не десорбируемых форм, образующихся на поверхности носителя в процессе сушки (образец 4-48, табл. 2), привело к получению высокодисперсной платины, минуя стадии высокотемпературной (120°C, 400°C) окислительной обработки.

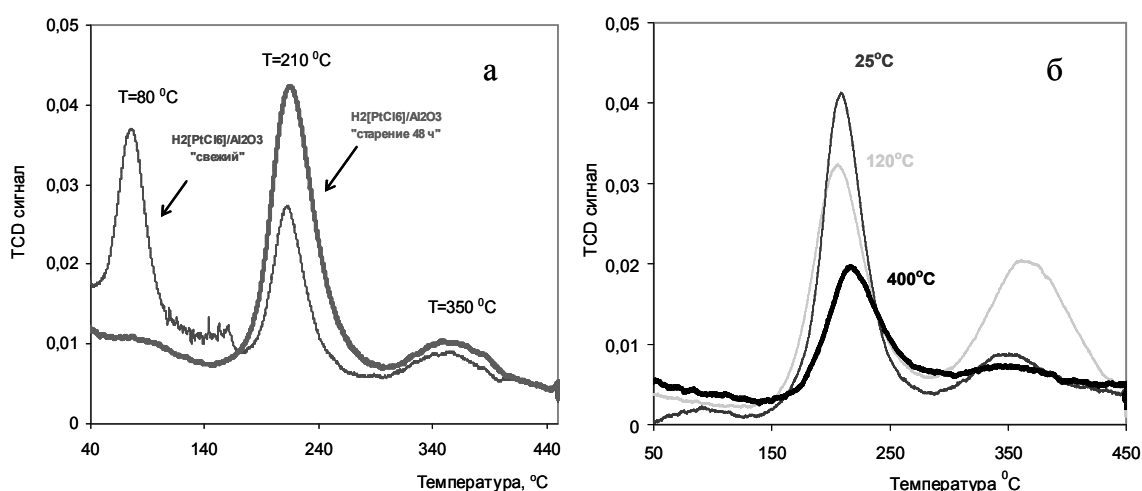


Рис. 13. Профили ТПВ платиновых комплексов а) для образцов 2-01 и 4-48, различающихся временем сушки (1 ч. и 48 ч., соответственно); б) для образцов после старения 48 ч (25°C) и окислительной обработки при 120°C и 400°C. 0.3%Pt/Al₂O₃

Сравнение каталитических свойств образцов 2-01 и 4-48 (после активации в водороде при 450°C) в реакции гидрирования бензола показало, что в катализаторе, полученном из гидролизованного предшественника (как и при использовании термического гидролиза), не все атомы платины, доступные для адсорбции СО (или Н₂), являлись активными в гидрировании.

Таблица 2. Результаты хемосорбционных измерений. С(Рt)=0.35%. Определение дисперсности проводилось после восстановления образцов в водороде при 450°C.

Образец	ТПВ		D(H ₂),%	D(CO),%
	мкмоль/г	ΣН ₂ /Ме		
2-01	35,1	2,3	34	25
4-48	42,3	2,8	85	68
2-01, сушка 120°C, 6 ч	50,5	2,8	86	56
2-01, прокалка 400°C, 3 ч	31,5	1,8	85	67

При переходе от длительной низкотемпературной (25°C) сушки к обработке при 120°C наблюдалось изменение в динамике восстановления платины, характеризующееся заметным увеличением поглощения водорода в области 350°C (рис. 13б). Рост доли трудно восстанавливаемых форм платины может быть связан с увеличением ве-

