КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2020, том 61, № 5, с. 716–724

МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

УДК 544.47;546.92;546.97

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ БАЙЕРИТНОГО РЯДА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2020 г. К. И. Шефер[a, b, *], Л. М. Ковтунова[a, b], В. Н. Рогожников[a], О. А. Стонкус[a, b], Т. В. Ларина[a], И. А. Четырин[a]

[a] *ФГБУН Федеральный исследовательский центр "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН", просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия*

[b] *ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия*

**e-mail: shefer@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 26.12.2019 г.
После доработки 09.04.2020 г.
Принята к публикации 21.04.2020 г.

Синтезированы и изучены платиновые катализаторы, нанесенные на оксид алюминия байеритного ряда. В качестве носителя использовали оксид алюминия типа θ-Al_2O_3, который был получен алюминатным способом из металлического алюминия, а при нанесении активного компонента – предшественники, содержащие ионы Pt^{+4}, нитрат платины(IV) и гексахлороплатинат(IV) водорода. Катализаторы исследованы физико-химическими методами, такими как рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения. Показано, что в обоих катализаторах платина находится в высокодисперсном состоянии и равномерно распределена по поверхности носителя. Для образца, синтезированного из нитрата платины(IV), размер частиц составляет 2.8 нм, для образца, приготовленного из гексахлороплатината(IV) водорода – 0.9 нм. Наиболее однородное распределение по поверхности, высокая дисперсность и узкое распределение частиц по размерам получаются при использовании гексахлороплатината(IV) водорода. Проведено испытание катализаторов в реакции парциального окисления природного газа. Катализатор, синтезированный с использованием нитрата платины(IV), обеспечивает самое близкое к термодинамически равновесному распределение продуктов реакции парциального окисления при температуре 700–800°C.

Ключевые слова: нанесенные катализаторы, платина, оксид алюминия, парциальное окисление углеводородов

DOI: 10.31857/S0453881120050111

ВВЕДЕНИЕ

Алюмоплатиновые катализаторы широко применяются в нефтепереработке, нефтехимии, в процессах обезвреживания газовых выбросов, в водородной энергетике и смежных с ней областях. В результате парциального окисления углеводородов также возможно получить водород, а образующийся в этой реакции синтез-газ использовать для производства различных химических продуктов [1, 2].

В качестве активного компонента или его составляющей для реакции парциального окисления углеводородов лучше всего подходят благородные металлы, среди которых часто рассматривают платину [3–9]. Активность платинового катализатора зависит как от размера частиц платины [3], так и от количества ионной формы платины [4, 5]. Обнаружено, что в алюмоплатиновых катализаторах в результате сильного взаимодействия с носителем металл находится в электронодефицитном состоянии в виде ионов, которые встраиваются в поверхностные слои оксида алюминия в местах размещения дефектов структуры оксида [6, 7], при этом установлена антибатная зависимость между количеством ионной формы платины и дисперсностью металлических частиц.

Сокращения: РФА – рентгенофазовый анализ; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; ЭСДО – электронная спектроскопия диффузного отражения; ОКР – область когерентного рассеяния.

В ходе реакции в зависимости от режима и состава реакционной смеси может изменяться степень активности различных частиц платины и происходить формирование оксидов платины, которые поразному влияют на активность катализатора [10]. Поэтому важно знать, какие состояния платины и в каких соотношениях присутствуют в катализаторе. Известно, что активность [11] и стабильность [12, 13] платины в значительной мере определяются кислотными свойствами носителя. От способа приготовления носителя зависит его поверхностная и объемная структуры, а также их дефектность, что, в конечном счете, оказывает влияние на количество металла, находящегося в ионном виде в структуре носителя. Часто в качестве носителя для платиновых катализаторов, в том числе и для процессов парциального окисления углеводородов, применяется оксид алюминия [14].

Кроме единственной фазы оксида алюминия, α-Al_2O_3, различают большое число (около 20-ти) переходных модификаций, стабильных при комнатной температуре (γ, η, χ и др.) [15, 16]. Они не имеют признаков фазы, могут иметь в своем составе различное количество OH^{-1}, других анионов (Cl^{-1}, NO^{-3}) и катионов. Уникальные кислотно-осно́вные свойства этих форм оксидов алюминия дополнительно используют для достижения высокого дисперсного состояния нанесенного компонента [17]. Обычно в качестве носителя выбирают низкотемпературную модификацию псевдобемитного ряда γ-Al_2O_3 [7, 9–11], на втором месте по частоте применения – α-Al_2O_3 [18, 19]. Не так часто встречаются работы по исследованию платины на разных оксидах алюминия, как это было сделано в [20]. Из анализа литературы можно заключить, что оксиды алюминия, получаемые из гидроксида байерита, а именно η- и θ-Al_2O_3, реже выступают в качестве носителей для катализаторов, в частности, для платиновых. Известно, что при нанесении на γ-Al_2O_3 платина находится в ионной форме благодаря сильному взаимодействию с носителем [5, 21, 22], для других модификаций оксида алюминия такие данные отсутствуют. Поэтому представляет интерес исследование поведения платины при нанесении на оксид алюминия, синтезированный новым способом.

