

УДК 541.128.13:541.49:546.924

Превращения металлокомплексного предшественника активного компонента в процессе приготовления катализаторов Pt/Al₂O₃

О. Б. БЕЛЬСКАЯ^{1,2}¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)²Омский государственный технический университет, проспект Мира, 11, Омск 644050 (Россия)

E-mail: obelska@ihcp.oscsbras.ru

Аннотация

На примере формирования каталитической системы Pt/Al₂O₃ показано влияние последовательности превращений металлокомплексного предшественника на начальных стадиях приготовления катализаторов на состояние платины в составе активной поверхности готового катализатора. Изложены взгляды на природу химической связи металлокомплексов с носителем. Рассмотрены подходы к количественной дифференциации ионообменных (внешнесферных) и координационно связанных (внутрисферных) адсорбированных форм металлокомплексов, к установлению их химического состава, а также к получению катализаторов из нанесенного предшественника, однородного по типу взаимодействия с носителем.

Ключевые слова: алюмоплатиновые катализаторы, хлоридные комплексы платины, гидролиз, адсорбция

ВВЕДЕНИЕ

Алюмоплатиновые катализаторы – одни из наиболее востребованных на протяжении многих десятилетий каталитических систем, которые широко используются в нефтепереработке, нефтехимии, а также в процессах обезвреживания газовых выбросов. Несмотря на большой объем представленного в научной литературе экспериментального материала, посвященного исследованию состояния традиционного предшественника активного компонента – [PtCl₆]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 Pt/Al₂O₃ остается во многом эмпирическим. В то же

время алюмоплатиновая композиция часто рассматривается в качестве модельной системы как типичный представитель нанесенных каталитических систем адсорбционного типа. В связи с этим 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.

Обычная процедура приготовления данного типа катализаторов включает стадии адсорбции на носителе активного компонента из водного раствора комплекса переходного металла, последующие сушку, прокалку и восстановление образца. При рассмотрении данной многостадийной схемы синтеза неизменно возникают дискуссии о важности и целесообразности детальных исследований процессов на каждом этапе синтеза. В частности, существует мнение, что изучение начальных стадий, включающих трансформацию металлокомплексных предшественников в водных

растворах и на поверхности оксида алюминия при сорбционных взаимодействиях, имеет низкую практическую ценность. Это связано с тем, что высокотемпературные обработки, применяемые при приготовлении катализаторов, приводят систему к некоторому равновесному состоянию, независимо от ее “предшествующей истории”. Возможно, это утверждение справедливо в ряде случаев, но не является общим. В данной работе в рамках типичной адсорбционной системы $\text{H}_2\text{PtCl}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ рассмотрена последовательность превращений металлокомплексного предшественника в растворе и на поверхности оксида алюминия на начальных стадиях приготовления катализаторов, предложены подходы к дифференцированию механизмов закрепления металлокомплексов на носителе, а также показана роль молекулярного дизайна предшественника и природы его связи с носителем на формирование и свойства активного компонента.

СОСТОЯНИЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

При приготовлении нанесенных катализаторов в качестве соединений предшественников активного металла часто используют комплексы переходных металлов. В случае алюмоплатиновых катализаторов таким комплексным предшественником традиционно служит платинохлористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Важно, что химический состав данных комплексов в растворе, степень приближения к термодинамическому равновесию, а также их зарядовое состояние во многом определяют природу дальнейших сорбционных процессов. Следовательно, для понимания процессов, происходящих на первой стадии приготовления катализатора (взаимодействия носителя с водным раствором металлокомплекса) необходимо иметь информацию о химических реакциях, протекающих при растворении $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, и факторах, способных влиять на состояние комплексов в растворе.

Традиционно рассматриваются три основные модели гидролиза хлорплатината, изложенные в работах Миолати [1], Силлена [2] и Кнозингера [3]. Наиболее ранняя из них пред-

полагает протекание реакций только одного типа – обмена хлоридных лигандов на гидроксид-ионы – и не учитывает возможность образования аквагидратированных форм и присутствия комплексных ионов с зарядом, отличным от 2–. В основе модели Кнозингера [3] лежит предположение, что $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ способна к замещению только двух хлоридных лигандов на аква- или гидроксогруппы. Авторы [2] рассматривают $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ как сильную двухосновную кислоту, но также ограничивают возможность ее гидролиза двумя ступенями, что, возможно, объясняется использованием относительно концентрированных растворов в недостаточно широком интервале значений pH. Позднее взгляды на процессы, происходящие в водных растворах данных комплексов, получили развитие в исследованиях [4, 5] с использованием возможностей методов EXAFS и ^{195}Pt ЯМР-спектроскопии. В некоторых из рассмотренных работ помимо исследований термодинамических и кинетических аспектов реакций лигандного обмена в хлоридных комплексах платины (IV) рассмотрены различные факторы, ускоряющие гидролиз комплексов в растворе. Среди них следует выделить температуру [6, 7], облучение светом [8, 9], введение в раствор катализирующего компонента [10–12], например комплексов Pt(II) [10, 12].

С точки зрения приготовления катализаторов важно проводить исследования химических превращений хлоридных комплексов Pt(IV) в пропиточных растворах в широком диапазоне концентраций платины, которые используются при приготовлении как модельных, так и промышленно важных катализаторов. Так, авторы [13] изучали водные растворы $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в диапазоне концентраций 0.5–10.3 ммоль/л. На основании измерений концентрации водородных ионов и свободных некоординированных хлорид-ионов, появляющихся в растворе в результате гидролиза комплексного аниона, а также данных анализа EXAFS и UV-спектров растворов установлено, что даже в разбавленных растворах основное количество хлорид-ионов находится в координационной сфере платины, а усредненный состав комплексов соответствует формуле $[\text{PtCl}_{5.7}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}]^{1.7-}$. Однако даже простая выдержка растворов при естественном освещении способна оказать сильное влияние

