

УДК 541.128.13:541.49:546.924

Исследование молекулярного механизма формирования нанесенных платиновых катализаторов семейства Pt/Al₂O₃

О. Б. Бельская, В. К. Дуплякин

ОЛЬГА БОРИСОВНА БЕЛЬСКАЯ — младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН. Область научных интересов: химия комплексных соединений благородных металлов, синтез и физико-химические исследования нанесенных металлических катализаторов.

ВАЛЕРИЙ КУЗЬМИЧ ДУПЛЯКИН — доктор химических наук, главный научный сотрудник ИППУ СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, конструирование каталитических и сорбционных систем для процессов нефте- и газопереработки, промышленные катализаторы получения моторных топлив.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. (3812)67-04-74, E-mail obelska@ihcp1.oscsbras.ru

Приготовление катализатора — это секрет, благодаря которому достигаются желаемые активность, селективность и время жизни катализатора.

J. T. Richardson [1]

Введение

В огромном количестве публикаций приготовление катализатора представляется как некая совокупность процедур, т.е. даются обычно «рецепты» получения каталитической композиции и не рассматривается этот процесс как синтез на уровне молекулярного дизайна. Термин «дизайн» в данном случае применим, если существует представление о природе активного центра катализатора для определенной реакции, и он конструируется путем молекулярной сборки, при этом учитываются степень окисления каталитически активного элемента, природа и симметрия его окружения, природа лигандов, количество координационных вакансий и т.п.

Следует отметить, что число публикаций, касающихся исследования природы активных центров катализаторов, при постоянном их росте все же остается на порядок меньше по сравнению с работами, посвященными приготовлению катализаторов по «рецепту». В последние годы в связи с развитием современной техники исследования физико-химических свойств нанесенных катализаторов [2] достигнут значительный прогресс в описании на качественном и количественном уровне ряда процессов, происходящих при синтезе катализаторов. В настоящее время работы в этой области направлены на изучение элементарных стадий синтеза и связанных с ними параметров с тем, чтобы получить возможность увеличивать выход каталитически активных структур, внося изменения в нужную стадию.

В данной работе представлены результаты исследования молекулярного механизма формирования нане-

сенных катализаторов на примере алюмоплатиновой системы, которая в течение многих десятилетий широко используется в процессах нефтепереработки и нефтехимии. При описании состояния обоих партнеров синтеза катализатора — раствора предшественника активного компонента и оксидной поверхности — и химических процессов, происходящих при их взаимодействии, использован большой объем неопубликованных результатов, полученных в ИППУ СО РАН в период 2003—2006 гг.

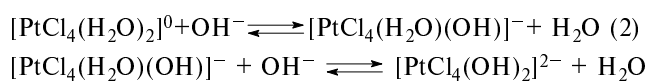
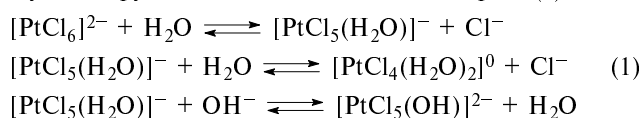
Платинохлористоводородная кислота как исходный реагент для синтеза катализаторов

Для приготовления нанесенных катализаторов в качестве предшественников активного компонента катализатора часто используют комплексы переходных металлов. Однако, если в одних случаях получаются растворы однородные по химическому составу, как, например, при использовании нитрата никеля(II) (в растворе присутствуют преимущественно гексааквакомплексы [Ni(H₂O)₆]²⁺ [3]), то в других системах содержится целый спектр равновесных форм. Именно такая непростая ситуация реализуется при растворении платинохлористоводородной кислоты H₂[PtCl₆], которую обычно применяют для приготовления нанесенных платиновых катализаторов. Важно, что химический состав комплексов в растворе, степень приближения к термодинамическому равновесию, а также их зарядовое состояние во многом определяют природу дальнейших сорбционных процессов. Поэтому для понимания процессов, происходящих на первой стадии приготовления катализатора — взаимодействия

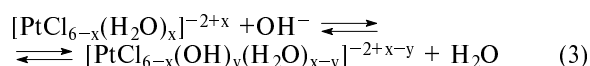
носителя с водным раствором металлокомплекса — необходимо иметь информацию о реакциях, протекающих при контакте $H_2[PtCl_6]$ с водой, и о факторах, способных влиять на состояние комплексов в растворе.

Первые сообщения о гидролизе хлоридных комплексных соединений платины появились в начале двадцатого века, более глубокое изучение проводилось, начиная с 50-х годов прошлого столетия отечественными [4—9] и зарубежными [10—16] научными школами. В опубликованных работах представлены результаты исследования процессов как кислотного, так и щелочного гидролиза комплексов платины. О степени гидролиза судили по электропроводности раствора и концентрации хлорид-ионов. В более поздних работах [17—21] приводятся результаты кинетических измерений, а также данные по идентификации присутствующих в растворах аква-, гидроксо- и смешанных аквагидроксо-комплексов Pt(IV). Несмотря на многолетние исследования и огромное количество публикаций, отсутствует обзорный материал, детально рассматривающий процесс гидролиза хлоридных комплексов платины в водных растворах. В ряде книг [22, 23] содержатся сведения об аква- и гидроксокомплексах платины, однако эти сведения довольно скупые.

Анализ данных, изложенных в работах [24], [12] и [25], позволил выделить три основные модели гидролиза хлороплатината. В самой ранней работе [24] предполагается протекание единственного типа реакций обмена хлоридных лигандов на гидроксид-ионы и не учитывается возможность образования акваформ и присутствия комплексных ионов с зарядом, отличным от 2-. В других моделях [12, 25] рассматривается возможность замещения хлоридных лигандов на аква- и гидроксогруппы, но глубина гидролиза ограничивается двумя ступенями, что, возможно, объясняется использованием относительно концентрированных растворов в недостаточно широком интервале pH. Авторы предполагают первоначальную стадию аквакации (1) и последующую быструю диссоциацию в щелочной среде (2):



С этими представлениями согласуются результаты [26], полученные при исследовании растворов платинохлористоводородной кислоты в относительно высоких концентрациях, $(1,2-6,6) \cdot 10^{-2}$ М (концентрационный интервал был выбран из соображений возможности использования метода ^{195}Pt ЯМР). Однако в работах [27] высказывается иное мнение. С помощью метода EXAFS было проведено детальное исследование растворов кислоты $H_2[PtCl_6]$ при варьировании концентраций, pH и условий «старения» растворов. В результате авторы пришли к выводу, что первоначально происходит быстрая аквакация комплекса без изменения pH. Следующей стадией является не быстрый процесс депротонирования, а медленная стадия обмена аквалигандов на гидроксогруппы:



В соответствии с имеющимися представлениями о гидролизе хлороплатината в зависимости от условий в водном растворе может существовать широкий спектр смешанных комплексов, различающихся не только химическим составом, но и зарядом. Высокие концентрации $H_2[PtCl_6]$ и Cl^{-} и низкие значения pH благоприятны для максимальной координации хлорид-иона и гидролиза с образованием акваформ. Напротив, уменьшение концентрации $H_2[PtCl_6]$ при росте pH и в отсутствие избытка хлорид-ионов способно привести к глубокому гидролизу комплекса вплоть до образования $[Pt(OH)_6]^{2-}$.