Поскольку в настоящей работе изучается катализатор для реакции, которая протекает при высоких температурах (порядка 900°C), для обеспечения его термостабильности целесообразно в качестве оксидного носителя рассмотреть модификацию оксида алюминия, получаемую при этих температурах. Такой является форма θ-Al_2O_3, которая может формироваться из гидроксидов алюминия – псевдобемита (прокаливание при температуре 1050°C) либо байерита (прокаливание при температуре >800°C). Химия поверхности θ-Al_2O_3 аналогична таковой для низкотемпературных оксидов алюминия, что также служит основанием для использования этой формы в качестве носителя [23, 24]. Структура модификации θ-Al_2O_3 отличается от структуры низкотемпературных форм. Ее можно представить как искаженную структуру шпинели [25] либо как промежуточную между кубической плотнейшей упаковкой низкотемпературных форм оксида алюминия и гексагональной плотнейшей упаковкой фазы α-Al_2O_3 [26].

В настоящей работе для выявления влияния предшественника активного компонента и высокотемпературного носителя на структуру и свойства получаемых катализаторов при синтезе активного компонента использовали разные предшественники платины – соли нитрата платины(IV) и гексахлороплатинат(IV) водорода, а в качестве носителя катализатора – прокаленный при температуре 800°C оксид алюминия байеритного ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез носителя

Гидроксид алюминия (байерит) синтезирован методом кристаллизации из пересыщенных алюминатных растворов, приготовленных из металлического алюминия марки А5. Далее гидроксид прокаливали при 800°C. Образовавшийся оксид алюминия промывали азотной кислотой (30%), затем тщательно отмывали водой, сушили и прокаливали при 600°C. После этого добавляли раствор концентрированной щелочи и подогревали до 60–70°C, фильтрат отделяли, промывали водой и далее сушили при 120°C. Полученный порошок оксида алюминия помещали в очень разбавленный раствор азотной кислоты, перемешивали в течение некоторого времени, после чего нейтрализовали до pH ~ 6, отфильтровывали, промывали многократно водой, а затем прокаливали в течение 3 ч при 800°C. Текстурные характеристики синтезированного оксида: площадь удельной поверхности $S_{уд}$ = 107 м^2/г, объем пор $V_{пор}$ = = 0.313 см^3/г, средний размер пор $d_{пор}$ = 11.6 нм.

Приготовление нанесенных катализаторов

Образцы нанесенных катализаторов готовили из расчета 2 вес. % платины. Для приготовления **катализатора 1** навеску раствора нитрата платины (24.77% Pt, “Delphi”) растворяли в 20%-ном избытке (относительно влагоемкости) воды и пропитывали носитель в течение часа. Через час избыток растворителя удаляли при пониженном давлении и температуре 40°C. Для получения **катализатора 2** в качестве предшественника платины использовали H_2PtCl_6 (“Красцветмет”, CAS: 26023-84-7), который растворяли в воде и пропитывали носитель с избытком по влагоемкости в

течение часа. Далее избыток растворителя удаляли при 40°C и пониженном давлении. Оба образца сушили на воздухе в течение суток, а затем при 120°C в течение 3 ч, после чего прокаливали при 400°C в течение 4 ч, далее восстанавливали в токе водорода (1 атм) в течение 3 ч при 300°C. По результатам рентгеноспектрального флуоресцентного анализа образцы 1 и 2 содержат (по массе) 2.05 и 2.06% платины соответственно.

Физико-химические методы исследования

Съемку дифракционных картин образцов проводили на приборе Thermo ARL X'tra ("Thermo Fisher Scientific", Швейцария) с фокусирующей геометрией θ–θ с использованием медного излучения Cu$K\alpha_{ср}$ (λ = 1.5418 Å), в сканирующем режиме в диапазоне углов 2θ = 5°–75° с шагом 0.05°. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли из значений ширины дифракционных пиков на половине высоты с помощью формулы Шеррера [27].

Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2200FS ("JEOL", Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением по решетке 1 Å. Образцы препарировали на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые углеродной пленкой с сетью отверстий. Спиртовые суспензии образцов диспергировали ультразвуком частотой 35 кГц и наносили на подложки.

Съемку спектров образцов методом РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) осуществляли на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия) с применением немонохроматизированного излучения Mg$K\alpha$ ($h\nu$ = = 1253.6 эВ). Были записаны и проанализированы регионы Al2p + Pt4f, Al2s, C1s, O1s, Pt4d. Для учета эффекта подзарядки поверхности образцов под действием рентгеновского излучения была проведена калибровка по положению линии Al2s (энергия связи $E_{св}$ = 119.3 эВ). Для исследования состояния частиц платины в качестве реперных использовали образцы платиновой черни.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) записывали на спектрофотометре UV-2501 PC ("Shimadzu", Япония) с приставкой диффузного отражения ISR-240 A. Образцы в виде порошка помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм. Спектры регистрировали относительно стандарта отражения – $BaSO_4$ – в диапазоне 190–900 нм (11000–53000 $см^{-1}$). Полученные коэффициенты отражения переводили в коэффициенты поглощения, а длины волн – в волновые числа. Конечные данные ЭСДО представлены в координатах "функция Кубелки–Мунка, $F(R)$ – волновое число".

