

УДК 544.723.213:544.478:546.924

Влияние модифицирования поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с использованием оксалатных комплексов алюминия на формирование и свойства платиновых центров катализаторов Pt/ Al_2O_3 *

Р. М. МИРОНЕНКО¹, О. Б. БЕЛЬСКАЯ^{1,2}, О. В. МАЕВСКАЯ¹, Т. И. ГУЛЯЕВА¹, М. О. КАЗАКОВ¹, А. В. ЛАВРЕНОВ¹, В. А. ЛИХОЛОБОВ^{1,2}¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: ch-mrm@mail.ru

²Омский государственный технический университет, проспект Мира, 11, Омск 644050 (Россия)

(Поступила 27.11.12)

Аннотация

Проведено модифицирование оксидной поверхности оксида алюминия оксалатными комплексами алюминия и последующая термообработка с целью варьирования соотношения функциональных групп поверхности (ОН-группы, льюисовские кислотные центры). Установлено, что модифицирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению в 1.5 раза количества адсорбированных хлоридных комплексов платины (IV) и доли этих комплексов, прочно связанных с поверхностью носителя. Исследовано влияние модифицирования поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на каталитические свойства системы Pt/ Al_2O_3 . Показано, что увеличение доли прочно связанных с поверхностью носителя форм платины приводит к возрастанию содержания метилциклопентана в продуктах изомеризации *n*-гексана и повышению селективности образования пропилена в превращении пропана.

Ключевые слова: γ -оксид алюминия, модифицирование поверхности, хлоридные комплексы платины, алюмоплатиновые катализаторы, механизм адсорбции

ВВЕДЕНИЕ

Нанесенные платиновые катализаторы семейства Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Важнейшие направления их использования – крупнотоннажные процессы, такие как каталитический риформинг бензинов и изомеризация нормальных алканов C₅–C₆ [1, 2]. Процедура приготовления каталитических систем Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ включает стадии нане-

сения активного металла, чаще всего из водного раствора H₂[PtCl₆], сушки и термоактивации. Важную роль в формировании каталитически активных центров играет процесс закрепления молекулярного предшественника нанесенного металла на поверхности носителя [1, 3–7]. На этом этапе регулирование прочности взаимодействия металлокомплекс – носитель позволяет создавать металлические центры с необходимыми адсорбционными и каталитическими свойствами. Для такого регулирования традиционно используется два подхода: один из них состоит в варьировании химического состава соединения-предшественника, другой – в химическом модифицировании носителя [1, 2, 8–10].

* Материалы “Всероссийской научной молодежной школы-конференции “Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии”, Чернолуцье (Омская обл.), 14–22 мая 2012 г.

Так, дополнительное введение галогена способствует равномерному распределению платины по зерну носителя, позволяет увеличить его кислотность и стабилизировать часть нанесенной платины в электронно-дефицитном состоянии [9, 10]. Широкое распространение в практике производства алюмоплатиновых катализаторов риформинга получило введение второго или третьего металла (Re, Sn), которые выступают не только как “разбавители”, но и как модификаторы электронного состояния активного компонента [2, 8, 10]. Необходимо отметить, что введение модификаторов или промоторов не только усложняет процедуру синтеза катализатора, но может привести к невоспроизводимости свойств получаемой многокомпонентной системы.

Известно, что характер взаимодействия металлокомплекс – носитель определяется химическим составом соединения-предшественника и природой адсорбционных центров поверхности носителя [1, 5–7]. Считается, что в качестве таких центров на поверхности оксида алюминия выступают как гидроксильные группы [1, 3–7], так и координационно-ненасыщенные катионы алюминия (льюисовские кислотные центры) [11, 12]. До сих пор неизвестно, насколько возможно достичь оптимальной прочности взаимодействия предшественник – носитель и тем самым обеспечить необходимые адсорбционные и каталитические свойства нанесенного металла в рамках одной каталитической композиции за счет изменения соотношения функциональных групп поверхности носителя, без введения химических добавок (модификаторов или промоторов).

Ранее нами был предложен подход, позволяющий изменять относительное содержание поверхностных групп γ -оксида алюминия различной природы при неизменном химическом составе поверхности [13]. Суть предложенного приема заключалась в хемосорбционном закреплении оксалатных комплексов алюминия (3 мас. % в пересчете на Al_2O_3) на поверхности исходного оксида алюминия. Последующее термическое разложение адсорбированных комплексов в окислительной атмосфере приводит к формированию нанесенных оксидных соединений алюминия. При одинаковых качественном химическом составе, структурных и текстурных характеристиках получен-

ная система 3 % $Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ отличалась от исходного $\gamma-Al_2O_3$ по соотношению функциональных групп поверхности. Отличие состояло в меньшей по сравнению с $\gamma-Al_2O_3$ доле ОН-групп, связанных с пятикоординированными атомами алюминия, и в меньшей концентрации слабых льюисовских кислотных центров.