Следует отметить, что роль pH в формировании свойств пропиточного раствора, используемого для приготовления нанесенных катализаторов, особенно значительна, поскольку введение в раствор оксидного носителя вызывает существенное снижение кислотности в результате сильного «буферного» эффекта. Например, добавление оксида алюминия в раствор $H_2[PtCl_6]$ может привести к росту pH от 2 до 8 [28].

Таким образом, вероятность образования того или иного платинового комплекса зависит от сочетания целого ряда условий приготовления раствора (концентрация платинохлористоводородной кислоты и хлорид-ионов, кислотность, продолжительность «старения» растворов, освещение, температура, присутствие примесей). Поэтому наличие противоречивых публикаций о состоянии платиновых комплексов в растворе можно объяснить не только сложностью химии подобных систем и несовершенством лабораторной техники в ранних работах, но и недостаточно полным контролем условий исследования.

В наших исследованиях для оценки состояния $H_2[PtCl_6]$ в растворах различной концентрации был использован метод EXAFS в сочетании с УФ-спектроскопией и потенциометрическими измерениями концентрации протонов и некоординированных хлорид-ионов. Сопоставление измеренных и расчетных концентраций H^{+} позволило сделать вывод о полной диссоциации платинохлористоводородной кислоты. Измерения концентрации некоординированных хлорид-ионов, появляющихся в растворе в результате гидролиза комплексного аниона (реакция 1), показали, что даже в очень разбавленных растворах ($0,5 \cdot 10^{-3}$ М) основное количество хлорид-ионов находится в координационной сфере платины, а усредненный состав комплексов соответствует формуле $[PtCl_{5,7}(OH)_{0,3}]^{2-}$ (рис. 1). Сопоставление спектра $K_2[PtCl_6]$ (соль не подвергается гидролизу) со спектром раствора $H_2[PtCl_6]$ подтверждает, что платина в составе платинохлористоводородной кислоты в условиях растворения в воде сохраняет состав своей первой координационной сферы (практически нет гидролиза). Нами также было замечено, что освещение значительно ускоряет гидролиз хлороплатината даже в кислой среде (pH = 3). Рис. 2 демонстрирует различие в динамике гидролиза $H_2[PtCl_6]$ в темноте и при световом воздействии (гидролиз контролировали по уменьшению интенсивности характерной полосы переноса заряда хлор—платина в электронном спектре $[PtCl_6]^{2-}$ [23, 29]). Одновременное измерение в растворе концентрации протонов и свободных хлорид-ионов позволило определить усредненный состав гидролизованных форм. Так, установлено, что в результате выдержки раствора на свету в течение 5 ч происхо-

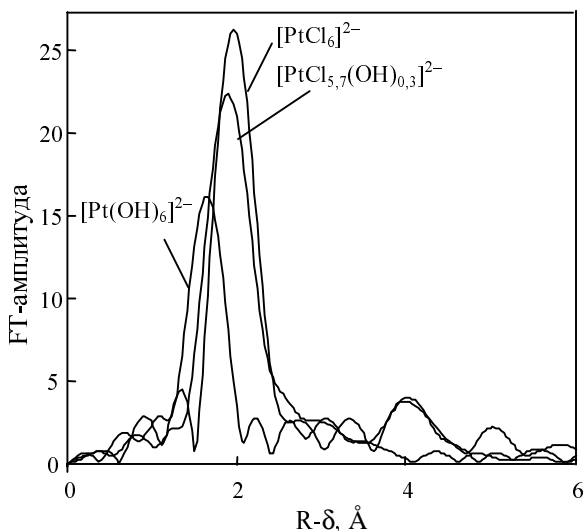


Рис. 1. Спектры EXAFS раствора $H_2[PtCl_6]$ и модельных образцов с окружением платины хлором $K_2[PtCl_6]$ и кислородом $H_2[Pt(OH)_6]$

дит образование смешанных хлораквагидроксокомплексов с расчетным составом $[PtCl_3(OH)(H_2O)_2]^0$ и зарядом, близким к нулевому. Анализ полученных зависимостей показывает, что при хранении раствора на свету происходит быстрая аквакация комплекса с замещением двух хлоридных лигандов в координационной сфере платины без изменения pH раствора (см. реакцию 4). Дальнейший рост концентрации хлорид-ионов в растворе сопровождается симбатным увеличением количества протонов, образующихся при диссоциации аквалигандов (реакция 5):

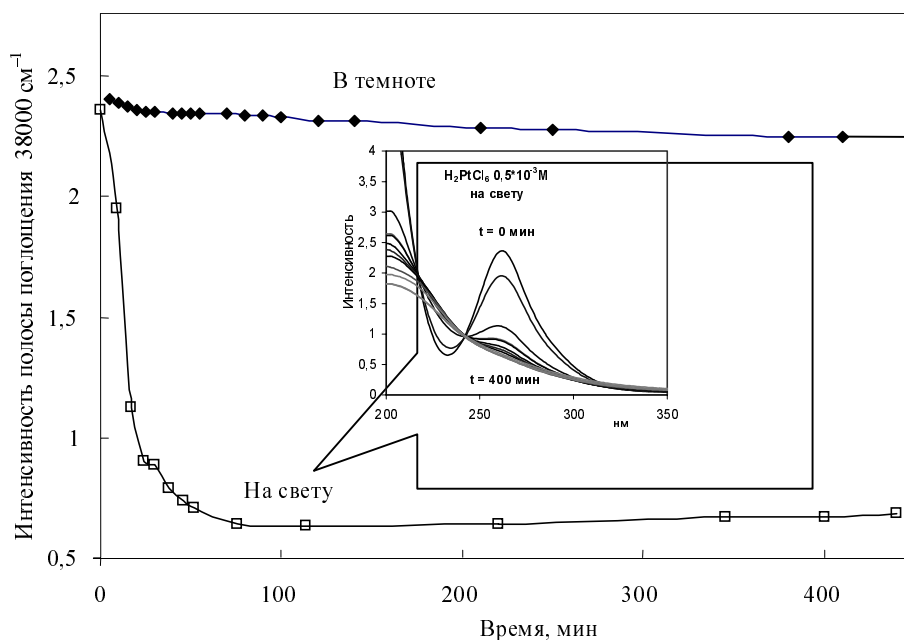
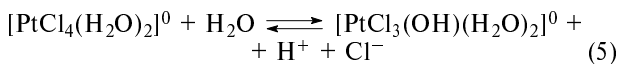
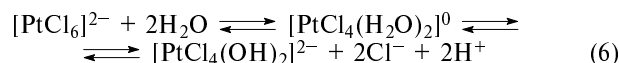


