

УДК 546.9+544.47

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПЛАТИНА-ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ

© 2019 г. Е. Н. Тупикова¹, *, И. А. Платонов¹, Д. С. Хабарова¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе, 34, Самара, 443076 Россия

*E-mail: nil-6ssau@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2018 г.

После доработки 10.01.2019 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

С использованием реакций гидротермального разложения комплексов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ получены катализаторы, содержащие высокодисперсные частицы металлической платины в матрице оксидов хрома с различной степенью окисления, на металлических носителях. В качестве металлических носителей использовали сплавы X18H10T и X20H80 в виде стружки или блока из “металлорезины”. Свойства катализаторов изучены в модельных реакциях полного окисления пропана и *n*-гексана.

Ключевые слова: автоклавный термолиз, двойные комплексные соединения, платина-хромовые катализаторы, металлические носители

DOI: 10.1134/S0453881119030158

В настоящее время множество работ направлено на получение и исследование многокомпонентных каталитических систем, включающих благородный и цветной металлы. Такие каталитические системы исследуются в качестве катодов топливных элементов [1–8], в процессах очистки водорода от примеси угарного газа [9, 10], разложения пероксида водорода [11], окисления спиртов [12] и CO [13].

Как правило, нанесенные катализаторы получают методом пропитки. В его основе лежит сорбция пористым носителем соединения-предшественника из раствора, с последующей сушкой и прокаливанием, в ходе чего протекают твердофазные превращения на поверхности носителя. В ряде публикаций отмечается перспективность использования в качестве соединений-предшественников двойных комплексных солей (ДКС) благородных и цветных металлов [9–11, 13, 14], термолиз которых, в зависимости от состава атмосферы, приводит к образованию полиметаллических или смешанных оксидно-металлических фаз [15–17]. Однако процесс получения катализаторов этим методом является длительным, многостадийным и требует применения материалов с большой сорбционной емкостью. К его недостаткам можно отнести также образование побочных токсичных газообразных продуктов, что требует проведения дополнительных природоохранных мероприятий.

Превращение соединений-предшественников в конечные каталитические фазы в гидротермальных условиях в автоклавах позволяет избежать указанных недостатков. Известно, что в автоклавных условиях некоторые простые комплексы платиновых металлов превращаются в дисперсные металлические фазы [18, 19]. Например, в щелочной среде внутрисферный аммиак необратимо восстанавливает платиновые металлы из их аммиакатов. При внесении в раствор какого-либо твердого материала, способного выполнять функцию носителя катализатора, происходит одновременное формирование каталитических фаз и осаждение их на поверхность, что упрощает процесс и сокращает время приготовления катализатора. При этом в качестве носителя можно использовать сорбционно-инертные материалы, такие как металлы и их сплавы, что позволяет изготавливать термостабильные, механически прочные катализаторы практически любой геометрической формы. Полученные таким образом катализаторы [20] с различными комбинациями платиновых металлов являются весьма эффективными в процессах полного окисления органических соединений и гидрирования ненасыщенных углеводородов.

Однако в процессе выделения твердой фазы из раствора, включающего стадии гомогенного зародышеобразования, которые служат центрами кристаллизации, и гетерогенной стадии роста ча-

стиц, возможно образование довольно крупных агломератов платиновых металлов. Сочетание в исходном соединении платинового и цветного металлов в автоклавных условиях может привести к образованию многофазного порошка, состоящего из металлической платины и оксидов цветного металла, выступающих в качестве “микрореактора”, стенки которого будут ограничивать рост платиновых частиц. Оксиды цветных металлов в составе получаемого из этих соединений катализатора могут выступать как структурообразующие или активирующие промотеры. Поэтому требуется поиск и исследование подходящих для этих целей комплексных соединений.

Изучение поведения двойных комплексов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ в гидротермальных условиях [21, 22] показало, что из комплекса, содержащего аммиакат никеля, образуется пористая матрица оксида никеля, включающая частицы металлической платины, тогда как из $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ формируются довольно крупные частицы оксида кобальта, на поверхности которых восстанавливается платина. При этом на катализаторах, полученных из $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$, наблюдается более высокая конверсия пропана в реакции его полного окисления, чем на катализаторах из $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$. Разложение в автоклавных условиях комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ приводит к образованию высокодисперсного порошка, состоящего из однородных частиц, включающих платину предположительно в металлическом состоянии и оксиды хрома переменной валентности (Cr_xO_y) [23].