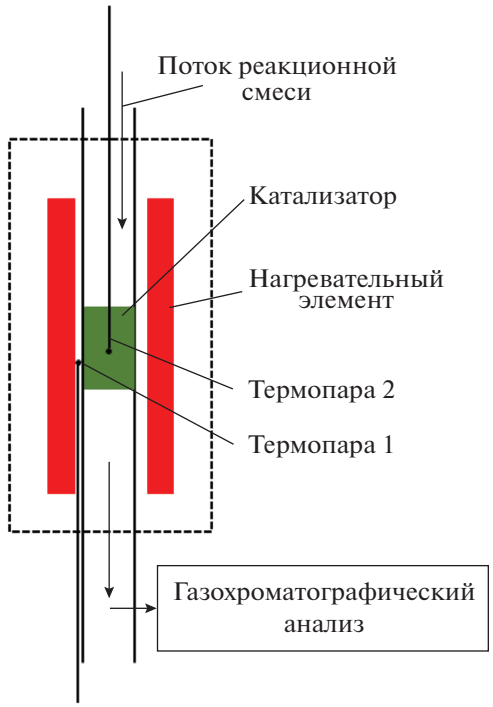

Рис. 1. Схема проточного каталитического реактора.

Каталитические исследования

Эксперименты по катализу проводили в проточном реакторе, представляющем собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 5 мм, на внешней стороне которой находится нагревательный элемент и теплоизоляция. На рис. 1 представлена схема каталитического реактора. Реакционную смесь и продукты реакции анализировали на газовом хроматографе ГХ-1000 ("Хромос", Россия), оборудованном двумя детекторами по теплопроводности (катарометрами) и пламенно-ионизационным детектором. Для разделения и определения концентраций CO, CH_4 и CO_2 использовали колонку с угольными ситами и катарометром в присутствии газа-носителя – гелия. Вторую колонку с молекулярными ситами и с газом-носителем аргоном применяли для разделения и определения H_2, O_2, N_2. С помощью третьей капиллярной колонки длиной 50 м и пламенно-ионизационного детектора разделяли и определяли органические соединения.

Температуру стенок реактора задавали термопарой 1. Термопара 2, расположенная в слое катализатора, фиксировала температуру катализатора. Масса засыпки катализатора составляла 0.2–0.203 г, длина слоя катализатора – около 10 мм. Термопару 2 помещали в середину слоя катализатора по радиусу и длине засыпки. Перед испытанием катализатор восстанавливали в потоке смеси N_2 + 10 об. % H_2 в течение 1 ч при температуре 400°C. В качестве источника углеводородов ис-

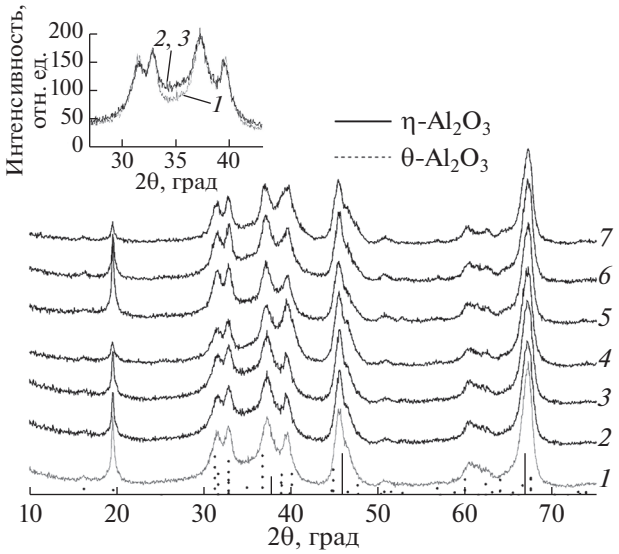

Рис. 2. Дифрактограммы носителя – оксида алюминия, полученного прокаливанием при 800°C (*1*, обозначен серой линией), катализатора 1 до восстановления (*2*), после восстановления (*3*) и после реакции (*4*); катализатора 2 до восстановления (*5*), после восстановления (*6*) и после реакции (*7*). Приведены штрих-диаграммы η-Al_2O_3 (пунктирная линия) и θ-Al_2O_3 (сплошная линия). На вставке изображены фрагменты дифрактограмм носителя, катализатора 1 до и после восстановления.

пользовали природный газ. После восстановления температуру повышали до 550°C и подавали реакционную смесь состава (об. %): 25.8 CH_4, 15.65 O_2, 58 N_2, 1.31 C_2H_6, 0.67 C_3H_8. Испытания проводили с шагом 50 град при температурах 550, 600, 650, 700, 750 и 800°C.

Для сравнения представлены термодинамические расчеты для соответствующей реакционной смеси в приведенном диапазоне температур для природного газа состава (об. %): 92.9CH_4, 4.7C_2H_6, 2.4C_3H_8. Термодинамические расчеты были проведены в HSC 7.0 Chemistry software.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики катализаторов до реакции

Оба катализатора были охарактеризованы широким набором физико-химических методов. На рис. 2 и в табл. 1 приведены данные рентгенофазового анализа приготовленных образцов. Из дифрактограммы носителя оксида алюминия (рис. 2, кривая *1*) видно, что после прокаливания гидроксида при 800°C начинается переход η-Al_2O_3 в высокотемпературную оксидную форму θ-Al_2O_3. Это выражается в том, что появляются максимумы, характерные для θ-Al_2O_3: 31.07°, 31.49°, 32.78° и 32.81° по 2θ соответственно. Полученный оксид можно назвать переходной формой между формами оксида η-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3. Размер частиц носителя, определенный по полуширине пика 2θ = 67° (соответствует пику 4.4.0. для формы η-Al_2O_3), составляет 8 нм, величина параметра элементарной ячейки – 0.7895 нм.