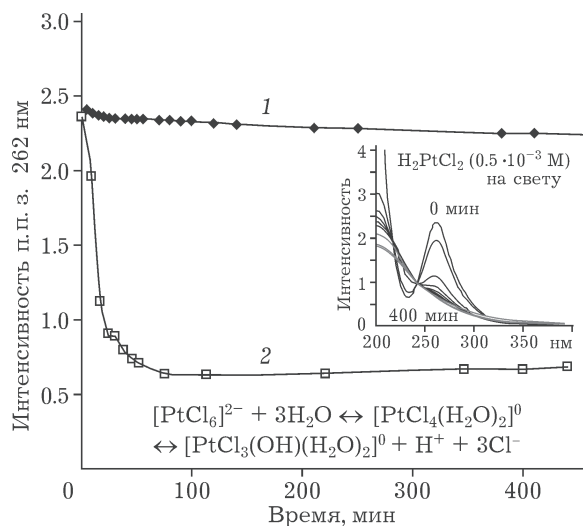


Рис. 1. Сравнение динамики гидролиза раствора $H_2[PtCl_6]$ ($C_{Pt} = 0.5$ ммоль/л) в темноте (1) и при световом воздействии (2) по изменению интенсивности характерной полосы поглощения 262 нм ($38\,000\text{ см}^{-1}$) в электронном спектре комплекса [14].

на химический состав платиновых комплексов [14]. Гидролиз комплексов можно наблюдать по уменьшению интенсивности характерной полосы переноса заряда (п. п. з.) хлор-платина (262 нм , 38000 см^{-1}) в электронном спектре $[PtCl_6]^{2-}$ [12, 15] (рис. 1). Одновременное измерение в растворе концентрации протонов и свободных хлорид-ионов позволило определить усредненный состав гидролизованных форм. Так, в результате выдержки раствора на свету в течение 5 ч происходило образование смешанных хлораквагидроксикомплексов расчетного состава $[PtCl_3(OH)(H_2O)_2]^0$ с зарядом, близким к нулевому.

Не менее актуален и вопрос о влиянии температуры на процесс гидролиза комплексов, поскольку при синтезе нанесенных катализаторов, когда раствор предшественника локализован в поровом пространстве носителя и требуется повышение температуры для удаления растворителя из пор (особенно мезо- и микропор), металлокомплекс находится в гидротермальных условиях. По результатам экспериментов [16], в которых термическую обработку растворов платинохлористоводородной кислоты ($0.5 \cdot 10^{-3}\text{ М}$) проводили без доступа света в интервале температур $50\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$, установлено, что термическое воздействие заметно ускоряет процесс гидролиза, особенно при температурах выше $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Следует отметить, что в данных условиях происходило преимущественное образование анионных гидроксоформ состава $[PtCl_4(OH)_2]^{2-}$, вероятно, в результате ускорения стадии депротонирования аквалигандов [16].

Обнаружено, что в гидротермальных условиях возможно значительное углубление гидролиза хлорплатината при добавлении в раствор хлоридного комплекса палладия (II) [17]. При совместном присутствии металлокомплексов гидролиз лабильного палладиевого комплекса замедлялся (интенсивность характерной п. п. з. в области 237 нм [15] практически не изменялась). В то же время наблюдался более глубокий гидролиз хлорплатината вплоть до образования нерастворимого гидроксокомплекса. В электронных спектрах поглощения наблюдалось уменьшение интенсивности полосы поглощения, характерной для хлорплатината (п. п. з. 262 нм), а в растворе при постоянной концентрации палладия концентрация платины уменьшалась почти в два раза. Вероятно, температурное воздействие ускоряет лигандный обмен в комплексах, в результате чего становится возможной миграция хлоридных лигандов от четырехвалентного комплекса платины к двухвалентному комплексу палладия с образованием аквакомплекса платины (IV) [17].

Таким образом, предварительные исследования пропиточного раствора $H_2[PtCl_6]$ позволяют на количественном уровне оценить основные химические превращения, происходящие с хлоридными комплексами Pt(IV), а также определить степень влияния на процесс их гидролиза наиболее важных факторов, таких как концентрация хлорплатината, свет, температура, наличие более лабильного металлокомплекса. Полученные закономерности дают возможность контролировать и управлять процессами трансформации металлокомплексов в водном растворе для обоснованного, а не эмпирического выбора условий их закрепления на носителе на стадии пропитки.

СОСТАВ ЗАКРЕПЛЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПРИРОДА ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С НОСИТЕЛЕМ

Детальная систематизация приемов закрепления металлокомплексов в процессе синтеза нанесенных катализаторов с точки зрения происходящих при этом процессов пред-

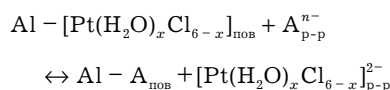
ставлена в одном из последних обзоров [18]. Несмотря на многообразие способов закрепления предшественника, при анализе природы взаимодействия металлокомплекс – носитель, как правило, рассматриваются два крайних случая: неспецифическая (электростатическая природа взаимодействия) и специфическая адсорбция (образование внутрисферных поверхностных комплексов). Преимущественная реализация того или иного типа зависит как от природы обоих участников синтеза, так и от условий нанесения. Наиболее важными параметрами являются рН, концентрация металлокомплекса, ионная сила раствора, температура и время пропитки. Несомненно, установление природы взаимодействия металлокомплекс – носитель очень важно для предсказания дальнейшего поведения каталитической системы. Так, формирование координационно связанных внутрисферных комплексов на стадии закрепления предшественника должно приводить к более сильному взаимодействию металлокомплекс – носитель и образованию высокодисперсных катализаторов.

Традиционный анализ взаимодействия раствора металлокомплекса с носителем в процессе синтеза катализатора включает контроль концентрации активного металла в растворе до и после сорбции, кислотности среды, а также появления в пропиточном растворе возможных продуктов превращения соединения предшественника, например, в процессе гидролиза. Так, при взаимодействии растворов $H_2[PtCl_6]$ с поверхностью оксида алюминия адсорбция комплексов сопровождается резким повышением величины рН раствора и появлением в равновесном растворе дополнительных ионов Cl^- [13]. В соответствии с существующими взглядами [19–24] на механизмы закрепления $H_2[PtCl_6]$, нейтрализация протонов, ведущая к росту рН раствора, происходит при их взаимодействии с гидроксогруппами носителя, а увеличение концентрации хлорид-ионов в растворе после сорбции платины можно объяснить как гидролизом адсорбированного комплекса при росте рН пропиточного раствора, так и вытеснением Cl^- входящими гидроксидными лигандами носителя.