Целью данной работы было получение нанесенных платина-хромовых катализаторов путем гидротермального разложения комплексов тетра-хлороплатинат(II)хлоропентаамминхрома(III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ и хромата тетраамминплатины(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ и провести сравнительное исследование их свойств в реакциях полного окисления углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений

Комплексы $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ синтезировали из платиновой черни (99.99%) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (“х. ч.”) путем последовательных реакций по известным методикам [24, 25].

Комплексы, используемые в качестве соединений-предшественников, синтезировали реакцией ионного обмена. Хромат тетраамминплатины(II) осаждали из раствора хлорида тетраамминплатины(II) раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (“х. ч.”), взятым с избытком 2% от стехиометрического количества. Двойной комплекс тетрахлороплатинат(II)хлоропентаамминхрома(III) получали сме-

шением растворов хлороплатината калия и избытка хлорида хлоропентаамминхрома(III).

ИК-спектры синтезированных комплексов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS50 (“Thermo Fisher Scientific”, США).

ИК-спектр $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$: 3110, 3006 (ν_{NH_3}), 1600 (δ_{aNH_3}), 1316 (δ_{sNH_3}), 849, 803 (ρ_{rNH_3}).

ИК-спектр $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$: 3217 (ν_{NH_3}), 3153 (ν_{sNH_3}), 1593 (δ_{aNH_3}), 1279, 1300, 1309, 1341 (δ_{sNH_3}), 742 (ρ_{rNH_3}), 312, 320 (ν_{PtCl}), 260 (ν_{CrCl}).

Металлические носители

Носители для катализаторов изготавливали из нержавеющей стали (НС) марки X18H10T или нихрома (НХ) марки X20H80 в виде блоков цилиндрической формы высотой 20 мм и диаметром 9 мм путем холодного прессования специальным образом уложенной проволоочной спирали. Объемная доля пустот в полученном таким образом материале, так называемой “металлорезине” (МР) [26], была равна 0.8. Также использовали дробленую стружку, полученную на токарном станке, из нержавеющей стали той же марки.

Для увеличения поверхности металлического материала и лучшего сцепления с ней наносимых каталитических фаз создавали дополнительный оксидный слой путем окисления на воздухе при температуре 450°C (НС) или 700°C (НХ).

Приготовление катализаторов

Во фторопластовый вкладыш помещали металлический носитель и раствор соответствующего комплекса ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ или $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Навеску комплекса рассчитывали таким образом, чтобы масса платины составляла 0.1% от массы носителя. При этом концентрация комплексной соли в растворе не превышала 0.7 ммоль/л. Для разложения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ в раствор добавляли КОН до pH 8–9. Раствор деаэрировали путем вакуумирования в течение 1 ч с последующим насыщением азотом. Автоклав герметизировали, нагревали при перемешивании до 190°C и выдерживали при данной температуре в течение 150 мин. После охлаждения автоклав вскрывали, полученный катализатор отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре.

Каталитические испытания

Каталитические свойства полученных катализаторов исследовали в реакциях полного окисления пропана и *n*-гексана на проточной установке с анализом реакционной смеси газохроматогра-

фическим методом (ГХ) на хроматографе Кристалл 2000 М (Россия) с пламенно-ионизационным детектором (стальная колонка, сорбент Al_2O_3).

Содержание пропана в смеси составляло 0.04 об. %, соотношение пропана и кислорода соответствовало стехиометрическому (скорость подачи реакционной смеси 5000 ч^{-1}).

Концентрация *n*-гексана в смеси составляла 0.2 об. %, объемное соотношение $C_6H_{14} : O_2 = 1 : 100$ (скорости подачи реакционной смеси 2500, 5000 и 10000 ч^{-1}).