Синтезированный оксид алюминия имеет розоватый оттенок и согласно данным элементного химического анализа содержит небольшое количество примеси железа и кремния, 0.12 и 0.09% по массе соответственно. Доля алюминия в оксиде составляет 52.69%. После проведения кислотно-щелочной обработки содержание железа незначительно уменьшается до 0.104%. В литературе имеются сведения об использовании железосодержащих катализаторах в реакции парциального окисления [28–30]. Мы предположили, что небольшое количество железа в носителе не должно оказывать негативного влияния на конечный катализатор. При испытании катализаторов была проверена и активность носителя в реакции парциального окисления углеводородов.

Для проведения фазового анализа нанесенных катализаторов были рассчитаны разностные кривые интенсивности. Для образцов, полученных из разных предшественников, характеристики нанесенной платины отличаются. На формирование оксида платины в невосстановленном образце 1 указывают повышенные значения интенсивности рефлексов на дифрактограмме в области

Таблица 1. Дифракционные характеристики рассмотренных образцов

№ образца	Этапы эксперимента	ОКР Pt_{111}, нм	Параметры элементарной ячейки Pt_{111}, нм	Параметры элементарной ячейки носителя, нм
1	До восстановления	–	–	0.7895
	После восстановления	2.5	0.3906	0.7894
	После реакции	4.5	0.3924	0.7893
2	До восстановления	–	–	0.7894
	После восстановления	1.0	–	0.7890
	После реакции	3.5	0.3923	0.7892

Прочерки означают, что в образце нельзя определить размеры ОКР, поскольку частицы слишком малы.

нахождения основного пика этого оксида – 35° по 2θ – по сравнению с дифрактограммой носителя (см. вставку к рис. 2). После восстановления формируется фаза высокодисперсной металлической платины с размерами ОКР 2.5 нм, оксидная составляющая остается. В образце 2 образуется высокодисперсная фаза, содержащая платину, которая не обнаруживается на дифракционной картине. На разностных кривых можно увидеть лишь широкое гало в области нахождения наиболее интенсивных пиков оксида платины до восстановления и металлической платины после восстановления. Размер частиц носителя, определенный по пику 2θ = 67°, составляет 8 нм и не изменяется ни после нанесения активного компонента, ни после восстановления катализатора. Для образца 2 параметр элементарной ячейки носителя после восстановления немного сокращается. Ионные радиусы Pt^{2+} и Pt^{4+} несколько больше такового для Al^{3+} (по Белову Н.В. и Бокию Г.Б. ионные радиусы Pt^{4+} и Al^{3+} равны 0.064 и 0.057 нм соответственно [31]). Уменьшение параметра элементарной ячейки можно объяснить появлением вакансий в структуре оксида при встраивании в нее ионов платины, поскольку степени окисления ионов алюминия и платины различны.

Для получения более полной информации о состоянии платины в образцах были использованы результаты ПЭМВР. Согласно этим данным (рис. 3) носитель катализаторов представляет собой пористые кристаллические агрегаты с размерами более 50 нм, состоящие из кристаллитов оксида алюминия сферической и пластинчатой формы с размерами около 5–20 нм (толщина пластин 5–8 нм). Кристаллиты имеют мезопористую структуру с диаметром пор от 2 до 8 нм. Поверхность носителя равномерно покрыта наночастицами металлической платины. Средний размер частиц платины, полученный из распределения частиц по размерам, составляет 2.8 нм (рис. 3в), что согласуется с дифракционными данными.

По данным ПЭМ в образце 2 также наблюдается равномерное и однородное распределение платины по поверхности носителя (рис. 4). Средний размер наночастиц платины составляет 0.9 нм (рис. 4в). Этот результат объясняет отсутствие пиков платины на дифракционной картине образца 2. Меньший размер частиц платины в образце 2 соответствует результатам работ [6, 7].

С помощью метода РФЭС изучено состояние платиновых частиц на поверхности катализатора. Для исследованных образцов вследствие перекрывания линий Al2*p* и Pt4*f* в спектрах РФЭС, а также низкого содержания платины на поверхности образцов анализ линии Pt4*f* не представляется возможным, поэтому был записан регион линии Pt4*d* и проведено разложение спектров $Pt4d_{5/2}$ на отдельные составляющие. Согласно данным РФЭС в обоих образцах платина находится в виде металла Pt^0 ($E_{св}$ = 314.2 ± 0.1 эВ для образца 1, $E_{св}$ = 314.5 эВ для образца 2). Однако из-за достаточно большого значения ширины на половине максимума (~4.5 эВ) линии Pt4*d*, полученного для реперных образцов, а также низкой концентрации других состояний платины (например, Pt^{2+}) на поверхности образцов (не более 15–20%), идентификация этих состояний платины не представляется возможной.