Цель настоящей работы – исследование влияния изменений в составе функционального покрова поверхности носителя, обусловленных модифицированием описанным выше методом, на природу взаимодействия предшественник – носитель и свойства формирующихся платиновых центров катализаторов Pt/ $\gamma-Al_2O_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

В работе использован $\gamma-Al_2O_3$ (Condea) с размером зерна 0.1–0.25 мм, удельной поверхностью по БЭТ $S_{БЭТ} = 202 \text{ м}^2/\text{г}$, адсорбционным объемом пор $0.55 \text{ см}^3/\text{г}$ и эффективным диаметром пор 11.1 нм. Содержание натрия и железа составляло 0.003 и 0.021 мас. % соответственно. Модифицирование $\gamma-Al_2O_3$ с использованием оксалатных комплексов алюминия проводилось согласно методике, описанной в работе [13]. Пропиточные растворы оксалата алюминия приготовлены из кристаллогидрата $Al_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ квалификации “ч.” (АО “Реахим”). Образцы оксида алюминия, предназначенные для дальнейшего изучения, готовили с содержанием модификатора, соответствующим максимальному количеству хемосорбционно закрепленных комплексов (3 мас. % в пересчете на Al_2O_3). После высушивания при температуре 120 °С образцы прокаливали при 550 °С в течение 3 ч с целью разложения адсорбированных оксалатных комплексов и формирования на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ оксидных соединений алюминия.

При синтезе нанесенных алюмоплатиновых катализаторов в качестве предшественника использованы водные растворы платинохлороводородной кислоты с заданной концентрацией, для приготовления которых применялся кристаллогидрат $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ квалификации “ч.” (“Аурат”, ТУ 6-09-2026–87).

Для получения изотерм адсорбции $H_2[PtCl_6]$ на алюмооксидных носителях использован метод отдельных навесок с отношением массы носителя к массе раствора $H_2[PtCl_6]$, равным 1 : 25 ($(20 \pm 1)^\circ C$). Концентрация платины в растворах определялась фотометрически. Метод основан на образовании окрашенного комплекса с хлоридом олова в солянокислом растворе [14].

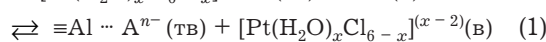
Образцы нанесенных платиновых катализаторов приготовлены путем пропитки носителя в избытке раствора. Сорбция платины проводилась в течение 20 мин. В этом случае достигается практически полное извлечение платины из раствора, а растворением носителя и выходом Al^{3+} в раствор можно пренебречь ввиду очень низкой скорости этого процесса [15]. После пропитки образцы тщательно промывались водой с целью удаления нехемосорбированных компонентов раствора из порового пространства носителя. При необходимости высушенные на воздухе образцы нанесенных катализаторов в дальнейшем подвергались термоокислительной обработке при температурах 120 и $550^\circ C$.

Методы исследования образцов

Метод градиентного элюирования (ГЭ).

В качестве подхода к оценке прочности взаимодействия металлокомплекса с поверхностью носителя в настоящей работе использован метод ГЭ [3, 4, 7, 16]. Он заключается в постепенной десорбции закрепленных анионных комплексов платины и последующем анализе концентрации платины в элюате. Для формирования элюента использованы растворы одно-, двух- и трехосновной кислот: хлорной (5.0 г-экв/л), щавелевой (2.0 г-экв/л) и лимонной (2.0 г-экв/л). За время сорбции данные кислоты существенно не разрушают носитель, не взаимодействуют с хлоридными комплексами платины и, кроме того, различаются избирательностью адсорбции на оксиде алюминия [17, 18]. Система подачи элюирующего раствора обеспечивала плавное увеличение десорбирующей силы элюента за счет постепенного роста концентрации кислот, одновременно поступающих в колонку с образцом. При этом достигалось постепенное вытеснение платиновых комплексов "ионообменной" природы с поверхности носителя в рас-

твор конкурирующими анионами кислот A^{n-} , в зависимости от прочности взаимодействия металлокомплексов с оксидной поверхностью:

$$\equiv Al \cdots [Pt(H_2O)_x Cl_{6-x}]^{(x-2)}(ТВ) + A^{n-}(В)$$


Исследуемый образец массой 4.000 г помещался в стеклянную колонку диаметром 10 мм и высотой 400 мм. Скорость элюирования составляла 0.5–1.0 мл/мин. Концентрация платины в растворах элюата определялась фотометрически. По результатам анализа строился профиль ГЭ, который представляет собой график зависимости концентрации Pt в составе десорбированных комплексов от объема прошедшего через образец элюента.

Содержание платины в катализаторах после ГЭ определялось фотометрически. Метод заключается в растворении навески предварительно высушенного и прокаленного образца в 50 % серной кислоте и последующем кипячении полученного раствора в присутствии H_2O_2 и HCl. Дальнейшее фотометрическое определение платины проводилось с помощью метода, основанного на образовании окрашенного комплекса с хлоридом олова в солянокислом растворе [14].