Рис. 2. Изменение во времени интенсивности полосы поглощения 38000 см^{-1} в электронном спектре раствора $H_2[PtCl_6]$ в темноте и при световом воздействии

Термическое воздействие также является эффективным фактором, влияющим на процесс гидролиза платинохлористоводородной кислоты. Существенное ускорение гидролиза наблюдается при температуре выше $80\text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается преимущественным образованием анионных гидроксоформ, вероятно, в результате ускорения стадии депротонирования аквалигандов (реакция 6). Усредненный состав сформировавшихся в растворе хлоргидроксокомплексов платины после выдержки, например, при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч соответствует формуле $[PtCl_4(OH)_2]^{2-}$:



Проведенный анализ результатов исследований водных растворов платинохлористоводородной кислоты позволил на количественном уровне оценить основные химические превращения, происходящие с хлоридными комплексами Pt(IV), а также определить степень влияния различных факторов на процесс их гидролиза. Показано, что такой набор методов исследования, как EXAFS, ЯМР, УФ-спектроскопия, ионометрия, является достаточным для контроля состава металлокомплексов в растворе в процессе синтеза катализатора.

Оксид алюминия как носитель платиновых катализаторов

Благодаря своим уникальным кислотно-основным и структурным свойствам $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ остается наиболее востребованным носителем для приготовления катализаторов. Его адсорбционные свойства в условиях взаимодействия с водным раствором предшественника активного металлического компонента катализатора во многом определяют состав гидроксильного покрова.

Известно, что поверхность оксида алюминия представляет собой комбинацию координационно ненасыщенных ионов алюминия и кислорода. Восполнение до октаэдрической или тетраэдрической координации поверхностных ионов алюминия осуществляется за счет гидроксогрупп, образующихся при диссоциативной адсорбции воды.

Существует ряд моделей для описания поверхности Al_2O_3 [30–33]. В соответствии с координационным числом поверхностных гидроксогрупп (терминальные, мостиковые) и типом координации ионов алюминия (октаэдрический или тетраэдрический) и их сочетания выделяют от пяти до девяти типов OH-групп. На основании обобщения большого числа экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов каждому типу OH-групп приписана своя полоса поглощения в ИК-спектре [31, 34, 35]. Наиболее высокочастотные полосы относят к терминальным OH-группам,

связанным с одним катионом алюминия в различной координации. Низкочастотные полосы соответствуют мостиковым ОН-группам, которые являются более сильными брэнстедовскими кислотными центрами. Разработаны методы количественного определения гидроксильных групп различной природы [35, 36].

Таким образом, особенности кристаллической структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отражаются в образовании неоднородных по своим кислотно-основным свойствам поверхностных гидроксогрупп. Кроме того, следует учитывать, что при контакте оксида алюминия с водными растворами возможно протекание процессов гидролиза и растворения поверхностного слоя оксида с образованием новых типов ОН-групп [37].

Современный подход к изучению состояния оксидной поверхности сочетает молекулярное моделирование, использование спектральных методов (^1H и ^{27}Al ЯМР) в строго контролируемых условиях и анализ модельных соединений, содержащих хорошо охарактеризованные гидроксогруппы. В качестве перспективного объекта таких исследований рассматривают поликатионы $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24+x}(\text{H}_2\text{O})_{12-x}]^{7+}$, локализованные в межслоевом пространстве столбчатых глин, которые, как полагают авторы [38], содержат однородные гидроксогруппы типа Hb [31].

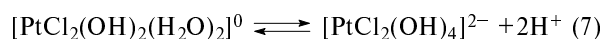
При взаимодействии с электролитами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляет себя как амфотерный ионообменник: знак заряда поверхности (изоэлектрическая точка) изменяется в границах рН 7–9 [39–41]. В зависимости от значения рН среды $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может обменивать поверхностные гидроксогруппы или протоны соответственно на анионы или катионы растворенного вещества, в связи с чем наблюдается резкая зависимость ионообменной сорбции от рН раствора. Знания о характере ионообменных взаимодействий оксида алюминия при использовании его в качестве носителя катализатора особенно важны, поскольку следует учитывать возможную зарядовую неоднородность гидролизованных форм металлокомплексов, находящихся в растворе предшественника активного компонента катализатора (например, в водном растворе $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$).

Состав поверхностных комплексов платины и природа их взаимодействия с носителем

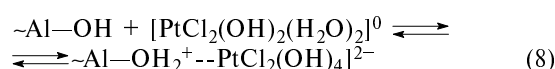
При обсуждении природы взаимодействия ацидокомплексов металла (в данном случае — платины) с поверхностью Al_2O_3 обычно исходят из двух основных моделей. Первая модель — физическая адсорбция, предполагает электростатическое взаимодействие между анионными комплексами платины, содержащимися в пропиточном растворе для синтеза катализатора, и поверхностью оксида алюминия, протонированной и положительно заряженной при низких значениях рН раствора. В этом случае химический состав и строение металлокомплексов в растворе и закрепленных на поверхности носителя одинаковы. Адсорбция соединений платины в широком интервале рН детально изучена для различных оксидных поверхностей [42–47]. Основное упрощение, заложенное в модели и ставящее под сомнение корректность описания процессов на поверхности, заключается в том, что при адсорбции платины рассматривается только двухзарядный анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и не учитывается возможность образования в водном растворе аквакомплексов с раз-

личным зарядом при определенных значениях концентраций металлокомплексов и рН среды [27].