Исследование адсорбированных платиновых комплексов методами EXAFS и ЭСДО показало, что взаимодействие с поверх-

ностью носителя приводит к значительным изменениям в координационной сфере платины. Согласно данным EXAFS, среднее координационное число по кислороду равно 3 [13]. При этом в электронных спектрах платиновых комплексов наблюдалось смещение полосы переноса заряда в высокочастотную область, что также свидетельствует об увеличении количества кислородсодержащих лигандов в координационной сфере платины [12, 15].

Полученные результаты физических методов демонстрируют усредненную картину. Для выяснения вопроса, в какой степени адсорбированные комплексы однородны по своему химическому составу и природе взаимодействия с носителем, был предложен подход с использованием последовательной десорбции поверхностных комплексов и последующего отдельного изучения десорбированных форм в растворе (методами электронной спектроскопии, ионометрии) и недесорбированных форм на поверхности (методами ЭСДО, EXAFS) [13]. Так, удаление поверхностных форм платины, закрепленных на протонированной поверхности оксида алюминия в виде анионных комплексов посредством электростатического взаимодействия, возможно при “перезарядке” поверхности. В этом случае постепенное увеличение рН элюента до значений, превышающих значение точки нулевого заряда поверхности, приводит к десорбции анионных комплексов платины [13]. В работах [13, 16, 25] также был использован другой прием: переход закрепленных анионных комплексов платины с поверхности в раствор происходил при конкурентной адсорбции специально подобранных анионов. Состав десорбирующего раствора формировался из кислот различной основности. При увеличении концентрации и десорбирующей силы конкурирующих анионов (градиентное элюирование) достигалось постепенное вытеснение платиновых комплексов “ионообменной” природы. Создаваемая высокая кислотность среды препятствовала гидролизу комплексов, а анионная часть кислот элюирующего раствора (A^{n-}), конкурируя за адсорбционные центры носителя, вытесняла поверхностные комплексы в раствор без изменений в координационной сфере платины:



Установлено, что независимо от использованной десорбционной методики (элюирование с изменением рН элюента, кислотное элюирование) часть закрепленных платиновых форм (близкая по количеству) не удалялась с поверхности оксида алюминия [13]. Вероятно, их взаимодействие с оксидом алюминия происходило не по ионообменному, а по координационному механизму с замещением лигандов в координационной сфере платины, причем оксид алюминия выступал в роли макролиганда. Анализ полученных десорбционных профилей (рис. 2) позволил не только выделить области удаления платины, соответствующие десорбции комплексов с различной прочностью, адсорбированных на поверхности носителя, но и количественно разделить десорбируемые ионообменные и недесорбируемые координационно связанные формы платины.

При исследовании элюатов методами электронной спектроскопии и ионметрии было установлено, что отношение Cl/Pt в легко десорбируемых комплексах близко к 5, тогда как более прочно связанные формы в значительной степени гидролизваны. Определе-

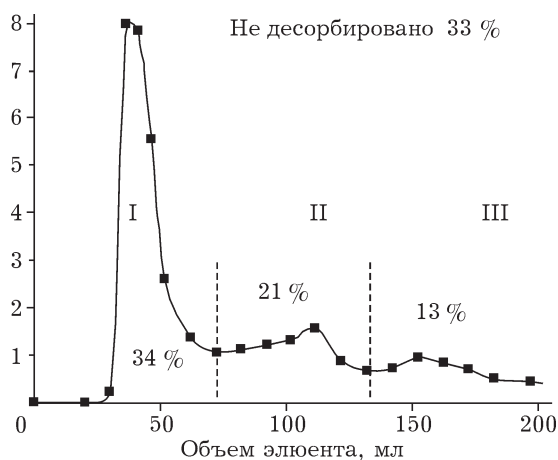


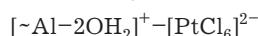
Рис. 2. Результаты градиентного элюирования соединений платины растворами хлорной, щавелевой и лимонной кислот: изменение количества десорбированной платины по мере увеличения силы элюента [13]. Перед десорбционными экспериментами образец высушивали при 25 °С в течение 48 ч. I–III – десорбционные области, состав элюента: I – 1 М HClO₄ + 0.1 М C₂O₄H₂ + 0.01 М C₆O₇H₈, II – 1.8 М HClO₄ + 0.5 М C₂O₄H₂ + 0.3 М C₆O₇H₈, III – 1.2 М HClO₄ + 0.6 М C₂O₄H₂ + 0.7 М C₆O₇H₈.

ние состава комплексов на поверхности носителя, проведенное методом EXAFS [13], также показало, что по мере удаления слабо связанных с носителем форм в координационной сфере платины увеличивается количество кислородсодержащих лигандов. При этом координационное число по кислороду N(O) для недесорбируемых координационно связанных комплексов было равно 4, а сами комплексы представляли собой поверхностные соединения состава PtCl₂O₄.

Проведенные исследования [13, 16, 25] позволили авторам предложить следующую схему протекания реакций в процессе закрепления металлокомплексов на поверхности оксида алюминия:



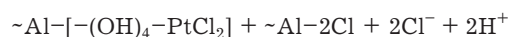
↓1



↓2



↓3



где $\sim\text{Al}-\text{OH}$ – поверхность оксида алюминия.

Реакция 1 представляет собой быструю электростатическую адсорбцию, сопровождающуюся резким ростом рН и не приводящую к изменению химического состава закрепленного металлокомплекса. Реакция 2 приводит к частичной замене хлоридных лигандов комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ поверхностными группами носителя: образуется более прочно связанный комплекс $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$, способный десорбироваться только под действием двух-, трехосновных кислот-конкурентов. Недесорбируемая форма (реакция 3) является продуктом дальнейшего превращения металлокомплекса в адсорбционном слое: происходит глубокий гидролиз хлорплатината (координационное число N(O) = 4), вероятно, с участием наиболее основных OH-групп носителя и образование внутрисферных комплексов.