роятности многоцентрового координационного закрепления предшественника в результате активации дополнительных ОН-групп поверхности оксида алюминия. Кроме того, в данных условиях возможна конденсация гидролизированных платиновых форм с образованием полиядерных гидроксокомплексов, которые также характеризуются более высокой температурой восстановления. Формирование из адсорбированных металлокомплексов оксидного предшественника при высокотемпературной ($T_{O_2}=400^{\circ}C$) окислительной обработке привело к более мягким условиям восстановления платины и более однородному состоянию металла в катализаторе. Так, согласно данным ТПВ (рис. 13б) восстановление оксидной формы происходило с максимальной скоростью при $200^{\circ}C$ и, в отличие от восстановления комплексных предшественников, температура $300^{\circ}C$ была достаточной для практически полного восстановления платины. На основании проведенных исследований была предложена схема превращений хлоридных комплексов платины (IV) в процессе закрепления и последующих процедур:

В заключении подведен итог проведенным исследованиям.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что на начальных стадиях приготовления катализаторов Pt/Al_2O_3 , получаемых через адсорбцию хлоридных комплексов Pt(IV) на оксиде алюминия, происходит изменение состава внутренней координационной сферы иона металла и природы связи металлокомплекса с поверхностью носителя. Процесс трансформации исходного комплекса при его адсорбции приводит к образованию, по крайней мере, трех форм адсорбированного предшественника:

- легко десорбируемые формы общей формулы $[PtCl_5(OH)]^{2-}$, связанные с носителем электростатическими силами (внешнесферная координация);
- прочносвязанные десорбируемые формы, характеризующиеся большей глубиной гидролиза, суммарного состава $[PtCl_4(OH)_2]^{2-}$, закрепленные за счет вхождения ОН-группы носителя в координационную сферу металлокомплекса;
- не десорбируемые глубоко гидролизированные комплексы общей формулы $[PtCl_2(OH)_4]^{2-}$, прочно удерживаемые носителем несколькими внутрисферными ОН-группами.

2. Показано, что метод гидротермальной обработки системы $PtCl_6^{2-}/Al_2O_3$ обеспечивает контролируемый гидролиз адсорбированных металлокомплексов и стимулирует координационное закрепление соединений платины с возможным образованием полиядерных структур.

3. Установлено, что на стадии сушки системы Pt(IV)- Al_2O_3 процесс удаления воды сопровождается замещением внутрисферных лигандов иона Pt(IV) на ОН-группы носителя и изменением природы связи адсорбированных металлокомплексов с носителем с электростатической на координационную.

4. Изучены закономерности формирования системы Pt/Al_2O_3 в зависимости от глубины гидролиза хлоридного комплекса платины (IV) и типа его связи с носителем. Найдено, что катализаторы Pt/Al_2O_3 , полученные из координационно-закрепленных форм платины (IV), обладали большей, чем традиционные, активностью и селективностью в реакциях C_5 -дегидроциклизации и ароматизации алканов при одновременном снижении активности в реакциях гидрирования бензола и гидрогенолиза С-С связей.

5. Впервые установлен и на молекулярном уровне объяснен эффект влияния хлоридных комплексов палладия (II) на процесс гидролиза хлоридных комплексов