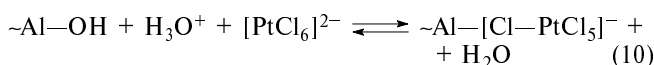
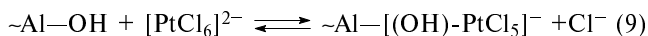
В исследованиях [48] предлагается альтернативный подход, объясняющий адсорбцию платины из растворов незаряженных комплексов в рамках электростатического адсорбционного механизма. Согласно этим представлениям, даже в условиях умеренно высоких значений рН раствора платина адсорбируется в виде двухзарядного анионного комплекса, который образуется из незаряженных форм при контакте с поверхностью оксида алюминия в результате быстрого H_2O —ОН обмена в координационной сфере платины при высоких значениях рН адсорбционного слоя:



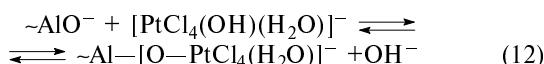
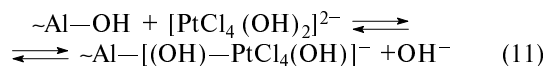
либо в результате реакции протонирования поверхности оксида алюминия:



В случае второй модели — химической адсорбции — при закреплении платины происходит более глубокое взаимодействие комплекса с оксидной поверхностью носителя катализатора через лигандный обмен с поверхностными группами. При этом уходящей группой может быть как хлорид-ион платинового комплекса, так и поверхностная гидроксогруппа носителя [49, 50]:



Важно, что в рамках этого механизма возможен обмен гидроксильных лигандов между частично гидролизованными комплексами и нейтральной или отрицательно заряженной поверхностью носителя:



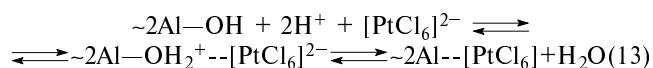
В работах [51, 52] на основании измерений интенсивности сигналов ^{195}Pt ЯМР доказывается возможность одновременного осуществления как электростатического связывания, так и образования «внутрисферных» комплексов с поверхностными группами (AlOH). Последнее становится необратимым при повышении температуры до 90 °С.

Высказываются также предположения об участии непосредственно ионов алюминия носителя в сорбции платиновых комплексов [53]. В качестве первой стадии рассматривается растворение небольшой части $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при контакте оксида с платинохлористоводородной кислотой. Затем происходит взаимодействие гидролизованного катиона Al^{3+} с анионом $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и их совместная адсорбция на поверхность носителя с образованием $\sim\text{Al}-\text{O}-\text{Al}^{2+}[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Однако заметное участие в закреплении платины процесса растворения носителя представляется маловероятным, поскольку этот процесс осуществляется гораздо медленнее по сравнению с сорбцией металлокомплекса [54].

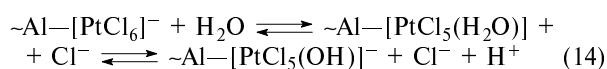
Учитывая существование в водных растворах $H_2[PtCl_6]$ широкого набора металлокомплексов, находящихся в динамическом равновесии, а также различия в кислотных свойствах поверхностных OH-групп оксида алюминия, логично допустить не только наличие адсорбированных комплексов, гидролизованных в разной степени, но и возможность одновременной реализации различных механизмов их связывания с оксидной подложкой.

В исследованиях, проведенных в ИППУ СО РАН [55–57] с модифицированной поверхностью, в которых изучался механизм сорбции $[PtCl_6]^{2-}$ на носители $\gamma-Al_2O_3$ с модифицированной поверхностью методами УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии, показано, что выбор преадсорбированного аниона-модификатора носителя катализатора может влиять на природу закрепления металлокомплекса. Так, на оксиде алюминия, обработанном хлорной, фтористоводородной и уксусной кислотами, закрепление платины осуществляется по механизму обмена ионов ClO_4^- , F^- , CH_3COO^- на ион металлокомплекса [56, 57]. Спектральные характеристики как поверхностного комплекса, так и десорбированного соответствуют анионному комплексу $[PtCl_6]^{2-}$. В то же время предварительное бромирование оксида алюминия приводит при сорбции хлорплатината к образованию смешанных хлорбромкомплексов платины, что является прямым доказательством протекания реакции лигандного замещения. Адсорбционный центр содержит от 1 до 5 атомов Br, а смешанные комплексы Pt представлены только *цис*-изомерами [55, 57].

Проведенные нами исследования процессов взаимодействия платинохлористоводородной кислоты с поверхностью $\gamma-Al_2O_3$ включали как контроль за состоянием пропиточного раствора в ходе синтеза катализатора, так и охарактеризовали платиновых форм, закрепленных на поверхности. Из полученных данных следует, что в результате контакта носителя с избытком водного раствора $H_2[PtCl_6]$ резкий рост pH сопровождается появлением в равновесном растворе дополнительных ионов Cl^- . В соответствии с существующими представлениями о механизмах закрепления $H_2[PtCl_6]$ нейтрализация протонов кислоты возможна при взаимодействии комплексного аниона с протонированными гидроксогруппами носителя и/или при анионном обмене поверхностных OH⁻-групп и гексахлорплатината:



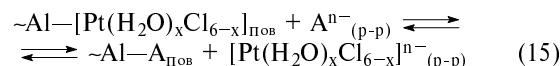
Увеличение концентрации хлорид-ионов в растворе после сорбции платины можно объяснить как вытеснением хлорид-ионов гидроксидными лигандами носителя при закреплении части металлокомплексов по механизму лигандного замещения (см. уравнение 9), так и гидролизом адсорбированного комплекса при росте pH пропиточного раствора:



Исследование адсорбированных платиновых комплексов методами EXAFS и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) показало, что взаимодействие их с поверхностью носителя приводит к значительным изменениям в координационной сфе-

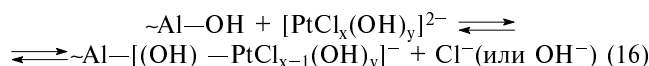
ре платины. Так, среднее координационное число по кислороду по данным EXAFS составило 3, а в спектре ЭСДО наблюдалось смещение полосы переноса заряда в высокочастотную область как результат замены Cl-лиганда на O-лиганд.

Спектральные данные демонстрируют усредненную картину. Для более детального изучения распределения поверхностных форм платины по составу и исследования природы их взаимодействия с оксидной поверхностью нами был использован метод, основанный на постепенной десорбции комплексов с последующим отдельным анализом десорбированных форм в растворе и оставшихся форм на поверхности оксида алюминия. Десорбция поверхностных комплексов, способных к ионному обмену, в раствор происходила в результате конкурентной сорбции анионной части одно-, двух- и трехосновных кислот, входящих в состав десорбирующего раствора. Вытеснение адсорбированных платиновых комплексов в порядке усиления прочности их взаимодействия с носителем достигалась непрерывным увеличением концентрации и десорбирующей силы конкурирующих анионов (A^{n-}) (градиентное элюирование).



Полученный десорбционный профиль (рис. 3а) позволил выделить три области десорбции с поверхности Al_2O_3 комплексов платины, закрепленных с различной прочностью на поверхности носителя катализатора. Анализ химического состава и спектральных характеристик комплексов, десорбированных в каждой области (рис. 4), а также исследование поверхностных форм платины методом EXAFS показали, что прочность закрепления платины коррелирует с составом предшественника активного компонента катализатора, а именно, более прочное взаимодействие металл-носитель реализуется в том случае, если платина присутствует в виде гидролизованных форм.