Методом термопрограммируемого восстановления (ТПВ) было показано, что с увеличением степени гидролиза адсорбированных комплексов и прочности их взаимодействия с носителем повышалась температура их восстановления. При этом недесорбируемые платиновые формы восстанавливались при температуре выше 300 °С. Таким образом, уда-

ляя десорбируемые формы платины, можно получить образцы с однородным координационным закреплением предшественника.

Неоднородность в природе взаимодействия адсорбированных форм платины с поверхностью носителя, вероятно, связана не только с различиями в химическом составе адсорбирующихся комплексов, но и с неоднородностью адсорбционных центров поверхности оксида алюминия. Известно, что гидроксильные группы на поверхности оксида алюминия обладают различными кислотными свойствами [26–34]. Так, мостиковые ОН-группы являются более сильными брэнстедовскими кислотными центрами по сравнению с терминальными гидроксилами. При этом наиболее основной считается ОН-группа, связанная с окта- и пентаэдрическим алюминием. Например, для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ было показано [31], что более основные терминальные ОН-группы, по-видимому, в большей степени способны к обмену с лигандами металлокомплекса, составляют менее 30 % от общего количества поверхностных гидроксогрупп.

В случае фиксированного количества на оксидной поверхности адсорбционных центров, способных к координационному связыванию металлокомплекса, количество недесорбируемых платиновых комплексов также должно иметь предельное значение для данного носителя. Действительно, при варьировании массовой доли платины от 0.1 до 2.5 % было установлено [25], что в образцах с низким содержанием Pt этот металл преимущественно присутствовал в составе недесорбируемых координационно связанных комплексов. При этом абсолютное количество координационно закрепленных форм платины возрастало с увеличением общего содержания металла в образце до 1.0 % и практически не изменялось при дальнейшем росте поверхностной концентрации металлокомплексов (рис. 3). Вид зависимости соответствовал уравнению Лэнгмюра, при этом максимальное количество координационно закрепленной платины в образце составляло 0.6 мас. %.

Для повышения содержания координационно закрепленных форм комплексов эффективно использование термического гидролиза адсорбированного хлоридного предшественника, который, по-видимому, не только

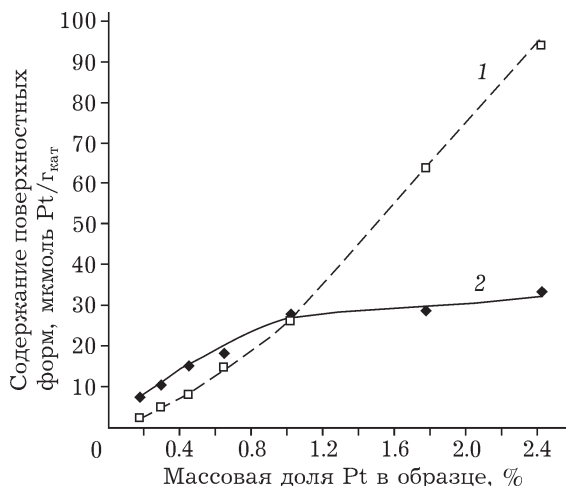


Рис. 3. Распределение платины в составе десорбируемых (1) и недесорбируемых (2) форм в образцах с различным содержанием металла [25].

ускоряет гидролиз хлоридных комплексов, но и активизирует дополнительное количество ОН-групп носителя [16]. Изменения в составе нанесенных комплексов, происходящие в результате гидролиза адсорбированного хлорплатината, фиксировались методами ЭСДО и EXAFS. Анализ EXAFS-спектров (рис. 4) показал, что в результате термического воздействия на закрепленный комплекс кислородные атомы преобладали в первой координационной сфере платины. Так, при 150 °C координационное число по кислороду достигало 4.5, и дальнейшее повышение температуры не приводило к его росту. С помощью

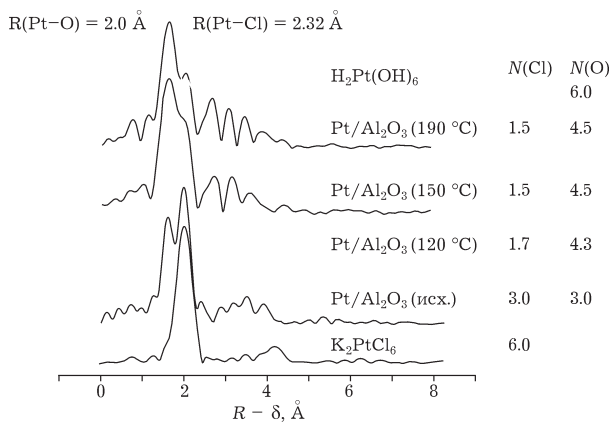


Рис. 4. Результаты исследования хлоридных комплексов платины (IV), адсорбированных на поверхности Al_2O_3 ($C_{\text{Pt}} = 2$ мас. %), до и после гидротермальной обработки при 120, 150 и 190 °C, а также стандартных соединений $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ методом EXAFS [16].

десорбционных экспериментов было установлено, что, варьируя условия гидротермального воздействия, можно получить до 80 % неионообменных форм платины состава $(\text{PtCl}_{1.5}\text{O}_{4.5})$ [16].

Вместе с тем на спектрах EXAFS адсорбированных комплексов (см. рис. 4) по мере ужесточения условий гидротермальной обработки увеличивались рефлексы второй и третьей координационной сферы платины. Данный факт может указывать на то, что помимо увеличения вклада координационного закрепления металлокомплексов по мере углубления их гидролиза становится возможным процесс поликонденсации, который приводит к образованию полиядерных структур с координационным числом по кислороду, близким к 5. Принципиальная возможность образования связи $\text{Pt}-\text{O}(\text{OH})-\text{Pt}$ была показана при исследовании модельных гидроксокомплексов платины (IV) в условиях гидротермальной обработки с использованием спектральных и рентгеноструктурных методов [35].