Метод термопрограммируемого восстановления (ТПВ). Хемосорбция H_2 и CO. Исследование процессов поглощения – выделения водорода проводилось на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 (Micromeritics) с детектором по теплопроводности. Образцы предварительно высушивали при комнатной температуре. В экспериментах по ТПВ использована смесь 10 % H_2 –Ar. Чистота использованных газов составляла 99.999 об. %. Восстановление проводилось в интервале температур 35–500 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин.

Для количественного анализа результатов ТПВ полученные профили подвергались деконволюции с использованием функции Пирсона IV, возможность применения которой для разложения асимметричных ТПВ-профилей продемонстрирована в работе [19]. Нами использована следующая форма данной функции:

$$I = I_0 \left(1 + \frac{x^2}{\Delta^2} \right)^{-m} \exp \left(-v \arctan \frac{x}{\Delta} \right) \quad (2)$$

$$x = 2(T - T_0) \sqrt{2^{1/m} - 1} \quad (3)$$

где I_0 – интенсивность максимума пика, В; T_0 – положение максимума, °С; Δ – полуширина пика, °С; ν и m – параметры формы пика, характеризующие его асимметрию и эксцесс соответственно. Сходимость экспериментальной и расчетной (суперпозиция компонент) кривых ТПВ оценивалась с помощью коэффициента корреляции, который во всех случаях составлял не менее 0.984.

Хемосорбция водорода или оксида углерода проводилась с целью определения дисперсности нанесенного металла в предварительно восстановленных образцах катализаторов. Смесь 10 % H_2 -Ar или 9 % CO-He импульсами через равные промежутки времени подавалась в поток инертного газа-носителя – аргона или гелия соответственно. Дозирование проводилось при комнатной температуре до тех пор, пока не устанавливался постоянный сигнал детектора. Расчет дисперсности металла проводился с учетом стехиометрии сорбции $H/Pt = 1 : 1$, $CO/Pt = 1 : 1$ [20–22].

Каталитические испытания в реакции дегидрирования пропана. В качестве модельной реакции для характеристики металлических центров катализаторов Pt/ Al_2O_3 нами использовано дегидрирование пропана. Реакция проводилась в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (масса навески 1.0 г) при температуре 550 °С. Сырьевой поток формировался в результате смешения газообразных водорода и пропана. При этом молярное соотношение H_2/C_3H_8 составляло 0.25, а массовая скорость подачи сырья (в пересчете на пропан) – 4.0 ч^{-1} . Перед началом экспериментов образцы катализаторов активировали в токе водорода при температуре 550 °С в течение 1 ч. Состав продуктов анализировался методом газожидкостной хроматографии в режиме on line с использованием хроматографа “Хромос ГХ-1000”, снабженного колонкой Rt-Alumina Plot (50 м × 0.53 мм) и пламенно-ионизационным детектором. Хроматографирование проводилось в изотермическом режиме при температуре колонки 80 °С.

Каталитические испытания в превращениях *n*-гексана. Изучение каталитических свойств нанесенных систем Pt/ Al_2O_3 проводилось при атмосферном давлении на микрокаталитической установке в импульсном ре-

жиме. Реакционная смесь получена в результате насыщения водорода гексаном в сатураторе при температуре 35.0 °С. При исследовании образцов поддерживалось постоянное молярное соотношение $H_2/C_6H_{14} = 2$ и время контакта 5 с. Образец катализатора (масса навески 0.5 г) помещался в U-образный стеклянный реактор и перед измерением активировался в токе водорода при температуре 450 °С в течение 2 ч. Испытания выполнялись в диапазоне температур 250–450 °С. Объем импульса составлял 30 мкл/мг катализатора. Исходный реагент и продукты реакции анализировались методом газожидкостной хроматографии в режиме on line на приборе фирмы Carlo Erba Instruments. Хроматограф был оснащен пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (25 м × 0.2 мм) с неподвижной жидкой фазой SE-54. Для улучшения хроматографического разделения анализ проводился в термопрограммируемом режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние нанесения оксидных соединений алюминия на γ - Al_2O_3 на адсорбцию хлоридных комплексов Pt(IV)

Для исследования влияния модифицирования поверхности γ - Al_2O_3 на адсорбционные свойства носителя по отношению к хлоридным комплексам Pt(IV) получены соответствующие изотермы адсорбции (рис. 1). Они

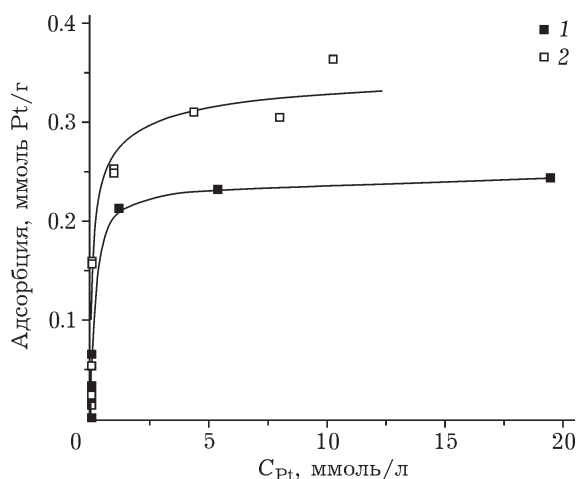


Рис. 1. Изотермы адсорбции $H_2[PtCl_6]$ на образцах оксида алюминия: 1 – γ - Al_2O_3 , 2 – 3 % Al_2O_3/γ - Al_2O_3 .

удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра, а их анализ методом линейных анаморфоз позволил рассчитать значения предельной адсорбции и констант адсорбционного равновесия.

Из анализа данных адсорбционных экспериментов следует, что в результате модифицирования поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значение предельной адсорбции составило 0.32 ммоль Pt/г, что в 1.5 раза превышает данный показатель для исходного оксида алюминия. При этом константа адсорбционного равновесия возрастает с 8.3 до 9.6 л/ммоль.

Наблюдаемое увеличение адсорбционной емкости $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и константы адсорбционного равновесия можно объяснить изменением состава функционального покрова поверхности в результате модифицирования. В работе [13] показано, что в закреплении оксалатных комплексов участвуют 290 мкмоль/г гидроксильных групп исходного оксида алюминия (при соотношении комплекс/ОН-группа = 1 : 1), тогда как, согласно результатам ИК-спектроскопии, концентрация ОН-групп снижается всего на 70 мкмоль/г. Полученный результат авторы [13] объяснили формированием на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидных соединений, обладающих собственным гидроксильным покровом, который, по-видимому, отличается

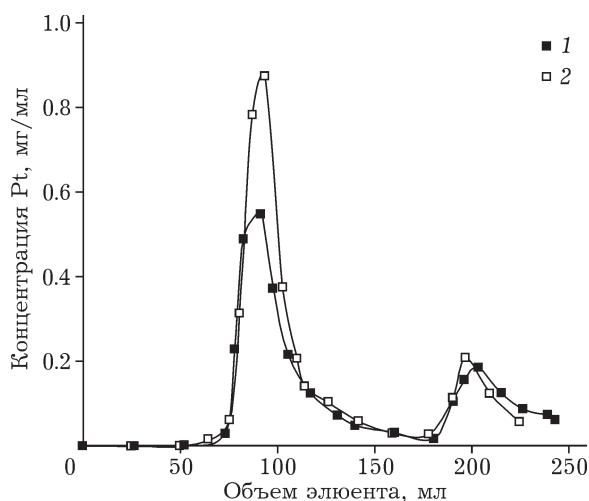


Рис. 2. Профили ГЭ хлоридных комплексов платины (IV), адсорбированных на поверхности носителя: 1 — 3% $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание Pt в исходных образцах 1%.

ТАБЛИЦА 1

Материальный баланс десорбционного эксперимента

Носители	Содержание Pt		Десорбировано Pt, мас. %
	в образце, мас. % до ГЭ	после ГЭ	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.0	0.23	0.77
3% $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.1	0.49	0.61

от покрова поверхности исходного носителя по соотношению ОН-групп различного типа. Можно предположить, что при модифицировании возрастает относительное содержание тех поверхностных групп, которые необходимы для хемосорбционного связывания металлокомплексного предшественника.

Влияние модифицирования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на прочность взаимодействия металлокомплекс — носитель исследовано с использованием метода ГЭ. На основании определенного в элюатах содержания платины построены зависимости, отражающие динамику десорбции комплексов по мере прохождения элюента через колонку с исследуемым образцом (рис. 2); составлен материальный баланс десорбционного эксперимента (табл. 1). На профиле ГЭ (см. рис. 2) можно выделить две области десорбции, соответствующие удалению платиновых комплексов, с различной прочностью адсорбированных на поверхности носителя.

Согласно ранее проведенным исследованиям состава элюатов [3, 7, 16], легко десорбируемым формам (первая область десорбции) соответствуют платиновые комплексы, содержащие преимущественно хлоридные лиганды. По мере увеличения степени гидролиза комплексов процесс их десорбции затрудняется (вторая область десорбции). При этом наиболее гидролизованные соединения усредненного состава PtCl_2O_4 , согласно данным EXAFS, настолько прочно связаны с поверхностью оксида алюминия, что не десорбируются в условиях ГЭ.