Отметим, что 10–30% платины не удалялось в условиях десорбционного эксперимента. Такие прочно связанные недесорбируемые комплексы, согласно данным EXAFS, представляют собой поверхностные соединения состава $PtCl_2O_4$. Можно предположить, что их взаимодействие с оксидом алюминия осуществляется не по ионообменному, а координационному механизму с замещением лигандов в координационной сфере платины, причем оксид алюминия выступает в роли макролиганда:



Закрепленные таким образом комплексы не удаляются и при изменении заряда поверхности. В наших экспериментах перезарядка поверхности носителя была осуществлена путем увеличения pH элюента. Десорбционные кривые (рис. 3б) показывают, что основное количество десорбированной платины присутствует в виде анионных комплексов, которые постепенно удалялись до момента достижения точки нулевого заряда поверхности Al_2O_3 (pH = 8,5). Наблюдаемые два максимума соответствуют десорбции обогащенных хлором и гидролизованных форм. Однако, как и при кислотном элюировании, значительная доля

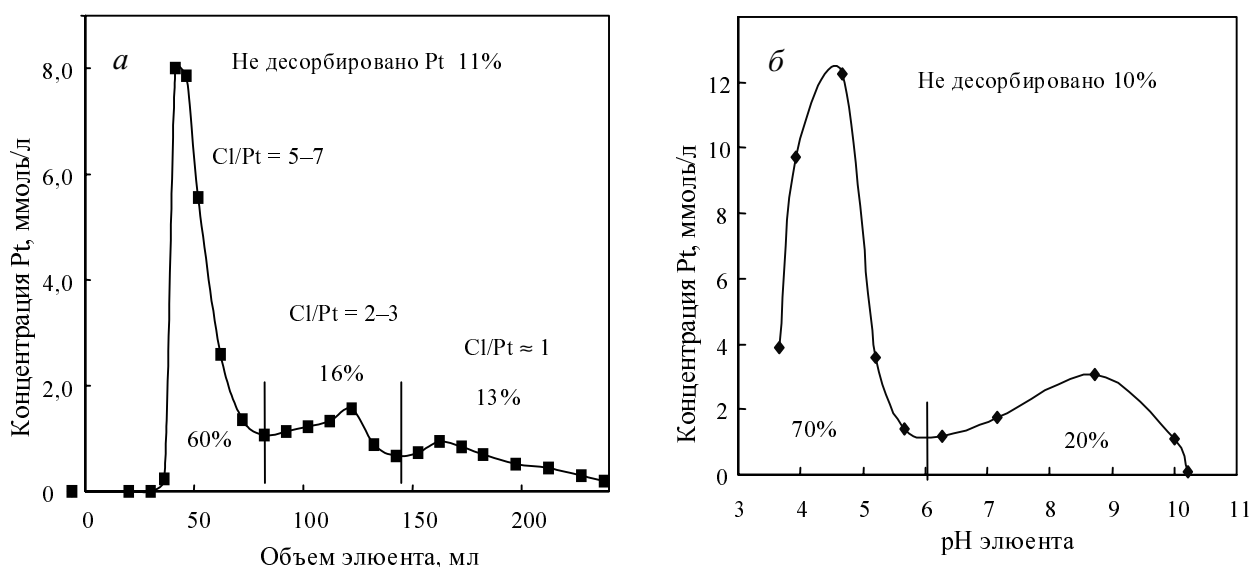


Рис. 3. Кривые десорбции хлоридных комплексов платины с поверхности оксида алюминия:

а — десорбция Pt при увеличении адсорбционной силы кислотного элюента; б — десорбция Pt при увеличении pH элюента

платины (от 10 до 40% от нанесенного металла) приходится на недесорбируемые, неионообменные формы.

Таким образом, десорбционная методика позволяет количественно разделить поверхностные формы платины в зависимости от силы и природы их взаимодействия с оксидной подложкой. Установлено, что прочно закрепленные комплексы представляют собой смешанные хлороксоформы, у которых гидроксильные и/или аквалиганды в координационной сфере платины способны к замещению на поверхностные группы носителя. Показано также, что соотношение различных поверхностных форм платины можно варьировать, меняя поверхностные свойства носителя, концентрацию нанесенного металла или реализуя условия нанесения, инициирующие гидролиз хлороплатината [58].

Поверхностные превращения адсорбированных комплексов платины. Роль стадии нанесения в формировании адсорбционных и каталитических свойств системы Pt/Al₂O₃

Важно, что даже после адсорбции на оксидной поверхности комплексов платины возможна их дальнейшая трансформация. На основании данных ¹⁹⁵Pt ЯМР авторы исследований [26, 52, 59] пришли к заключению, что первоначальное закрепление платиновых комплексов происходит в соответствии с внешнесферным электростатическим механизмом. Однако при выдержке адсорбированных комплексов в течение 10–20 ч при комнатной температуре (или меньшее время при повышенной температуре) доминирующим становится внутрисферное взаимодействие с образованием координационных связей между металлокомплексом и носителем (γ-Al₂O₃).

По-прежнему остается дискуссионным вопрос о том, стоит ли проводить детальные исследования процессов закрепления платинового предшественника на носителе катализатора и изучение состава поверхностных комплексов. Существует мнение, что данные работы представляют лишь фундаментальный интерес и имеют малую практическую значимость, поскольку высокотемпературные обработки в приготовлении катализаторов приводят систему к некоторому равновесному состоянию независимо от ее «предшествующей истории». Возможно, такое утверждение справедливо в ряде случаев, но не является общим. Это подтверждают результаты исследований [60], а также полученные в ИППУ СО РАН.