Степень превращения углеводорода (*x*) рассчитывали по результатам анализа концентрации углеводорода на входе и выходе из реактора при заданной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно перед получением катализаторов из $[Cr(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ провели автоклавный термолиз этого соединения и полученный порошкообразный продукт исследовали методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской (EDX) спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega ("TESCAN", Чехия) с приставкой Inga Energy.

На полученном изображении (рис. 1а) видны темные частицы неправильной формы, включающие светлые сферические частицы, размером 100–300 нм (рис. 1б). Резкое различие контраста позволяет говорить о разном химическом составе и предположить, что сферические частицы, состоящие из металлической платины, сформированы на матрице из оксида хрома. Для сравнения продукт автоклавного термолиза $[Pt(NH_3)_4]CrO_4$ (рис. 1в) состоит из конгломератов однородных по плотности (одинакового контраста на изображении) частиц тех же размеров (рис. 1г).

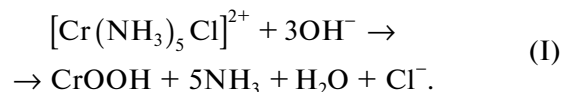
Элементный состав порошка, по данным EDX-спектроскопии, представлен в табл. 1. Из EDX-спектра были вычтены пики, относящиеся к элементам подложки (С, Al). Высокое содержание кислорода в спектрах обусловлено сигналом от алюминиевой подложки, на которую была нанесена проба исследуемого порошка. Среднее по поверхности атомное соотношение платины и хрома близко к 1, что соответствует стехиометрии комплекса. В EDX-спектре, полученном с частицы, присутствуют линии обоих металлов, причем интенсивность сигнала хрома, составляющего основу, несколько выше, чем платины, образующей дисперсные частицы на поверхности.

Полученные данные позволяют предположить, что в первую очередь подвергается превра-

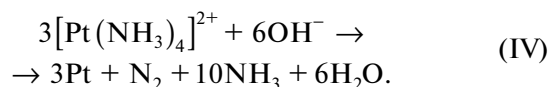
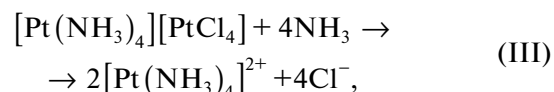
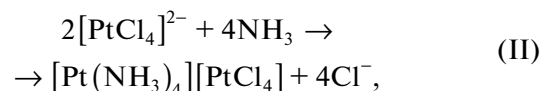
Таблица 1. Элементный состав продукта автоклавного термолиза $[Cr(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ по данным EDX-спектроскопии

Спектр	Содержание элемента в продукте, ат. %		
	O	Cr	Pt
Общий	95.7	2.3	2.0
Частица	87.6	7.3	5.1

щению катионная часть комплекса и образуется гидратированный оксид хрома по уравнению:



В анионной части комплекса протекают процессы лигандного обмена и последующего восстановления до металла по уравнениям (II)–(IV):



Центры кристаллизации металлических частиц, образующихся по уравнению (IV), формируются на поверхности полученных первоначально по уравнению (I) оксидных частицах. При внесении в автоклав соответствующего носителя образующиеся, в конечном итоге, многокомпонентные каталитические фазы осаждаются на его поверхности.

Результаты каталитических испытаний в реакции полного окисления пропана на полученных из различных соединений-предшественников катализаторах, отличающихся также материалом и формой носителя, сведены в табл. 2.

Из анализа данных табл. 2 следует, что промотирующий эффект оксидов хрома в наибольшей степени проявляется при низких температурах ($200\text{--}250^\circ\text{C}$). При этих температурах степень превращения пропана на платина-хромовых катализаторах выше, чем на монометаллическом платиновом образце, полученном в тех же условиях и на тех же носителях.