Анализ полученных данных показал, что при нанесении предшественника на модифицированный носитель уменьшается доля слабо связанных с поверхностью комплексов, обогащенных хлором. В то же время доля прочно связанных недесорбируемых форм платины увеличивается в два раза (см. табл. 1). В работах [3, 7] высказано предположение,

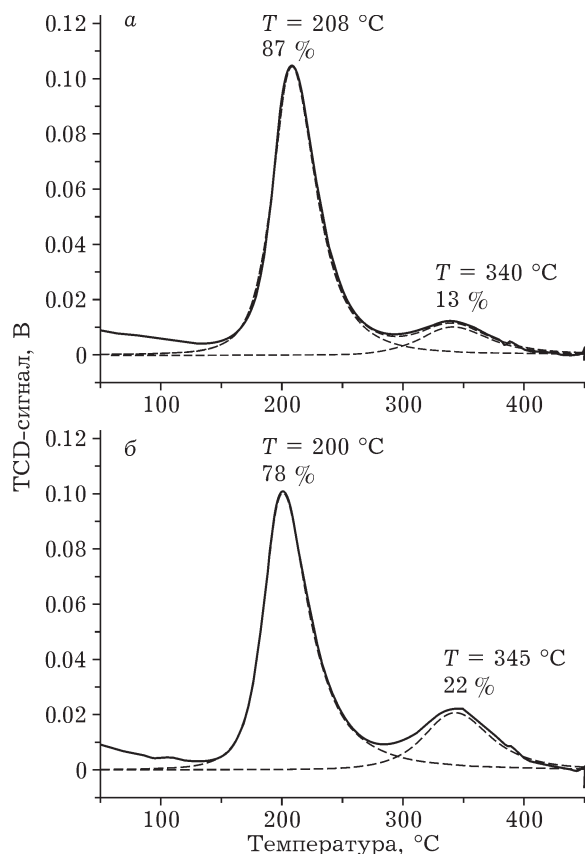


Рис. 3. Профили ТПВ адсорбированных комплексов в составе образцов 1.0 % Pt/ γ -Al₂O₃ (а) и 1.0 % Pt/(3 % Al₂O₃/ γ -Al₂O₃) (б). Штриховыми линиями показаны составляющие контуров, полученные при их деконволюции с использованием функции Пирсона IV.

что формирование таких прочно связанных с поверхностью носителя (внутрисферных) комплексов происходит по координационному механизму:



Это предположение подтверждают результаты исследования образцов методом ТПВ, который используется для оценки прочности взаимодействия металлокомплекс – носитель [23]. Известно, что, чем прочнее связаны комплексы платины с поверхностью оксида алюминия, тем выше температура требуется для их восстановления [4, 16]. На полученных профилях ТПВ (рис. 3) наблюдаются две области поглощения водорода. Согласно данным [4, 16], пик поглощения с максимумом при температуре около 200 °С соответствует восстановлению преимущественно слабо связанных форм платины, в то время как прочно закрепленные формы поглощают водород в области 300–400 °С. Асимметрия наблюдаемых

сигналов может быть обусловлена различиями в химическом составе и прочности взаимодействия с поверхностью носителя соединений платины. Это подтверждается результатами десорбционного эксперимента (см. рис. 2), в ходе которого закрепленные металлокомплексы были дифференцированы по составу и прочности взаимодействия с носителем.

Деконволюция и интегрирование сигналов ТПВ позволили оценить относительное содержание легко- и трудновосстанавливаемых соединений платины в составе исследуемых образцов. Количественный анализ результатов ТПВ показал (см. рис. 3), что модифицирование поверхности носителя приводит к почти двукратному увеличению доли прочно связанных с оксидной поверхностью форм платины, восстанавливающихся в высокотемпературной области. Полученный результат согласуется с данными ГЭ о возрастании в два раза доли недесорбируемых форм платины в составе модифицированного образца (см. табл. 1).

Наблюдаемое увеличение прочности взаимодействия металлокомплекс – носитель при модифицировании носителя, вероятно, обусловлено возрастанием на оксидной поверхности доли тех ОН-групп, которые участвуют в координационном связывании предшественника согласно уравнению (4). В качестве таких поверхностных групп могут выступать терминальные гидроксилы, являющиеся наиболее основными вследствие пониженной по сравнению с мостиковыми группами энергии связи Al–O [24, 25].

Дисперсность частиц платины в составе образцов, восстановленных в режиме ТПВ (массовая доля платины 1.0 %), определена методом хемосорбции оксида углерода. Не выявлено значительных изменений дисперсности нанесенного металла при модифицировании носителя: дисперсность сохранялась на уровне 73–75 %.

Влияние нанесения оксидных соединений алюминия на γ -Al₂O₃ на каталитические свойства формируемых платиновых центров

Влияние изменения состояния функционального покрова носителя на каталитические свойства готовых катализаторов Pt/Al₂O₃

изучено в модельных реакциях дегидрирования пропана в проточном режиме и превращения *n*-гексана в импульсном режиме.

Реакция дегидрирования пропана выбрана в качестве тестовой для охарактеризования каталитических свойств металлических центров. Как правило, целевой реакции образования пропилена на платине сопутствуют побочные процессы крекинга, изомеризации, олигомеризации и формирования кокса, протекающие в основном под влиянием кислотных центров носителя [26, 27]. Для подавления побочных реакций и увеличения селективности образования пропилена носитель модифицируют путем введения щелочных и щелочноземельных металлов. При этом не только подавляются кислотные центры носителя, но и обеспечивается необходимая для достижения высокой селективности дегидрирования дисперсность платины [27]. Кроме того, в практике приготовления алюмоплатиновых катализаторов дегидрирования получило распространение добавление второго металла. Введение таких металлов, как Au [28], Zn, Ce [29], Sn, Mo [26], позволяет увеличить дисперсность платины благодаря ее разбавлению при формировании сплава, а также модифицировать электронное состояние активных центров.