При закреплении платинохлористоводородной кислоты в условиях, благоприятных ее гидролизу в растворе и/или на поверхности оксидного носителя, возможно формирование поверхностных полиядерных комплексов благодаря способности гидролизованых форм к образованию мостиковых оксо- и гидроксогрупп [9]. Возможность образования связи Pt—O—Pt

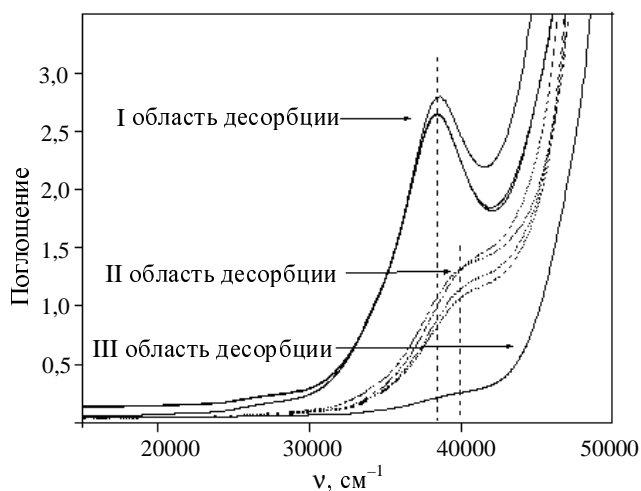
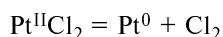
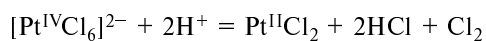


Рис. 4. Электронные спектры десорбированных комплексов платины, соответствующие максимумам пиков на десорбционных кривых

была доказана нами при исследовании массивных образцов гидроксокомплексов платины в качестве модельных объектов. Анализ кривых радиального распределения электронной плотности показал, что в мягких гидротермальных условиях (120–150 °С), близких к реализуемым на начальных стадиях термообработки нанесенного предшественника, образуются полиядерные комплексы, близкие по структурным характеристикам к орторомбическому оксиду PtO₂. В случае нанесенной системы Pt/Al₂O₃, только изменяя условия гидролиза хлороплатината, удается [61] варьировать дисперсность частиц нанесенной платины в диапазоне 40–90% и, таким образом, возможно, влиять на геометрию активного центра на стадии закрепления предшественника.

Кроме того, природа взаимодействия предшественника с носителем существенно влияет на процессы трансформации поверхностных комплексов при термических воздействиях. Так, в работе [60] показано, что при закреплении хлороплатината через «внешнесферное» взаимодействие термообработка в окислительной атмосфере приводит к «самовосстановлению» металла:



Вследствие высокой мобильности интермедиата PtCl₂ молекулярные формы платины объединяются в крупные частицы. В результате катализатор после окислительной стадии содержит металлические частицы Pt низкой дисперсности, которая не улучшается при дальнейшем восстановлении в среде H₂. Такой эффект наблюдался при нанесении H₂[PtCl₆] на оксид кремния или хлорированный оксид алюминия. В то же время при адсорбции платинохлористоводородной кислоты на «нехлорированный» оксид алюминия в большей степени осуществляется координационное закрепление металлокомплекса с включением носителя в координационную сферу платины [(AlOH)₂Pt^{IV}Cl₄]. В этом случае «самовосстановление» металла не происходит, а полученные после восстановительной обработки частицы платины обладают высокой дисперсностью [60]. В [61] показано, что по мере увеличения степени гидролиза поверхностных комплексов и вклада координационного закрепления изменяется динамика восстановления металлокомплексов. Координационное связывание с поверхностными группами носителя затрудняет процесс восстановления платиновых форм, что отражается на кривых термопрограммированного восстановления поверхностных комплексов появлением высокотемпературной области поглощения водорода.

Приведем результаты [61], демонстрирующие прямую связь между природой взаимодействия металлокомплекса с носителем на первой стадии синтеза катализатора и каталитическими свойствами сформированных платиновых центров в системе Pt/Al₂O₃. Для изменения соотношения различных поверхностных форм платины в сторону увеличения доли координационно закрепленных комплексов были использованы два подхода. Согласно первому подходу, осуществлялось закрепление платины в виде гидролизированных комплексов с тем, чтобы увеличить вероятность лигандного обмена между гидроксогруппами комплекса

и носителя. Во втором случае преобладание координационно закрепленной платины достигалось путем десорбции способных к ионному обмену форм. После высокотемпературных окислительной и восстановительной обработок и измерения дисперсности платиновых кристаллитов полученные катализаторы исследовали в модельных реакциях в сравнении со «стандартными» образцами, приготовленными путем преимущественной адсорбции хлоридных форм платины.

Типичными модельными реакциями для тестирования каталитических свойств нанесенной платины являются низкотемпературное (50–100 °С) гидрирование бензола и высокотемпературное (280–340 °С) дегидрирование циклогексана.

Показано [61], что дополнительный гидролиз платинового комплекса в процессе его сорбции не приводит к качественным изменениям природы активных центров гидрирования: форма кинетических кривых не изменяется во всем интервале степеней превращения, значения энергии активации близки для всех исследованных образцов и составили 59–67 кДж/моль.

В то же время удельная активность платины, определяемая как число молекул бензола, подвергшихся превращению на одном поверхностном атоме платины в секунду, значительно меньше чем для образцов, полученных нанесением гидролизированных комплексов. Эти данные можно объяснить тем, что при использовании гидролизированных предшественников формируются не только платиновые кристаллиты, обладающие гидрирующей активностью, но и специфические платиновые центры, не активные в данной низкотемпературной реакции, но доступные для адсорбции CO и H₂, посредством которой определяли общее количество атомов платины на поверхности. Такие свойства характерны для ионных форм платины, не восстанавливающихся в условиях высокотемпературных обработок, описанных в [62]. Известно [63], что такая «ионная» платина, неактивная при низкотемпературном гидрировании, в условиях высокотемпературных реакций формирует каталитические центры, отличающиеся повышенной активностью и устойчивостью к дезактивации коксом, а также способностью осуществлять селективную дегидроциклизацию парафиновых углеводородов.

Аналогичный эффект более высокой активности в реакции высокотемпературного дегидрирования циклогексана наблюдался и для наших образцов, синтезированных с использованием гидролизованного предшественника (рис. 5а), а образцы, полученные путем координационного закрепления платиновых комплексов, отличались более высоким уровнем селективности ароматизации (рис. 5б).

Таким образом, использование приемов, способствующих более прочному взаимодействию металлокомплекс–носитель на стадии закрепления предшественника, приводит к формированию платиновых центров с каталитическими свойствами, отличными от свойств нанесенного металла, полученного традиционным методом из хлоридного предшественника. Возможно, в рассмотренных системах не происходит полного восстановления металла благодаря частичному сохранению связи платины с поверхностными лигандами носителя.