Сравнение платина-хромовых катализаторов, полученных из различных соединений-предшественников, показывает, что на каталитических фазах, осажденных из $[Pt(NH_3)_4]CrO_4$ на стружку из нержавеющей стали, наблюдается степень превращения пропана 17.56 и 21.18% при 200 и 250°C соответственно, тогда как на катализаторе

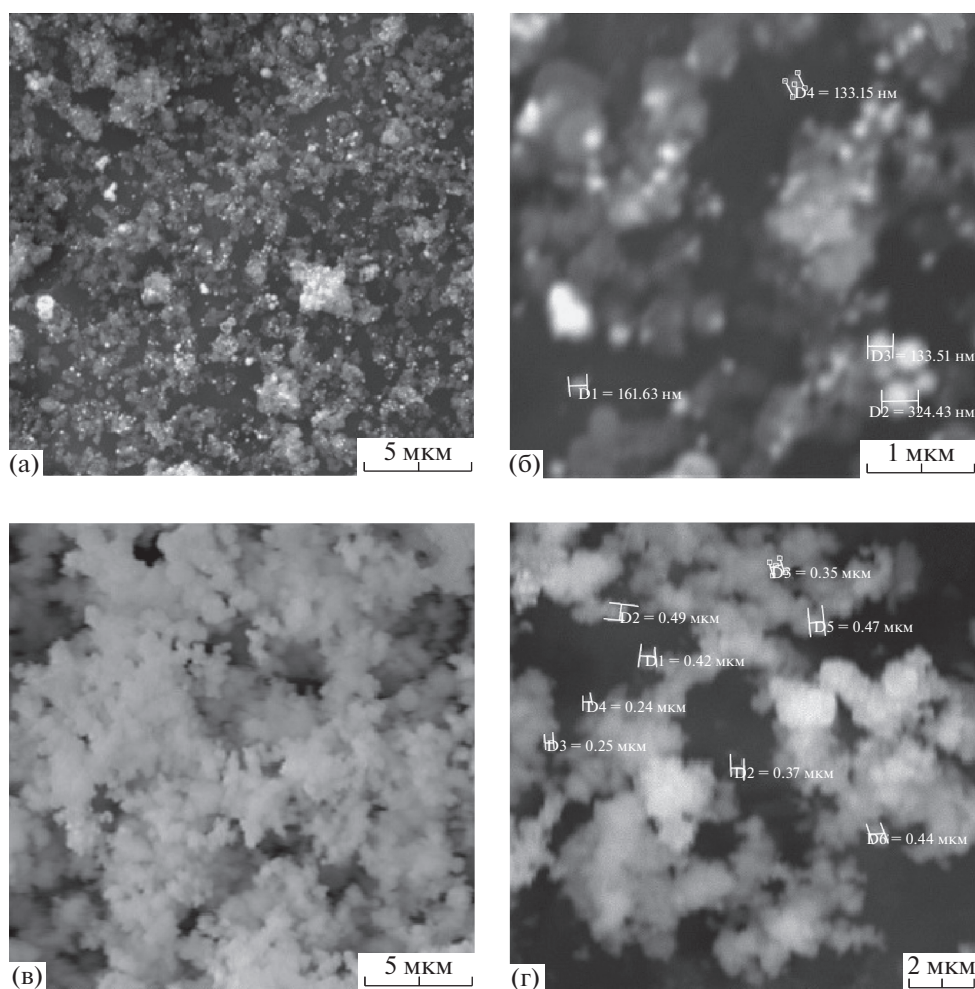


Рис. 1. Электронные изображения продуктов автоклавного термолитза комплексов $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ (а, б) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ (в, г).

из $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ на том же носителе – 3.27 и 18.12%. На блочных катализаторах из нержавеющей стали каталитические фазы, полученные из $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, показывают более высокую

активность (конверсия 6.04 и 9.43% при 200 и 250°C соответственно), чем те же из $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ (2.47 и 3.53%). Такое расхождение, вероятно, связано со случайным характером

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний в реакции полного окисления пропана

Соединение-предшественник	Носитель: материал/форма	Степень превращения пропана, %				
		Температура, °С				
		200	250	300	350	400
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$	НС/стружка	3.3	18.1	65.2	90.9	97.2
	НС/MP	6.0	9.4	25.4	74.2	98.0
	НХ/MP	3.6	25.1	83.8	95.0	96.7
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$	НС/стружка	17.6	21.2	76.6	91.0	95.6
	НС/MP	2.5	3.5	10.1	50.5	89.4
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	НС/стружка	2.2	34.8	90.2	94.8	96.6
	НС/MP	2.1	5.7	29.6	87.6	98.6