Результаты исследования полученных нами образцов 0.50 % Pt/ γ -Al₂O₃ и 0.48 % Pt/(3 % Al₂O₃/ γ -Al₂O₃) в реакции дегидрирования пропана представлены на рис. 4, где приведены зависимости степени превращения, селективности образования пропилена и продуктов крекинга пропана (метана, этана и этилена) от времени эксперимента. Уменьшение активности исследованных образцов катализаторов в ходе испытания (см. рис. 4, а) наиболее ярко выражено в начале эксперимента и может быть связано с частичной дезактивацией металлических центров. После 3–5 ч эксперимента наблюдается стационарный режим, при котором активность существенно не изменяется с течением времени.

Изменение состояния функционального покрытия поверхности носителя при модифицировании приводит к уменьшению степени конверсии пропана в начале эксперимента (см. рис. 4, а) вследствие меньшей крекирующей активности полученного катализатора (см. рис. 4, в). Срав-

нение образцов в стационарных условиях показало, что при сопоставимой активности использование модифицированного носителя обеспечило увеличение селективности образования пропилена на 10 мас. % (см. рис. 4, б).

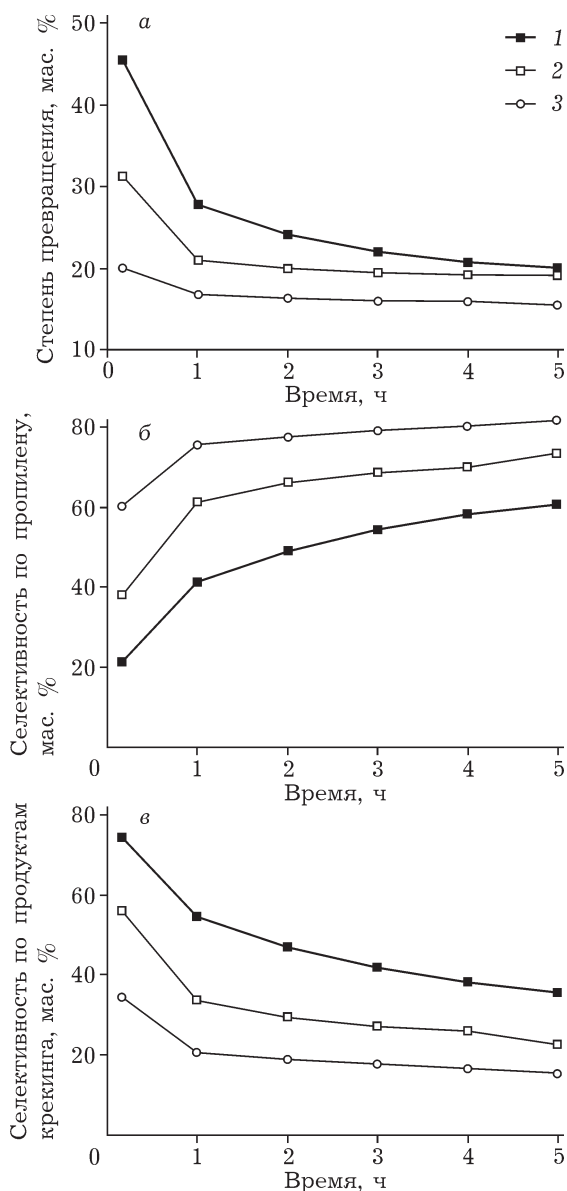


Рис. 4. Результаты каталитических испытаний в реакции дегидрирования пропана при температуре 550 °С в проточном режиме: а – зависимость степени превращения пропана от времени, б – зависимость селективности образования пропилена от времени, в – зависимость селективности образования продуктов крекинга пропана от времени; 1 – 0.50 % Pt/ γ -Al₂O₃; 2 – 0.48 % Pt/(3 % Al₂O₃/ γ -Al₂O₃); 3 – 0.48 % Pt/ γ -Al₂O₃ после ГЭ.

Результаты предварительного исследования образцов методом хемосорбции H_2 свидетельствуют о неизменности дисперсности (90–96 %) частиц платины при модифицировании носителя. В этой связи наблюдаемое различие в каталитических свойствах может быть обусловлено изменением состояния нанесенной платины вследствие увеличения доли прочно закрепленных недесорбируемых форм при модифицировании носителя. Действительно, при испытании образца, в котором платина закреплена только в составе недесорбируемых форм (введение стадии ГЭ), наблюдалась более высокая селективность по пропилену (см. рис. 4, б, кривая 3) и более низкая селективность образования продуктов крекинга пропана (см. рис. 4, в, кривая 3).