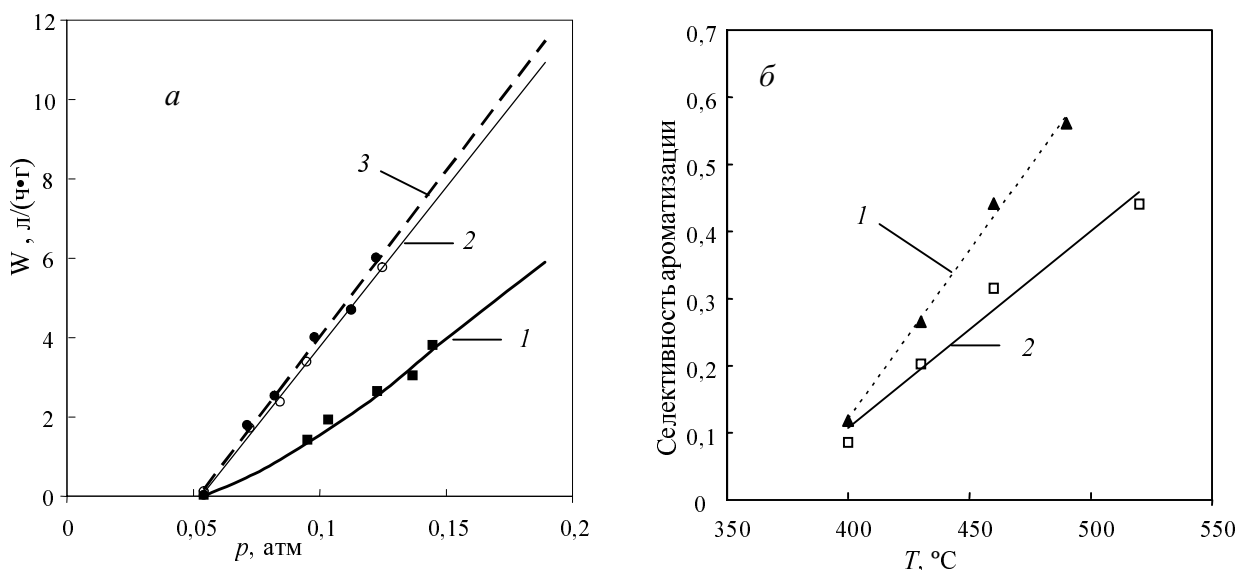


Рис. 5. Каталитические свойства образцов, приготовленных из хлоридных и гидролизованных комплексов платины:

a — зависимость скорости дегидрирования циклогексана (280—340 °С) от парциального давления; 1 — хлоридный предшественник; 2, 3 — гидролизованный предшественник, синтезированный на поверхности Al_2O_3 при 120 и 150 °С, соответственно. Условия предобработки: $T_{O_2} = 500$ °С, $T_{H_2} = 500$ °С; условия реакции: безградиентный реактор, $p = 1$ атм;

б — зависимость селективности ароматизации *n*-гептана от температуры; 1 — образец, полученный из недесорбируемых координационно закрепленных комплексов; 2 — образец, приготовленный с использованием хлоридного предшественника. Условия реакции: $p = 10$ атм, скорость подачи сырья 15 г/(г_{кат} · ч), мольное соотношение $H_2/C_7 = 5$

Заключение

В описании на молекулярном уровне взаимодействия между металлокомплексом — предшественником активного компонента катализатора — и оксидным носителем достигнут значительный прогресс, который заключается в переходе от рассмотрения процессов физической адсорбции в область координационной химии. Успехи в данных исследованиях в первую очередь связаны с появлением возможности идентификации и изучения молекулярного строения поверхностных форм современными физико-химическими методами. Что касается дальнейшей трансформации адсорбированных форм в ходе последующих стадий приготовления катализаторов, то химия этих процессов более сложная, чем это может показаться с первого взгляда, и остается наименее изученной.

Существующие прямые данные, демонстрирующие ключевую роль природы взаимодействия платиновых комплексов с оксидной поверхностью в формировании связи металл—носитель и в конечном итоге технологически важных свойств готового катализатора, являются серьезным стимулом для продолжения исследований и развития молекулярного подхода к синтезу катализаторов процессов нефтепереработки и нефтехимии.

* * *

Авторы выражают благодарность О.В. Маевской, А.И. Низовскому, А.Б. Арбузову за выполнение десорбционных экспериментов и охарактеризование образцов методами EXAFS и спектроскопии в УФ и

видимой областях, а также В.А. Дроздову и Т.И. Гуляевой за проведение и обсуждение результатов термопрограммируемого восстановления и хемосорбционных измерений и Р.Х. Карымовой за участие в планировании и выборе объектов исследования, анализе и обсуждении результатов.

Представленные исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 06-03-32862.

ЛИТЕРАТУРА

1. Richardson J.T. Principles of Catalyst Development. New York: Plenum Press, 1989, p. 134.
2. Imelik B., Vedrine J.C. Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials. New York: Plenum Press, 1994.
3. Lambert J.-F., Che M. J.Mol.Catal., 2000, v. 162, p. 5—18.
4. Пишеницын Н.К., Гинзбург С.И. Изв. секц. платины и др. благород. мет., 1949, т. 24, с. 100.
5. Гринберг А.А., Шагисултанова Г.А. Ж. неорг. химии, 1960, т. 2, с. 280; Гринберг А.А., Кукушкин Ю.Н. Там же, 1961, т. 2, с. 306; т. 6, с. 1084.
6. Николаева Н.М., Птицын Б.В., Горбачев И.М. Ж. неорг. химии, 1965, т. 5, с. 1051; Николаева Н.М., Птицын Б.В., Пастухова Е.Д. Там же, 1965, т. 5, с. 1058.
7. Шульман В.М., Дубинский В.И. Изв. СО АН, Сер. хим., 1966, т. 1, с. 25.
8. Набиванец Б.И., Калабина Л.В., Кудрицкая Л.Н. Ж. неорг. химии, 1971, т. 12, с. 3281; Калабина Л.В. Укр. хим. ж., 1983, т. 4, с. 342.
9. Кукушкин Ю.Н. Коорд. химия, 1977, т. 12, с. 876; 1982, т. 3, с. 275.