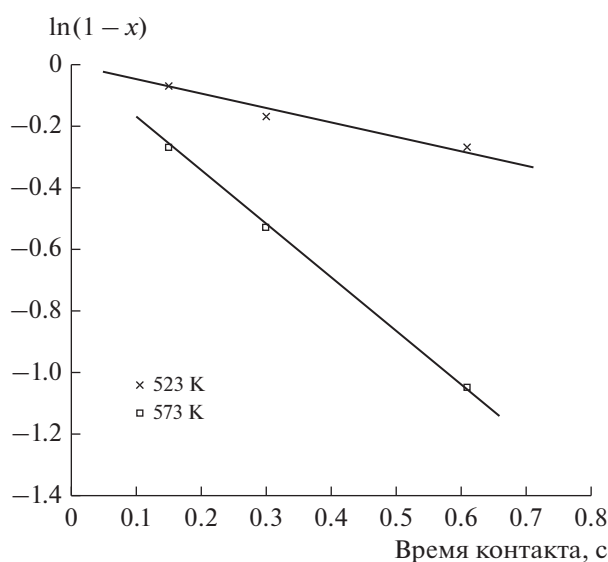
Таблица 3. Результаты каталитических испытаний в реакции полного окисления *n*-гексана

Скорость подачи реакционной смеси, мл/мин	Время контакта, с	Конверсия <i>n</i> -гексана, %				
		Температура, °С				
		200	250	300	350	400
125	0.61	11	24	65	82	98
250	0.30	7	16	41	82	97
500	0.15	4	7	24	52	82

формирования твердой фазы на поверхности носителя, и для достоверного утверждения о преимуществе первого или второго соединения-предшественника требуется получение и исследование большего количества образцов.

Катализатор, полученный на блочном носителе МР из нихрома, осаждением из двойного комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ проявляет заметно более высокую активность по сравнению с аналогичным образцом на нержавеющей стали. Разница в степенях превращения пропана при 300°С составляет ~60%. Это может быть связано со средством оксидного слоя носителя из нихрома и осажденных каталитических фаз.

В реакции полного окисления *n*-гексана был исследован Pt–Cr-катализатор, полученный из $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ на блочном носителе МР из нержавеющей стали. Результаты приведены в табл. 3. Степень превращения *n*-гексана несколько выше, чем пропана на том же катализаторе при скорости подачи смеси 5000 ч⁻¹ и одинаковых температурах.

**Рис. 2.** Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых окисления *n*-гексана.

Кинетические параметры реакции окисления *n*-гексана рассчитывали при температуре 250 и 300°С. В этих условиях степень конверсии не превышает 45%. Реакцию проводили в условиях псевдопервого порядка по кислороду.

В координатах кинетического уравнения первого порядка были получены прямолинейные зависимости (рис. 2), что свидетельствует о первом порядке реакции по *n*-гексану. Тангенс угла наклона прямых равен константе скорости реакции.

В табл. 4 представлены кинетические параметры реакции полного окисления на исследованном платина-хромовом катализаторе и для сравнения приведены данные для катализатора на таком же блочном носителе, полученном автоклавным термолизом комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ [20]. Удельная константа скорости реакции при 250°С на биметаллическом катализаторе ниже, чем на платиновом. Также наблюдается более высокая энергия активации. При этом значение предэкспоненциального множителя на биметаллическом катализаторе выше. Полученные данные свидетельствуют, что геометрия каталитического центра на исследованном катализаторе отличается от геометрии каталитического центра платинового катализатора. При этом число каталитических центров платина-хромового катализатора значительно больше, что может быть связано с более высокодисперсным состоянием платины, полученной при автоклавном термолизе двойного комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые показана возможность получения многокомпонентных дисперсных фаз, состоящих из оксидов хрома и металлической платины с размерами частиц в сотни нанометров, реакцией разложения двойного комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ в водных растворах при повышенных температурах.