Данный вывод подтверждают результаты работ [7, 16], в которых установлено, что катализаторы Pt/Al_2O_3 , полученные из координационно закрепленного предшественника (при использовании гидролизированных форм комплексов), т. е. обогащенные прочно связанными с поверхностью носителя формами платины, обладают рядом специфических свойств по сравнению с традиционными катализаторами. Для них характерны высокая активность в дегидрировании циклогексана, но пониженная активность в реакциях гидрогенолиза связей С–С. Причиной обнаруженных отличий оказалось различное электронное состояние нанесенной платины (при близких значениях дисперсности). В катализаторе, полученном из координационно связанного предшественника, доля платины в окисленном состоянии, близком к Pt^{2+} , значительно больше по сравнению с традиционным образцом [16].

Исследование систем 0.68 % $Pt/\gamma-Al_2O_3$ и 0.65 % $Pt/(3\% Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3)$ в превращениях *n*-гексана в диапазоне температур 250–450 °С (в среде водорода) не выявило заметных отличий в их каталитических свойствах. Вероятно, совместное присутствие различных форм нанесенной платины (легко- и трудно-восстанавливаемых) при достаточно высоком общем ее содержании не позволяет в данной реакции дифференцировать каталитические свойства этих форм и, таким образом, обнаружить влияние модифицирования носителя.

Вместе с тем образцы, полученные с использованием прочно закрепленных форм (ста-

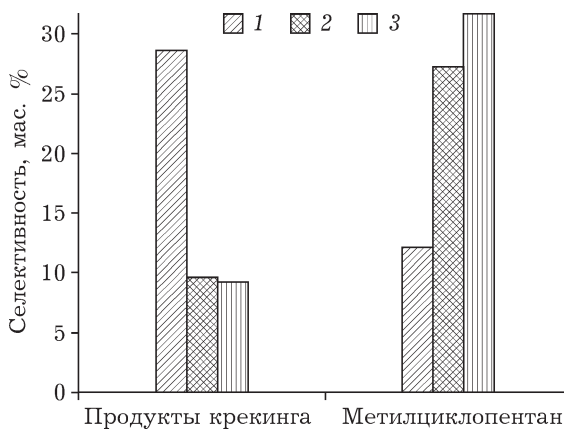


Рис. 5. Селективности образования продуктов крекинга и метилциклопентана в превращении *n*-гексана в диапазоне температур 320–390 °С при степени конверсии 20 %: 1 – 0.68 % $Pt/\gamma-Al_2O_3$; 2 – 0.23 % $Pt/\gamma-Al_2O_3$ после ГЭ; 3 – 0.49 % $Pt/(3\% Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3)$ после ГЭ.

дия ГЭ), характеризуются низкой селективностью образования продуктов крекинга и высокой селективностью образования метилциклопентана. При увеличении доли таких форм в результате модифицирования носителя возрастают селективность по метилциклопентану и его содержание в продуктах изомеризации *n*-гексана (метилпентаны) (рис. 5). Так, в продуктах превращения *n*-гексана в диапазоне температур 320–390 °С при степени конверсии 20 % установлено следующее содержание метилциклопентана, мас. %: 0.68 % $Pt/\gamma-Al_2O_3$ 18.7, 0.23 % $Pt/\gamma-Al_2O_3$ (после ГЭ) 36.2, 0.49 % $Pt/(3\% Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3)$ (после ГЭ) 50.2.

Наблюдаемое различие в каталитических свойствах можно объяснить повышенной дегидрирующей активностью, что обусловлено большей долей прочно связанных с поверхностью модифицированного носителя форм платины. Известно [30], что рост содержания водорода в реакционной среде способствует образованию метилциклопентана по сравнению с другими продуктами изомеризации вследствие преобладающей роли механизма C_5 -циклизации в превращении алканов. Возрастание дегидрирующей активности полученного нами модифицированного образца катализатора, проявляемое в увеличении селективности образования пропилена при дегидрировании пропана (см. рис. 4), позволяет повысить содержание водорода в реакционной системе. Этим можно объяснить увели-

чение доли метилциклопентана среди продуктов изомеризации *n*-гексана при использовании модифицированного образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изменение соотношения функциональных групп поверхности γ - Al_2O_3 при модифицировании оксалатными комплексами алюминия привело к увеличению в 1.5 раза количества адсорбированной платины в составе хлоридных комплексов. При этом возросла доля прочно связанных с поверхностью (внутрисферных) соединений платины, которые характеризуются более высокой температурой восстановления. Увеличение вклада координационного механизма в связывание соединения-предшественника с носителем, по видимому, связано с повышением в результате модифицирования доли поверхностных ОН-групп, необходимых для формирования внутрисферных комплексов.

Возрастание относительного содержания прочно связанных форм платины в результате модифицирования поверхности γ - Al_2O_3 повлияло на каталитические свойства системы $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Так, наблюдается увеличение содержания метилциклопентана в продуктах изомеризации *n*-гексана и повышение селективности образования пропилена в превращении пропана.