платины (IV), приводящий к образованию глубоко гидролизированных трудно восстанавливаемых адсорбированных форм платины (IV). Существенное увеличение доли окисленных форм платины в катализаторах PtPd/Al₂O₃ приводит к росту активности и селективности биметаллических систем в реакции ароматизации алканов, что создает перспективы для применения таких систем в процессе риформинга.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. О.Б. Бельская, В.К. Дуплякин. Исследование молекулярного механизма формирования нанесенных платиновых катализаторов семейства Pt/Al₂O₃. Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева) 2007, Т. LI, № 4, С. 29-37
2. О.Б. Бельская, Р.Х. Карымова, Д.И. Кочубей В.К. Дуплякин. Генезис предшественника активного компонента в процессе синтеза катализаторов Pt/Al₂O₃: 1. Трансформация комплекса [PtCl₆]²⁻ при взаимодействии раствора платинохлористоводородной кислоты с поверхностью γ -Al₂O₃. Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49 № 5. – С. 754-763.
3. О.Б. Бельская, Р.Х. Карымова, Д.И. Кочубей В.К. Дуплякин. Генезис предшественника активного компонента в процессе синтеза катализаторов Pt/Al₂O₃: 2. Синтез гидроксокомплексов платины на поверхности оксида алюминия как предшественников активного компонента катализаторов Pt/Al₂O₃. Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49 № 5. – С. 764-772.
4. О.Б. Бельская, Р.Х. Карымова, А.И. Низовский, Т.В. Ларина, Е.А. Паукштис, Т.И. Гуляева, В.К. Дуплякин. Новый подход к формированию активного центра катализатора через поверхностный синтез предшественника. “Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации”, 15-17 июня 2005 г., г. Омск, Тезисы докладов, С. 25-27.
5. О.Б. Бельская, Р.Х. Карымова, А.И. Низовский, Т.И. Гуляева, В.К. Дуплякин. Молекулярный дизайн предшественников при синтезе катализаторов превращения углеводородов. Актуальные проблемы нефтехимии: Тезисы II Российской конференции, 11-13 октября 2005 г., г. Уфа, С. 77.
6. О.Б. Бельская, В.К. Дуплякин. 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, Т.2 С. 20.
7. O.B. Belskaya, V.K. Duplyakin, R. Kh. Karymova, A.I. Nizovsky, T.V. Larina, O.V. Maevskaya Catalysts molecular design by surface synthesis of the platinum polyhydroxocomplexes as precursors. 3rd International Conference “Catalysis: Fundamental and Application”, Novosibirsk, Russia, July 4-8, 2007.
8. О.Б. Бельская, Р.Х. Карымова, В.А. Дроздов, Д.И. Кочубей, В.К. Дуплякин Поверхностная трансформация хлоридных комплексов платины в ходе синтеза катализаторов Pt/Al₂O₃. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва, 23-28 сентября 2007 г. Тезисы докладов Т.3 С.309.
9. R.Kh. Karymova, O.B. Belskaya, V.A. Drozdov, A.I. Nizovsky, V.K. Duplyakin. Surface Synthesis of the Platinum Polyhydroxocomplexes as Catalysts Precursors. 38th International Conference on Coordination Chemistry. Jerusalem, Israel, July 20-25, 2008. P. 493.
10. О.Б. Бельская, В.А. Дроздов, Т.И. Гуляева, А.Б. Арбузов, Э.М. Мороз, Д.А. Зюзин, Е.А. Паукштис, Т.В. Ларина, В.К. Дуплякин. Изучение гидротермального воздействия на состав и структуру гидроксокомплексов Pt(IV)- модельных предшественников активного компонента в катализаторах Pt/Al₂O₃. VI Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» Туапсе, 4-9 сентября 2008 г. Тезисы докладов Т.1. С. 53-54.
11. О.Б. Бельская, Т.И. Гуляева, А.Б. Арбузов, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов Новый подход к синтезу нанесенных биметаллических Pt-Pd/Al₂O₃ катализаторов через термический гидролиз адсорбированных предшественников VI Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» Туапсе, 4-9 сентября 2008 г. Тезисы докладов Т.1. С. 93-94.
12. О.Б. Бельская, Р.Х. Карымова, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов Синтез гидроксокомплексов платины (IV) на поверхности оксида алюминия как предшественников активных центров нанесенных катализаторов. XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Санкт-Петербург 15-19 июня 2009 г. Тезисы докладов С.19.

Подписано в печать 19.11.2009
Формат 60х84/16 Бумага писчая
Оперативный способ печати
Уч.-печ. л. 1,25
Тираж 100 экз. Заказ № 593
Цена договорная

Полиграфический центр КАН
644050, г. Омск, пр. Мира 11 А
Тел.: (381-2) 65-23-73
Лицензия ПЛД № 58-47 от 21.04.97 г