С использованием комплексов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ в качестве соединений-предшественников в гидротермальных условиях получены нанесенные на металлические носители катализаторы. Металлическими носителями служили сплавы X18H10T и X20H80 в виде струж-

Таблица 4. Кинетические параметры реакции полного окисления *n*-гексана

Катализатор	<i>T</i> , °C	$k_{уд}$, с ⁻¹ г ⁻¹ кат	$E_{акт}$, кДж/моль	lg <i>A</i> , с ⁻¹
Pt–Cr	250	0.26	62.6	5.7
	300	0.90		
Pt [20]	250	4.95	32	3.9

ки или блока из “металлорезины”. Показано, что в модельных реакциях полного окисления пропана и *n*-гексана полученные катализаторы проявляют высокую активность, которая практически не зависит от природы исходного комплекса, но определяется материалом и формой металлического носителя. Промотирующий эффект оксидов хрома в наибольшей степени проявляется при низких температурах (200–250°С).

Таким образом, исследованные в работе комплексные соединения перспективны в качестве соединений-предшественников для получения каталитически активных фаз с использованием автоклавных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринберг В.А., Кулова Т.Л., Майорова Н.А., Добрахотова Ж.В., Пасынский А.А., Скундин А.М., Хазова О.А. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 1. С. 77.
2. Гутерман В.Е., Пустовая Л.Е., Гутерман А.В., Высокочина Л.Л. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 9. С. 1147.
3. Тарасевич М.Р., Кузов А.В., Клюев А.Л., Титова В.Н. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. Т. 46. № 2. С. 113.
4. Богдановская В.А., Тарасевич М.Р., Кузнецова Л.Н., Жутаева Г.В., Лозовая О.В. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 8. С. 985.
5. Богдановская В.А., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 4. С. 404.
6. Богдановская В.А., Тарасевич М.Р., Лозовая О.В. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 7. С. 902.
7. Muoungki M., Hasuck K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 17557.
8. Duanghathai K., Sirapath Y., Supatini S., Mali H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 5133.
9. Потемкин Д.И., Конищева М.В., Задесенец А.В., Снытников П.В., Филатов Е.Ю., Корнев С.В., Собынин В.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 4. С. 499.
10. Potemkin D.I., Filatov E.Yu., Zadesenets A.V., Rogozhnikov V.N., Gerasimov E.Yu., Snytnikov P.V., Korenev S.V., Sobyenin V.A. // Mater. Lett. 2019. V. 236. P. 109.
11. Домонов Д.П., Печенюк С.И., Гостева А.Н. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 926.
12. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф., Иванов Ю.В. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 1. С. 22.
13. Олексенко Л.П., Луценко Л.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 2. С. 200.
14. Пат. 2294240 РФ, 2007.
15. Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Юсенко К.В., Байдина И.А., Корда Т.М., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 8. С. 1253.
16. Шубин Ю.В., Задесенец А.В., Венедиктов А.Б., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 2. С. 245.
17. Юсенко К.В., Васильченко Д.Б., Задесенец А.В., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 10. С. 1589.
18. Belousov O.V., Sirotnina A.V., Belousova N.V., Fesik E.V., Borisov R.V., Malchikov G.D. // Журн. СФУ. Сер. Техника и технологии. 2014. Т. 7. № 2. С. 138.
19. Борисов Р.В., Белоусов О.В. // Журн. СФУ. Сер. Химия. 2014. Т. 7. № 3. С. 331.
20. Тупикова Е.Н. Дисс. ... канд. хим. наук. Самара: СГАУ, 2003.
21. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. // Теоретические и практические вопросы интеграции химической науки, технологии и образования. Матер. конф. Улан-Удэ: ВСГУТУ, 2016. С. 219.
22. Tupikova E.N., Platonov I.A., Khabarova D.S. // AIP Conf. Proc. 2018. V. 1989. P. 030017; doi 10.1063/1.5047735
23. Tupikova E.N., Platonov I.A., Lykova T.N. // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1724. P. 020052; doi 10.1063/1.4945172
24. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. Черняева И.И. М.: Наука, 1964. С. 9.
25. Руководство по неорганическому синтезу (в 6 томах) / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир, 1985. С. 1780, 1789.
26. Чегодаев Д.Е. Конструирование рабочих органов машин и оборудования из упругопористого материала МР. Самара: НПЦ “Авиатор”, 1994. С. 15.