Принципы регулирования состояния поверхности носителя могут быть полезны для более глубокого изучения закономерностей формирования активных центров на стадии пропитки при синтезе других нанесенных металлических катализаторов адсорбционного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-01013-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Marceau E., Carrier X., Che M., Clause O., Marcilly C. // Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. P. 467–484.
- 2 Lloyd L. Handbook of Industrial Catalysts. NY: Springer, 2011. 490 p.
- 3 Бельская О. Б., Карымова Р. Х., Кочубей Д. И., Дуплякин В. К. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49, № 5. С. 754–763. [Bel'skaya O. B., Karymova R. Kh., Kochubey D. I., Duplyakin V. K. // Kinet. Catal. 2008. Vol. 49, No. 5. P. 720–728.]
- 4 Belskaya O. B., Duplyakin V. K., Likhohobov V. A. // Smart Nanocompos. 2011. Vol. 1, No. 2. P. 99–133.
- 5 Bourikas K., Kordulis C., Lycourghiotis A. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 2006. Vol. 48, No. 4. P. 363–444.
- 6 Lycourghiotis A. // Synthesis of Solid Catalysts. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. P. 13–31.
- 7 Бельская О. Б., Дуплякин В. К. // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51, № 4. С. 29–37. [Bel'skaya O. B., Duplyakin V. K. // Rus. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77, No. 12. P. 2232–2242.]
- 8 Дзисько В. А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 264 с.
- 9 Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 488 с. [Anderson J. R. Structure of Metallic Catalysts. London–NY: Acad. Press, 1975. 469 p.]
- 10 Белый А. С., Смоликов М. Д., Кирьянов Д. И., Удрас И. Е. // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51, № 4. С. 38–47. [Belyi A. S., Smolikov M. D., Kir'yanov D. I., Udras I. E. // Rus. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77, No. 12. P. 2243–2254.]
- 11 Kwak J. H., Hu J., Mei D., Yi C.-W., Kim D. H., Peden C. H. F., Allard L. F., Szanyi J. // Science. 2009. Vol. 325. P. 1670–1673.
- 12 Mei D., Kwak J. H., Hu J., Cho S. J., Szanyi J., Allard L. F., Peden C. H. F. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. Vol. 1, No. 18. P. 2688–2691.
- 13 Мирошенко Р. М., Бельская О. Б., Данилова И. Г., Талзи В. П., Лихолобов В. А. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 4. С. 640–648. [Mironenko R. M., Belskaya O. B., Danilova I. G., Talsi V. P., Likhohobov V. A. // Kinet. Catal. 2011. Vol. 52, No. 4. P. 629–636.]
- 14 Ayres G. H., Meyer A. S. // Anal. Chem. 1951. Vol. 23, No. 2. P. 299–304.
- 15 Maatman R. W., Mahaffy P., Hoekstra P., Addink C. // J. Catal. 1971. Vol. 23, No. 1. P. 105–117.
- 16 Бельская О. Б. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 1. С. 39–50.
- 17 Дуплякин В. К. Научные основы синтеза и технологии нанесения при производстве адсорбционных катализаторов из металлокомплексов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 1990. 62 с.
- 18 Родионов А. В. Исследование закономерностей сорбции и распределения веществ при синтезе нанесенных платиновых катализаторов: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1980. 166 с.
- 19 Pintar A., Batista J., Hočevar S. // Acta Chim. Slovenica. 2005. Vol. 52, No. 1. P. 44–52.
- 20 Freil J. // J. Catal. 1972. Vol. 25, No. 1. P. 149–160.
- 21 Prasad J., Murthy K. R., Menon P. G. // J. Catal. 1978. Vol. 52, No. 3. P. 515–520.
- 22 Carballo L., Serrano C., Wolf E. E., Carberry J. J. // J. Catal. 1978. Vol. 52, No. 3. P. 507–514.
- 23 Hurst N. W., Gentry S. J., Jones A., McNicol B. D. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1982. Vol. 24, No. 2. P. 233–309.
- 24 Пак В. Н. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48, № 7. С. 1631–1634. [Pak V. N. // Rus. J. Phys. Chem. 1974. Vol. 48, No. 7. P. 969–971.]
- 25 Kawakami H., Yoshida S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1985. Vol. 81, No. 7. P. 1117–1127.
- 26 Bond J. C. Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons. NY: Springer, 2005. 666 p.
- 27 Bhasin M. M., McCain J. H., Vora B. V., Imai T., Pujadó P. R. // Appl. Catal. A. Gen. 2001. Vol. 221, Nos. 1–2. P. 397–419.
- 28 Biloen P., Dautzenberg F. M., Sachtler W. M. H. // J. Catal. 1977. Vol. 50, No. 1. P. 77–86.
- 29 Yu C., Ge Q., Xu H., Li W. // Catal. Lett. 2006. Vol. 112, Nos. 3–4. P. 197–201.
- 30 Паал З., Чичери Ж. Каталитические реакции циклизации углеводородов. М.: Мир, 1988. 264 с. [Paál Z., Csicsery Zs. Szénhidrogének gyűrűzáródási reakciói fémkatalizátorokon // A kémia újabb eredményei 64. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1986. P. 7–199.]