10. *Grantham L.F., Eleman T.S., Martin S. J.* Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2965.
11. *Elding L.I., Leden I.* Acta Chem. Scand., 1966, v. 20, p. 706; *Elding L.I., Leden I.* Ibid., 1966, v. 20, p. 2559; *Drougge L., Elding L.I., Gustafson L.* Acta Chem. Scand., 1967, v. 21, p. 1647; *Elding L.I.* Inorg. Chim. Acta, 1976, v. 20, p. 65; *Elding L.I., Oisson L.F.* J. Phys. Chem., 1978, v. 1, p. 69.
12. *Sillen L. G., Martell A.E.* Stability Constants of Metal Ion Complexes. Special Publication № 25, The Chemical Society. London: Burlington House, 1971.
13. *Appleton T.G., Berry R.D., Davis C.A., Yall J.R., Kimlin H.A.* Inorg. Chem., 1984, v. 23, p. 3521; *Appleton T.G., Hall J.R., Ralph S.P., Thompson C.S.M.* Ibid., 1984, v. 23, p. 3521.
14. *Rich R.L., Taube H. J.* Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 2608.
15. *Dreyer R., Dreyer J., Rettig D.* Z. Phys. Chem. Leipzig, 1963, Bd. 224, S. 199; *Dreyer R., Dreyer J.* Z. Chem., 1963, Bd. 4, S. 151; *Dreyer R., König K., Schmidt H.* Z. Phys. Chem. Leipzig, 1964, Bd. 227, S. 257.
16. *Davidson C.M., Jameson R.F.* Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 2462.
17. *Балаиов К.П., Блинов И.И., Шагисултанова Г.А.* Ж. неорг. химии, 1987, т. 32, с. 1439.
18. *Swihart D.L., Mason W.R.* Inorg. Chem., 1970, v. 7, p. 749.
19. *Cox L.E., Peters D.G.* Ibid., 1970, v. 8, p. 1927; *Cox L.E., Peters D.G., Wehry E.L. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 297.
20. *Brunelle J.P.* Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 1211.
21. *Spielbauer D., Zelinger H., Knözinger H.* Langmuir, 1993, v. 9, p. 460.
22. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985, с. 248.
23. *Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г., Синицын Н.М., Ковриков А.Б.* Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов. Минск: «Университетское», 1990, с. 68.
24. *Miolati A.* Z. anorg. Chem., 1900, Bd. 22, S. 445; *Miolati A., Pardini U.* Ibid., 1903, Bd. 33, S. 251.
25. *Mang T., Breitscheidel B., Polanek P., Knozinger H.* Appl. Catal. A: Gen., 1993, v. 106, p. 239–258.
26. *Shelimov B., Lambert J.-F., Che M., Didillon B.* J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 545–556.
27. *Spieker W.A., Lij J., Miller J.T., Kropf A.J., Regalbutto J.R.* Appl. Catal. A: Gen., 2002, v. 232, p. 219–235.
28. *Park J., Regalbutto J.R.* J. Coll. Interf. Sci., 1995, v. 175, p. 239–252.
29. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: КомКнига, 2005, 592 с.
30. *Peri J.B. J.* Phys. Chem., 1965, v. 220.
31. *Knozinger H., Ratnasamy P.* Catal. Rev.-Sci. Eng., 1978, v. 17.
32. *Tsyganenko A.A., Mardilovich P.P.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, v. 92, p. 4843.
33. *Busca G., Lorenzelli V., Escrivano V.S., Guidetti R.* J. Catal., 1991, v. 131, p. 167.
34. *Цыганенко А.А., Хоменя А.В., Филмонов В.Н.* Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наукова думка, 1976, вып. 4, с. 86–91.
35. *Пакуитис Е.А.* ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992, 256 с.
36. *Кулько Е.В., Иванова А.С., Буднева А.А., Пакуитис Е.А.* Кинетика и катализ, 2005, т. 46, № 1, с. 141–146.
37. *Sohlberg K., Pennycook S.J., Pantelides S.T.* J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 10999.
38. *Bergaoui L., Mrad I., Lambert J.-F., Ghorbel A.* J. Phys. Chem. B, 1999, v. 103, p. 2897.
49. *Parks G.A.* Chem. Rev., 1965, v. 65, p. 177–198.
40. *Kung H.H.* Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1989.
41. *Hao X., Quach L., Korah J., Spieker W.A., Regalbutto J.R.* J. Mol. Catal. A, 2004, v. 219, p. 97–107.
42. *Brunelle J.P.* Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 1211.
43. *Heise F.J., Schwarz J.A.* J. Coll. Interf. Sci., 1986, v. 113, p. 55–61.
44. *Shah A., Regalbutto J.R.* Langmuir, 1994, v. 10, p. 500–504.
45. *Regalbutto J.R., Navada A., Shadid S., Bricker M.L., Chen Q.* J. Catal., 1999, v. 184, p. 335–348.
46. *Spieker W.A., Regalbutto J.R.* Chem. Eng. Sci., 2000, v. 56, p. 2365.
47. *Agashe K., Regalbutto J.R.* J. Coll. Interf. Sci., 1997, v. 185, p. 174–189.
48. *Spieker W.A., Liu J., Hao X., Miller J.T., Kropf A.J., Regalbutto J.R.* Appl. Catal. A: Gen., 2003, v. 243, p. 53–66.
49. *Mang T., Knozinger H.* Ibid., 1993, v. 106, p. 239–258.
50. *Boitiaux J.P., Deves J.M.* In: Catalytic Naphtha Reforming, Science and Technology, 1995, p. 79–111.
51. *Shelimov B., Lambert J.-F., Che M., Didillon B.* J. Catal., 1999, v. 185, p. 462–478.
52. *Shelimov B., Lambert J.-F., Didillon B.* J. Mol. Catal., 2000, v. 158, p. 91–99.
53. *Santacesaria E., Carra S., Adami J.* Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel., 1977, v. 16, № 1, p. 41–44.
54. *Maatman R.W., Manaffy P., Hoekstra P., Addink C.* J. Catal., 1971, v. 23, p. 105–117.
55. *Цымбал Т.В., Доронин В.П., Альт Л.Я., Дулякин В.К.* V междунар. симп. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Сб. докл., 1986, т. II, ч. II, с. 108–117.
56. *Kireeva T.V., Doronin V.P., Alt L.Ya., Duplyakin V.K.* React. Kinet. Catal. Lett., v. 34, № 2, p. 261–266.
57. *Дулякин В.К.* Дисс. ... докт. хим. наук. Новосибирск, 1990.
58. *Бельская О.Б., Карымова Р.Х., Низовский А.И., Ларина Т.В., Пакуитис Е.А., Гуляева Т.И., Дулякин В.К.* Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации. 15–17 июня 2005 г. Омск. Тез. докл. Новосибирск, 2005, с. 25–27.
59. *Shelimov B., Lambert J.-F., Che M., Didillon B.* J. Catal., 1999, v. 185, p. 462.
60. *Lambert J.-F., Marceau E., Shelimov B., Lehman J., V. Le Bel de Perguilly, Carrier X., Boujday S., Pennot H., Che M.* Stud. Surf. Sci. Catal., 2000, v. 130 B, p. 1042.
61. *Бельская О.Б., Карымова Р.Х., Низовский А.И., Гуляева Т.И., Дулякин В.К.* Актуальные проблемы нефтехимии: Тез. II Рос. конф. 11–13 октября 2005 г. Уфа: «Реактив», 2005, с. 77.
62. *Bogomolova O.B., Ostrovskii N.M., Smolikov M.D., Belyi A.S., Duplyakin V.K.* React. Kinet. Catal. Lett., 1989, v. 40, № 1, p. 131–136.
63. *Belyi A.S., Smolikov M.D., Ostrovskii N.M. e. a.* Ibid., 1988, v. 37, p. 457.