Из анализа спектров ЭСДО (рис. 5) видно, что для катализатора 2 до восстановления (кривая *2*) наблюдается сильное поглощение в УФ-области спектра выше 35000 $см^{-1}$, которое отсутствует на спектрах катализатора 1 (кривая *1*). Различие может быть связано с использованием другого предшественника комплекса платины. Из литературы [32] известно, что с увеличением размера металлических частиц полоса поглощения, обусловленная проявлением плазмонного резонанса, смещается в длинноволновую область. Поэтому вероятнее всего образец 1 содержит более крупные частицы. На спектрах отсутствует подъем фона поглощения, который возникает при наличии аморфной составляющей или формировании проводящей компоненты – фазы металла. То есть платина содержится в образцах в виде оксида. Полученные данные согласуются с результатами дифракционного анализа: в случае образца 1 на дифрактограмме появляется широкий максимум, характерный для оксида платины, в то время как для образца 2 в связи с меньшим размером частиц видны только максимумы носителя.

После восстановления в среде водорода спектры ЭСДО сильно меняются. В УФ-области спектра ЭСДО для образца 2 (кривая *3*) выделяется одна полоса поглощения с максимумом при 36700 $см^{-1}$, что явно указывает на формирование хорошо окристаллизованных металлических частиц Pt^0. При этом общее смещение всего поглощения в видимую область свидетельствует о формировании более крупных частиц Pt^0, но этих частиц или мало, или они имеют отличную от сферической форму.

Для обоих образцов характерен подъем фона поглощения, что говорит о наличии проводящей компоненты от металлических частиц. В видимой области спектров ЭСДО наблюдается следующая тенденция: чем больше фон поглощения, тем больше и само поглощение, начиная с 14000 $см^{-1}$, причем в катализаторе 1 их больше, чем в катализаторе 2. Этот результат также согласуется с данными дифракционного анализа и ПЭМВР.

Каталитические исследования

На рис. 6 приведено содержание H_2, CO, CH_4 в реакционной смеси, образующейся в реакции парциального окисления природного газа в присут-

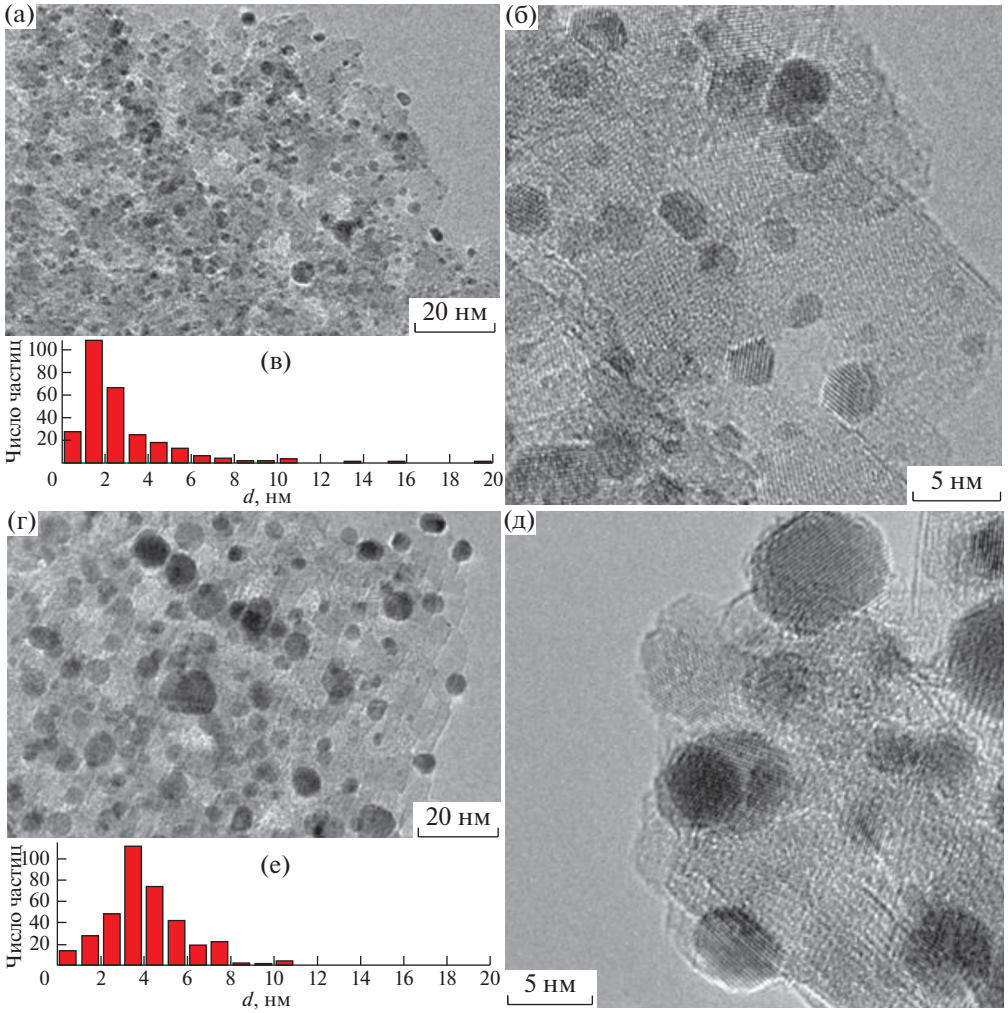

Рис. 3. ПЭМВР-снимки (а, б) и распределение частиц Pt по размерам (в) для катализатора 1; ПЭМВР-снимки (г, д) и распределение частиц Pt по размерам (е) для этого же катализатора после реакции.