Установлено, что полученные из координационно закрепленного предшественника катализаторы превращения углеводов обладали рядом специфических каталитических свойств по сравнению с традиционными катализаторами, полученными с использованием менее однородного по составу предшественника. Наблюдалась высокая селективность в дегидроциклизации алканов, более высокая активность в дегидрировании циклогексана, одновременно снижалась активность в реакциях гидрирования бензола и гидрогенолиза связей C–C [14, 36]. В качестве примера на рис. 5 приведены результаты сравнительных исследований катализаторов в превращении *n*-гептана в диапазоне температур 400–520 °C. Показано, что при близкой ароматизирующей активности (см. рис. 5, а) селективность по отношению к данной целевой реакции (см. рис. 5, б) заметно выше для образца, приготовленного с использованием в качестве предшественника гидролизованного платиновых комплексов.

Причиной отличий в адсорбционных и каталитических свойствах катализаторов, полученных из координационно закрепленного предшественника, может быть различное электронное состояние нанесенной платины (при близких значениях дисперсности) [37].

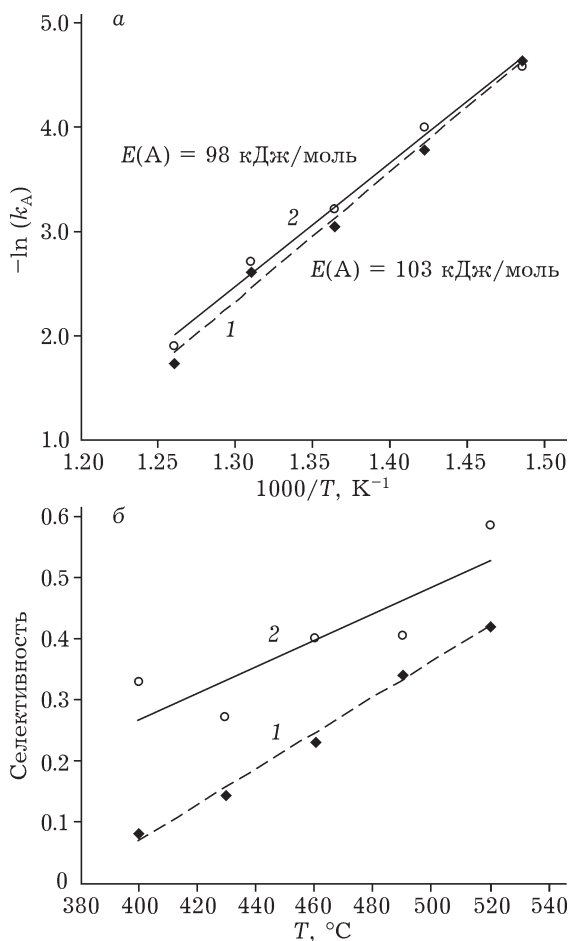


Рис. 5. Зависимости константы (а) и селективности (б) ароматизации от температуры реакции дегидроциклизации *n*-гептана (условия предобработки: $T_{\text{H}_2} = 450$ °C, 3 ч; условия реакции: $P = 10$ атм, массовая скорость подачи *n*-гептана 15 ч^{-1} , молярное соотношение $\text{H}_2/\text{C}_7 = 5$): 1 – исходный образец 1.0 % Pt/Al₂O₃, 2 – после гидротермальной обработки (150 °C, 6 ч).

Было проведено сопоставление рентгеновских фотоэлектронных спектров уровня $\text{Pt}3d_{5/2}$ в излучении AgL_α -образцов, полученных по традиционной схеме и с использованием стадии термического гидролиза [38]. Для образца, полученного с использованием гидролизованного предшественника ($T = 120$ °C, 3 ч), наблюдалось смещение линии платины в область более высокой энергии (рис. 6). Разложение РФЭ-спектров позволило выделить в образцах 1 % Pt/Al₂O₃, восстановленных в водороде при 450 °C, как платину, валентное состояние которой близко к металлическому Pt^0 ($E_{\text{св}} = 2121.8$ эВ), так и заряженные формы металла ($E_{\text{св}} = 2123.5$ и 2124.4 эВ) [39]. Следует отметить,

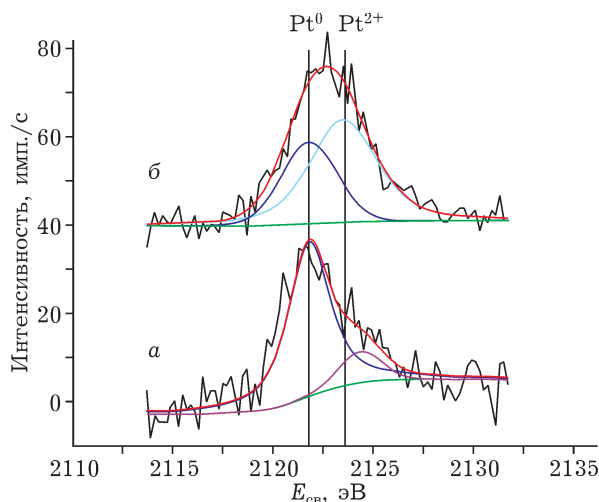


Рис. 6. РФЭ-спектры образцов Pt/Al₂O₃: исходного (а) и после гидротермальной обработки (б). Массовая доля платины 1 %, T_{Н₂} = 450 °С, 2 ч, SPECS (Germany), монохроматизированное излучение AgL_α (H = 2984.3 эВ) [38].

что в образце, полученном из гидролизованного координационно связанного предшественника, доля платины в окисленном состоянии, близком к Pt²⁺, значительно выше по сравнению с образцом, приготовленным без проведения стадии термического гидролиза. Данный эффект, по-видимому, является результатом частичного сохранения связи платины с поверхностными группами носителя.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АДсорБИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА СТАДИИ СУШКИ

Анализ публикаций последних десятилетий показал, что в многостадийной цепочке приготовления нанесенных катализаторов, в частности системы Pt/Al₂O₃, обязательная стадия сушки катализаторов в диапазоне температур 25–200 °С, как правило, рассматривается только как процедура удаления растворителя из пор носителя без учета возможных химических процессов [40]. Тем самым невольно игнорируются возможности молекулярного дизайна предшественников на данной стадии, а также важность химического состава, строения, природы связи металлокомплексов с носителями перед стадиями высокотемпературной термообработки для формирования свойств готового катализатора. Лишь в некоторых исследованиях [23, 24, 41]

показано, что на данной стадии происходит дальнейшая трансформация платиновых комплексов, адсорбированных на оксидной поверхности. Однако наблюдаемые процессы описаны на качественном уровне, а конкретные химические реакции не более чем постулированы.