ствии приготовленных образцов, в сравнении с результатами термодинамических расчетов состава смеси. Из рис. 6 следует, что наиболее активным катализатором, в присутствии которого распределение продуктов реакции парциального окисления во всем интервале изученных температур наиболее близко к термодинамическому, является образец, полученный с использованием нитрата платины в качестве предшественника, несмотря на то, что в нем формируются более крупные частицы платины. При температурах 700–800°C для обоих катализаторов наблюдается схожее с термодинамическим распределение продуктов реакции.

Известно, что каталитические свойства образцов зависят от размера частиц активного компонента [33]. Согласно данным [33] при окислении метана наиболее активным был катализатор, содержащий частицы активного компонента диаметром 1 нм. В нашем случае лучшие результаты обеспечивает катализатор, содержащий более крупные частицы. Это можно объяснить присутствием в образце с более дисперсными частицами, полученном из гексахлороплатината(IV), остаточных ионов хлора, оказывающих негативное влияние на исследуемую реакцию.

Испытания на исходном носителе, оксиде алюминия, показали, что он незначительно влияет на состав целевых продуктов, однако главный вклад в конверсию метана в синтез-газ вносит активный компонент, нанесенный на носитель. Стоит отметить, что основной реакцией, протекающей в присутствии исходного носителя, является глубокое окисление углеводородов, на что указывает состав продуктов реакции – концентрация углеводородов понижена по сравнению с сырьем, содержание CO_2 соответствует окислению при $\lambda = 0.33$, где λ – коэффициент избытка воздуха для окисления топлива.

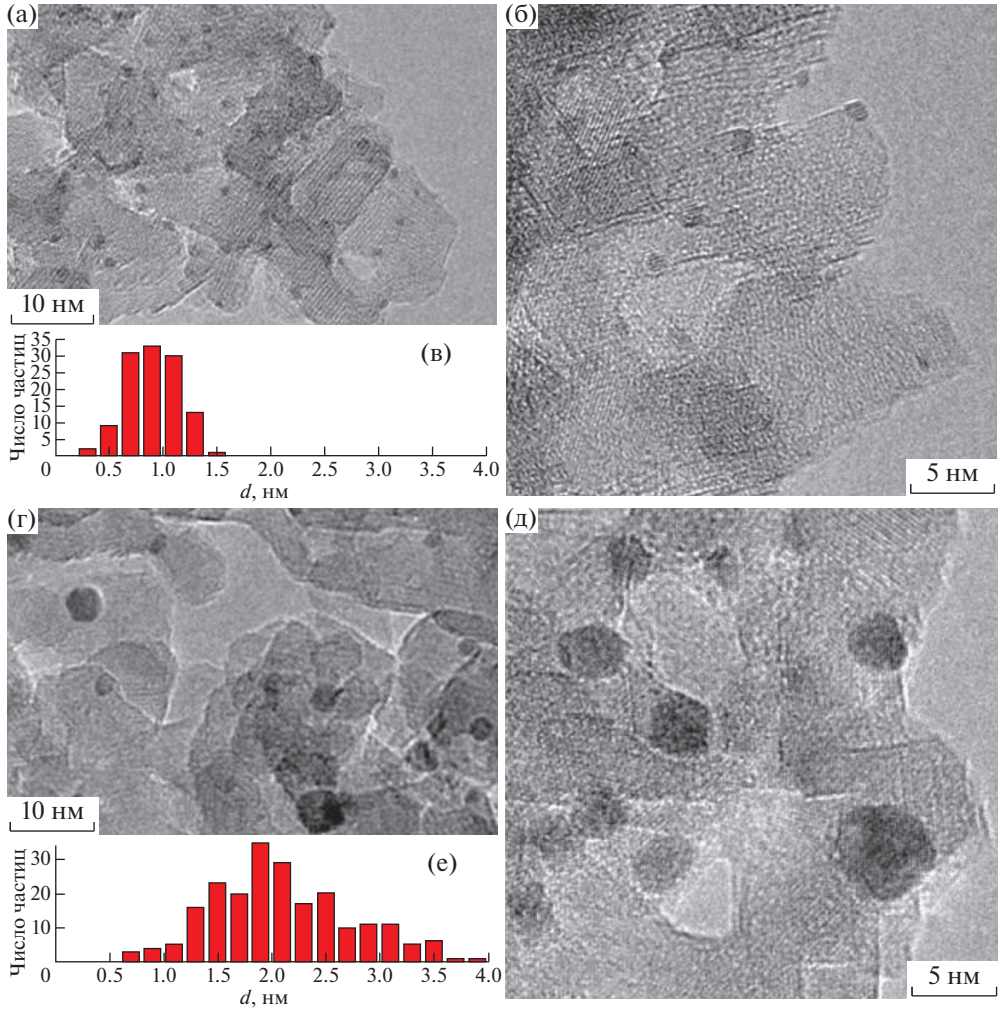

Рис. 4. ПЭМВР-снимки (а, б) и распределение частиц Pt по размерам (в) для катализатора 2; ПЭМВР-снимки (г, д) и распределение частиц Pt по размерам (е) для этого же катализатора после реакции.