В исследовании [38] основное внимание уделено анализу превращений платиновых комплексов, адсорбированных на оксидной поверхности во время сушки при 25 и 120 °С, а также установлению роли происходящих на данных стадиях химических процессов в формировании свойств металлических центров катализаторов. Синтезированные образцы, представляющие собой комплексы платины (IV), хемосорбированные на поверхность γ-Al₂O₃ и различающиеся временем сушки, были исследованы методами электронной спектроскопии (ЭСДО), ЯМР ¹⁹⁵Pt, градиентного элюирования и ТПВ. Установлено, что по мере увеличения времени сушки от 1 до 50 ч возрастала глубина гидролиза хлорплатината, одновременно увеличивалась доля недесорбируемых форм платины (от 10 до 60 %). По-видимому, удаление влаги инициирует переход от внешнесферных комплексов, удерживаемых электростатическими силами, к координационно связанным с поверхностью внутрисферным комплексам. Данный вывод подтверждают результаты исследования адсорбированных комплексов методом ЯМР ¹⁹⁵Pt MAS [38]. Из анализа ЯМР-спектров следует, что в свежесушенном образце (рис. 7, а) наблюдается слабое электростатическое взаимодействие комплексов платины (IV) с поверхностью носителя без заметных искажений их геометрии [19]. При этом адсорбированные формы платины представлены хлоридными [PtCl₆]²⁻ (10 м. д.) и монозамещенными хлорогидроксикомплексами [PtCl₅(OH)]²⁻ (660 м. д.). Дальнейшая сушка образца при естественном освещении (см. рис. 7, б) способствует значительному снижению интенсивности второго сигнала, что подтверждает способность гидролизованных форм платины к более прочному координационному взаимодействию. Более длительная сушка сопровождается существенным гидролизом адсорбированных комплексов, что приводит к увеличению доли координационно связанных комплексов и, как следствие,

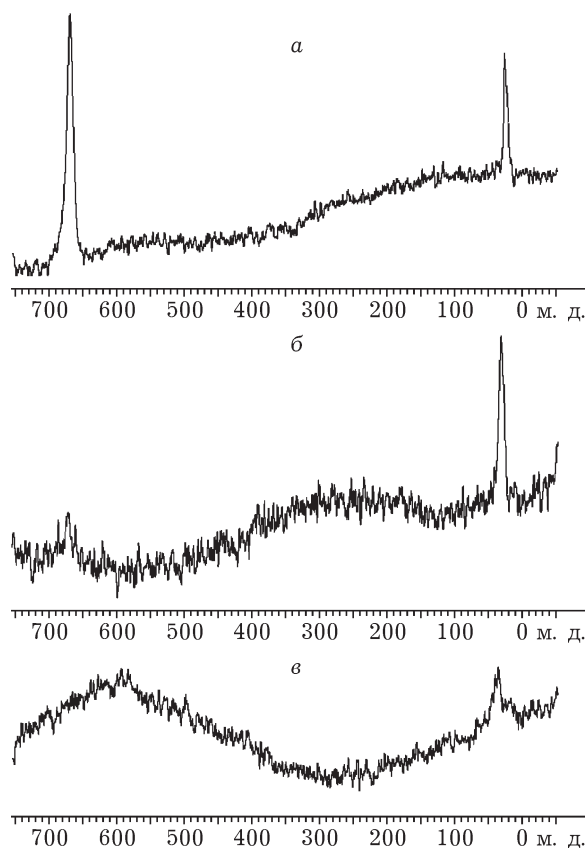


Рис. 7. Спектры ЯМР ^{195}Pt MAS платиновых комплексов, адсорбированных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($C_{\text{Pt}} = 4.5$ мас. %; Avance^{III}400 (Bruker) с многоядерным датчиком SB4, частота вращения образцов под магическим углом 10^4 Гц, эталон – $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ [38]): а – свежевысушенный образец, б, в – дополнительно высушенный в течение 2 и 6 ч соответственно.

к практически полному исчезновению ЯМР-сигналов (см. рис. 7, в).

Эффект химического состава адсорбированного комплекса и особенно природы его связи с поверхностью наглядно проявился при ТПВ образцов. В случае “свежевысушенного”

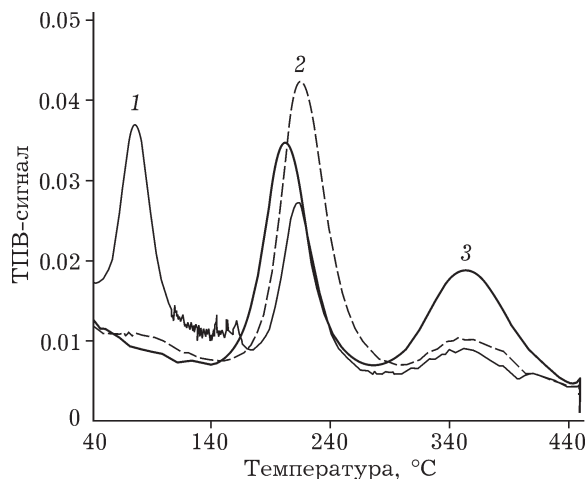


Рис. 8. Профили ТПВ адсорбированных платиновых комплексов, различающихся по времени и температуре сушки ($C_{\text{Pt}} = 0.3$ мас. %): 1 – 25 °С, 1 ч; 2 – 25 °С, 50 ч; 3 – 120 °С, 1 ч.