Характеристики образцов после реакции

Из данных табл. 1 видно, что после реакции увеличивается размер частиц металлической платины, содержащейся в катализаторах. Что касается характеристик носителя, его размеры ОКР, определенные по полуширине пика 4.4.0. структуры η-Al_2O_3, не изменяются. Величина параметра элементарной ячейки образца 2 возрастает. Также после реакции уменьшается интенсивность пика 1.1.1. носителя (19° по 2θ), что может свидетельствовать о появлении разупорядоченности в этом направлении.

Согласно данным ПЭМВР воздействие реакционной среды приводит к укрупнению наночастиц платины, средний размер в катализаторе 1 после реакции составляет 4.1 нм (рис. 3е), в катализаторе 2 – 2.12 нм (рис. 4е). Платина равномерно распределена по поверхности носителя, как и в исходных образцах.

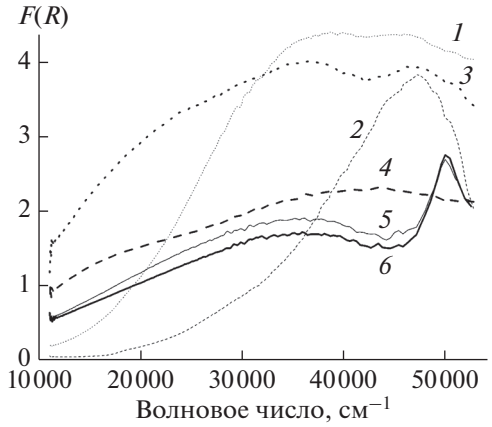

Рис. 5. Спектры ЭСДО катализатора 1, полученного из нитрата платины, до восстановления (*1*), после восстановления (*3*) и после реакции (*5*), и катализатора 2, приготовленного из платинохлористоводородной кислоты, до восстановления (*2*), после восстановления (*4*) и после реакции (*6*).

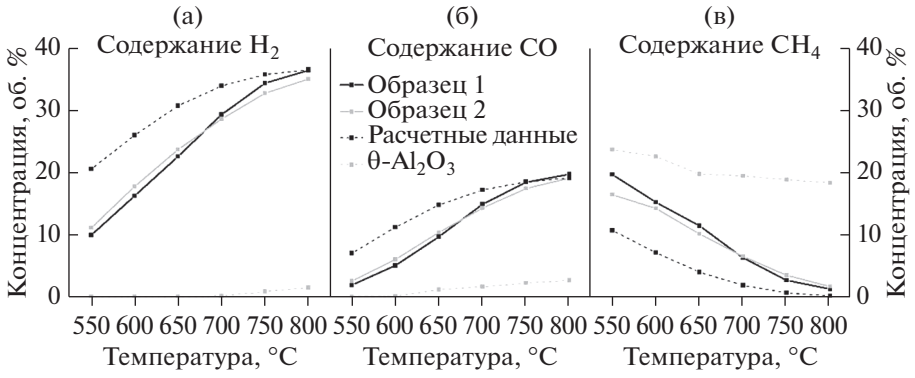

Рис. 6. Содержание H_2 (а), CO (б) и CH_4 (в) в реакционной смеси в зависимости от температуры в сравнении с результатами термодинамических расчетов.

В спектрах ЭСДО для обоих катализаторов после реакции сохраняется подъем фона поглощения, то есть после воздействия реакционной среды сохраняется металлическое состояние платины, а сами спектры подобны. Этот факт указывает на то, что после реакции в катализаторах остаются одинаковые типы активных центров, а в реакции расходуются разные типы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированы, исследованы различными физико-химическими методами и испытаны в реакции парциального окисления природного газа платиновые катализаторы, нанесенные на оксид алюминия байеритного ряда и полученные из разных предшественников активного компонента – нитрата платины(IV) и гексахлороплатината(IV) водорода. Носитель, использованный для приготовления катализаторов, представляет собой промежуточную форму между η- и θ-формами оксида алюминия. Платина содержится в катализаторах преимущественно в виде металла. В то же время возможно присутствие небольшого ее количества в окисленном состоянии. Хотя в образцах платина находится в высокодисперсном состоянии и равномерно распределена по поверхности носителя, наиболее однородное распределение по поверхности, высокая дисперсность и узкое распределение частиц по размерам получаются при использовании гексахлороплатината(IV) водорода. При проведении реакции самое близкое к термодинамическому распределение продуктов реакции наблюдается при температурах 700–800°C, причем, для образца, полученного из нитрата платины(IV) экспериментальные данные ближе всего к расчетным. После проведения реакции отмечается укрупнение частиц платины в обоих катализаторах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00595.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H.* // Top. Catal. 2003. V. 22. № 3–4. P. 345.
2. *Faravelli T., Goldaniga A., Ranzi E., Dietz A., Davis M., Schmidt L.D.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1998. V. 119. P. 575.
3. *Бухтияров В.И., Мороз Б.Л., Бекк И.Э., Просвирин И.П.* // Катализ в промышленности. 2008. Спец. вып. С. 44.
4. *O'Connell M., Kolb G., Zapf R., Men Y., Hessel V.* // Catal. Today. 2009. V. 144. P. 306.
5. *Белый А.С.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 4. P. 587.
6. *Мороз Э.М.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 356.
7. *Ушаков В.А., Мороз Э.М., Ждан П.А., Боронин А.И., Бурсиан Н.Р., Коган С.Б., Левицкий Э.А.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 3. С. 744.
8. *Hickman D.A., Schmidt L.D.* // J. Catal. 1992. V. 138. P. 267.
9. *Carlsson P.-A., Fridell E., Skoglundha M.* // Catal. Lett. 2007. V. 115. № 1–2. P. 1.
10. *O'Brien C.P., Jenness G.R., Dong H., Vlachos D.G., Lee I.C.* // J. Catal. 2016. V. 337. P. 122.
11. *Yazawa Y., Takagi N., Yoshida H., Komai S.-I., Satsuma A., Tanaka T., Yoshida S., Hattori T.* // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 233. P. 103.
12. *Yazawa Y., Yoshida H., Hattori T.* // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 237. P. 139.
13. *Liu Z.G., Berg D.R., Vasys V.N., Dettmann M.E., Zielinska B., Schauer J.J.* // Atmos. Environ. 2010. V. 44. P. 1108–1115.
14. *Стайлз Э.Б.* Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия, 1991. 230 с.
15. *Липпенс Б.К., Стеггерда Й.Й.* Активная окись алюминия / Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под ред. Линсена Б.Г. М.: Мир, 1973. С. 190.