образца на профиле ТПВ (рис. 8) значительная доля водорода (примерно 50 %) поглощалась в низкотемпературной области с максимальной скоростью поглощения при 80 °С. При соотношении форм платины, близком к равновесному (продолжительность сушки 50 ч), значительно уменьшился низкотемпературный пик поглощения водорода, а основная область поглощения водорода соответствовала температурному интервалу 150–300 °С. Условия восстановления определяются природой связи, прочностью взаимодействия металлокомплекса с носителем и определяют дисперсность образующихся платиновых частиц (табл. 1). Дисперсность нанесенной платины в данных образцах после восстановления в водороде при 450 °С была оценена с использованием импульсной методики хемосорбции водорода и оксида углерода (II). Присутствие

ТАБЛИЦА 1

Результаты хемосорбционных измерений образцов ($C_{\text{Pt}} = 0.3$ мас. %)

Условия обработки	ТПВ		D, %	
	мкмоль/г	$\Sigma\text{H}_2/\text{Me}$	H_2	CO
Сушка при 25 °С, 1 ч	35.1	2.3	34	25
Сушка при 25 °С, 50 ч	42.3	2.8	85	68
Сушка при 120 °С, 6 ч	50.5	2.8	86	56
Прокалка при 400 °С, 3 ч	31.5	1.8	85	67

Примечание. Определение дисперсности D проводилось после восстановления образцов в водороде при 450 °С.

легко десорбируемых комплексов, закрепленных по ионообменному механизму, обусловило образование более крупных частиц, тогда как меры, направленные на усиление взаимодействия металлокомплексов с поверхностными группами носителя, несмотря на увеличение температуры восстановления, способствуют росту дисперсности частиц нанесенного металла. При этом реализуется возможность получать высокодисперсную платину, минуя стадии высокотемпературной (120, 400 °С) окислительной обработки (см. табл. 1).

Согласно данным ЭСДО, увеличение температуры обработки образцов, предварительно высушенных при 25 °С в течение 50 ч, до 120 °С не вызвало изменений в химическом составе платиновых комплексов [38]. Однако в условиях ТПВ повышение температуры сушки привело к заметному росту поглощения водорода в области 350 °С (см. рис. 8). В данном случае увеличение доли трудновосстанавливаемых форм платины может быть связано с увеличением вероятности многоцентрового координационного закрепления предшественника в результате активации дополнительных, менее основных ОН-групп поверхности оксида алюминия. Кроме того, при повышенной температуре возможна конденсация гидролизованых платиновых форм с образованием полиядерных гидроксокомплексов, которые также характеризуются более высокой температурой восстановления [35].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведен анализ исследований, направленных на установление закономерностей процессов формирования активного компонента. Основное внимание было уделено трансформации металлокомплексного предшественника на начальных стадиях синтеза.

Так, степень изменения лигандного окружения платины можно регулировать в гомогенной среде действием света, температуры, введением комплекса Pd(II) в качестве каталитической добавки и таким образом получать заданный состав предшественника перед его адсорбцией. Для изучения процесса взаимодействия адсорбированных металлокомплексов с носителем удобно использовать простые

десорбционные методики, позволяющие посредством конкурентной сорбции специально подобранных анионов или изменением величины рН оксидной поверхности количественно дифференцировать адсорбированные формы в зависимости от природы их связи с поверхностью. Исследование состава и количества металлокомплексов в растворах элюатов, а также на поверхности оксида алюминия до и после десорбции позволило выявить как минимум три формы существования предшественников, различающиеся составом координационной сферы металлов и прочностью связи с носителем: 1) легко десорбируемые ионообменные формы с общей формулой $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$, удерживаемые носителем за счет электростатических сил; 2) прочно связанные десорбируемые формы, характеризующиеся большей глубиной гидролиза, вероятно, состава $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$; 3) недесорбируемые глубоко гидролизованые комплексы общей формулы $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]^{2-}$, прочно удерживаемые носителем за счет нескольких координационных связей. При этом основное направление трансформации металлокомплексов в ходе формирования катализатора состоит в углублении их гидролиза по схеме от ионообменных комплексов (реакция 1) к координационно закрепленным (реакция 3) через промежуточные формы. Однако сам по себе гидролиз – необходимое, но недостаточное обстоятельство для понимания реальной схемы трансформации хлорплатината. Решающее значение имеет тот факт, что в гидролизе принимают участие не только внешнесферные молекулы воды, но и структурные ОН-группы оксида алюминия, который в данном случае следует рассматривать как реагент. В результате этого электростатическое взаимодействие на стадиях пропитки и особенно сушки заменяется преимущественно на координационное связывание с ОН-группами носителя. Стремление предшественников к образованию, вероятно, термодинамически более выгодных координационно закрепленных структур – движущая сила их трансформации. Процесс завершается на специфических центрах носителя, где степень замещения внутрисферных лигандов металлокомплексов на

ОН-группы носителя для октаэдрических комплексов платины достигала 4.

Для повышения содержания координационно закрепленных форм комплексов эффективно использовать термический гидролиз адсорбированного хлоридного предшественника (гидротермальную обработку) в диапазоне температур 100–150 °С, который, по видимому, не только ускоряет гидролиз хлоридных комплексов, но и активизирует дополнительное количество ОН-групп носителя.

Катализаторы превращения углеводородов, полученные из координационно закрепленных форм платины, характеризуются высокой долей ионных форм платины и обладают рядом специфических каталитических свойств: высокой селективностью в дегидроциклизации алканов, большей активностью в ароматизации парафинов и дегидрировании циклогексана, одновременным снижением активности в реакции гидрирования бензола и гидрогенолизе связей С–С.

Установленные количественные соотношения различных форм предшественников на ранних стадиях приготовления катализаторов, знания о закономерностях формирования активного компонента в зависимости от типа связи предшественников с носителем, их химического состава могут быть использованы для целенаправленного формирования фундаментальных характеристик активной поверхности: дисперсности, состояния металла, степени взаимодействия с носителем. Таким образом, представленные в настоящей работе обобщения являются еще одним шагом на пути от эмпирического подхода при разработке катализаторов к идеологии химического конструирования на основе углубленного понимания формирования систем, получаемых нанесением металлокомплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-32862) и программы грантов Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ (проект НШ-5797.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Miolati A., Pendini U. // *Z. anorg. Chem.* 1903. Vol. 33. P. 251–263.
- Sillen L. G., Martell A. E. *Stability Constants of Metal Ion Complexes. Special Publication No. 25, The Chemical Society.* London: Burlington House, 1971.
- Mang T., Breitscheidel B., Polanek P., Knozinger H. // *Appl. Catal.* 1993. Vol. 106. P. 239–258.
- Shelimov B. B., Lambert J.-F., Che M., Didillon B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 545–556.
- Spieker W. A., Liu J., Miller J. T., Krop A. J., Regalbutto J. R. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. Vol. 232. P. 219–235.
- Николаева Н. М., Птицын Б. В., Пастухова Е. Д. // *Журн. неорганической химии.* 1965. Т. 10, вып. 5. С. 1058–1061.
- Коваленко Н. Л., Кожуховская Г. А., Мальчиков Г. Д., Греловская Н. А. // *Журн. неорганической химии.* 1981. Т. 26. С. 2172–2177.
- Балашов К. П., Блинов И. И., Шагисултанова Г. А. // *Журн. неорганической химии.* 1987. Т. 32, вып. 10. С. 2470–2474.
- Cox L. E., Peters D. G., Wehry E. L. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972. Vol. 34. P. 297–305.
- Кукушкин Ю. Н. // *Журн. неорганической химии.* 1962. Т. 7, вып. 1. С. 7.
- Rich R. L., Taube H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76, No. 10. P. 2608–2611.
- Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю. А. Золотов. М.: КомКнига, 2005. 592 с.
- Бельская О. Б., Карымова Р. Х., Кочубей Д. И., Дуплякин В. К. // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49, № 5. С. 754–763.
- Бельская О. Б., Дуплякин В. К. // *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева).* 2007. Т. LI, № 4. С. 29–37.
- Буслаева Т. М., Умрейко Д. С., Новицкий Г. Г., Синицын Н. М., Ковриков А. Б. *Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов.* Минск: Университетское, 1990. 279 с.
- Бельская О. Б., Карымова Р. Х., Кочубей Д. И., Дуплякин В. К. // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49, № 5. С. 764–772.
- Бельская О. Б., Гуляева Т. И., Арбузов А. Б., Дуплякин В. К., Лихолобов В. А. // *Кинетика и катализ.* 2010. Т. 51, № 1. С. 114–122.
- Bourikas K., Kordulis C., Lycourghiotis A. // *Catal. Rev.* 2006. Vol. 48, No. 4. P. 363–444.
- Shelimov B., Lambert J.-F., Che M., Didillon B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 545–556.
- Spieker W. A., Liu J., Hao X., Miller J. T., Krop A. J., Regalbutto J. R. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. Vol. 243. P. 53–66.
- Mang T., Knozinger H. // *Appl. Catal.* 1993. Vol. 106, Issue 2. P. 239–258.
- Boitiaux J. P., Deves J. M., Didillon B. and Marceilly C. R. // *Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology.* / Ed. by G. J. Antos, A. M. Aitani and J. M. Parera. Chap. 4. NY a.c.: Marcel Dekker Inc., 1995. P. 79–111.
- Shelimov B. N., Lambert J.-F., Che M., Didillon B. // *J. Catal.* 1999. Vol. 185, No. 2. P. 462–478.
- Shelimov B., Lambert J.-F., Didillon B. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. Vol. 158. P. 91–99.
- Бельская О. Б., Маевская О. В., Арбузов А. Б., Киреева Т. В., Дуплякин В. К., Лихолобов В. А. // *Кинетика и катализ.* 2010. Т. 1, № 1. С. 106–113.
- Трохимец А. И., Мардилович П. П., Лысенко Г. Н. // *Журн. прикладной спектроскопии.* 1979. Т. 30, вып. 5. С. 873–877.
- Hiemstra T., Venema P., Van Riemsdijk W. H. // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. Vol. 184. P. 680–692.
- Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H. // *J. Catal.* 2002. Vol. 211. P. 1–5.

- 29 Morterra C., Magnacca G. // *Catal. Today*. 1996. Vol. 27. P. 497–532.
- 30 Liu X., Truitt R. E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119. P. 9856–9860.
- 31 Кулько Е. В., Иванова А. С., Буднева А. А., Паукштис Е. А. // *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 46, № 1. С. 141–146.
- 32 Паукштис Е. А. ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 256 с.
- 33 Лыгин В. И. // *Журн. физ. химии*. 2004. Т. 78, № 8. С. 1469–1474.
- 34 Rinaldi R., Fujiwara F. Y., Schuchardt U. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. Vol. 315, No. 1. P. 44–51.
- 35 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. 916–921.
- 36 Бельская О. Б., Карымова Р. Х., Низовский А. И., Гуляева Т. И., Дуплякин В. К. // *Актуальные проблемы нефтехимии: Тез. II Рос. конф. Уфа, 2005*. С. 77.
- 37 Bogomolova O. B., Ostrovskii N. M., Smolikov M. D., Belyi A. S., Duplyakin V. K. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. Vol. 40, No. 1. P. 131–136.
- 38 Бельская О. Б. Исследование превращений металло-комплексного предшественника активного компонента на начальных стадиях приготовления катализаторов Pt(Pd)/Al₂O₃: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2009.
- 39 Kalinkin A. V., Smirnov M. Yu., Nizovskii A. I., Bukhtiyarov V. I. // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2010. Vol. 177, Issue 1. P. 15–18.
- 40 Campanati M., Fornasari G., Vaccari A. // *Catal. Today*. 2003. Vol. 77. P. 299–314.
- 41 Lambert J. F., Marceau E., Shelimov B. N., Lehman J., Le Bel de Penguilly V., Carrier X., Boujday S., Pernot H., Che M. // *12th Int. Congr. on Catalysis*. Amsterdam a.c.: Elsevier, 2000. P. 1043–1048. (Studies in Surface Science and Catalysis; Vol. 130 B.)