16. *Tsybulya S.V., Kryukova G.N.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 024112-1–024112-13.
17. *Busca G.* // Catal. Today. 2014. V. 226. P. 2.
18. *Carrera A., Pelucchi M., Stagni A., Beretta A., Groppi G.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. I. 39. P. 24675.
19. *Bodke A.S., Bharadwaj S.S., Schmidt L.D.* // J. Catal. 1998. V. 179. P. 138.
20. *Park J.E., Kim B.B., Park E.D.* // Korean J. Chem. Eng. 2015. V. 32. № 11. P. 2212.
21. *Knozinger H., Ratnasamy P.* // Rev. Sci. Eng. 1978. V. 17. P. 31.
22. *Трегубенко В.Ю.* Дис. ... канд. хим. наук. Омск: Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 2011.
23. *Della Gatta G., Fubini B., Ghiotti G., Morterra C.* // J. Catal. 1976. V. 43. P. 90.
24. *Bolis V., Cerrato G., Magnacca G., Morterra C., Bolis V., Cerrato G., Magnacca G., Morterra C.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 312. P. 63.
25. *Saalfeld H.* // Neues Jarb. Mineral. Ahandl. 1960. V. 95. P. 1.
26. *Zhou R.-S., Snyder R.L.* // Acta Crystallogr. 1991. V. 47. P. 617.
27. *Patterson A.L.* // Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 978.
28. *Andersen A.G., Hayakawa T., Tsunoda T., Orita H., Shimizu M., Takehira K.* // Catal. Lett. 1993. V. 18. I. 1–2. P. 37.
29. *Rogozhnikov V.N., Snytnikov P.V., Salanov A.N., Kulikov A.V., Ruban N.V., Potemkin D.I., Sobyanin V.A., Kharton V.V.* // Mater. Lett. 2019. V. 236. P. 316.
30. *Frade J.R., Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Tsipis E.V., Shaula A.L., Naumovich E.N., Kovalevsky A.V., Marques F.M.B.* // Bol. Soc. Esp. Ceram. 2004. V. 43. I. 3. P. 640.
31. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. Москва: Наука, 1971. 400 с.
32. *Ершов Б.Г.* // Рос. Хим. Журн. 2001. Т. 45. № 3. С. 20.
33. *Гололобов А.М., Бекк И.Э., Брагина Г.О., Зайковский В.И., Аюпов А.Б., Телегина Н. С., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю.* // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 6. С. 864.

Influence of a Preparation Method on Physicochemical and Catalytic Properties of Supported on Bayerite Alumina Platinum Catalysts for the Partial Oxidation of Hydrocarbons

K. I. Shefer[1, 2, *], L. M. Kovtunova[1, 2], V. N. Rogozhnikov[1], O. A. Stonkus[1, 2], T. V. Larina[1], and I. A. Chetyrin[1]

[1]*Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Lavrentiev ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russian Federation*
[2]*Novosibirsk State University, Pirogov street, 2, Novosibirsk, 630090 Russian Federation*
**e-mail: shefer@catalysis.ru*

Platinum catalysts supported on bayerite type alumina were synthesized and studied. The alumina θ-Al_2O_3 prepared using the aluminate process from metallic aluminum was used as a support. Precursors containing Pt^{+4} ions, platinum(IV) nitrate and hydrogen hexachloroplatinate(IV) were used to prepare the active component. The catalysts were studied using physicochemical methods: X-ray diffraction, X-ray photoelectronic spectroscopy, transmission electron microscopies, and UV-Vis diffuse reflection spectroscopy. In both catalysts, platinum is in a finely dispersed state and is uniformly distributed over the surface of the support. For the sample synthesized from platinum(IV) nitrate, the particle size is 2.8 nm, for the sample synthesized from hydrogen hexachloroplatinate(IV) – 0.9 nm. The most uniform surface distribution, highest dispersion, and narrowest particle size distribution are obtained using hydrogen hexachloroplatinate(IV). The catalysts were tested in partially oxidized natural gas. The catalyst synthesized using platinum(IV) nitrate provides distribution of partial oxidation products closest to the thermodynamic equilibrium at temperatures of 700–800°C.

Keywords: supported catalysts, platinum, alumina, partial oxidation of hydrocarbons