

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 541.128

**А. А. СЛЕПТЕРЕВ
П. Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ**

Омский государственный
технический университет

Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН, г. Омск

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСИДАМИ РЗЭ

В статье представлены кинетические данные для реакции глубокого окисления метана на алюмо-палладиевых катализаторах, модифицированных оксидами редкоземельных элементов. Рассмотрены две серии катализаторов, отличающихся способами модифицирования носителя. Приведены практические рекомендации по использованию данных катализаторов.

Ключевые слова: палладий, катализатор, оксид алюминия, оксиды редкоземельных элементов.

Введение. Из литературных данных известно, что наиболее активными катализаторами дожигания метана являются катализаторы на основе палладия, нанесенного на оксид алюминия [1, 2]. Эти катализаторы термостабильны до $\sim 800^\circ\text{C}$. При длительных перегревах свыше 800°C их активность снижается.

Ранее был разработан носитель — γ -оксид алюминия, модифицированный суммой (10 % масс.) оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и алюмоплатиновый катализатор на его основе [3], более термостабильный и более активный в реакции глубокого окисления метана, чем обычный катализатор

на не модифицированном оксиде алюминия. Поскольку химические свойства платины и палладия близки, было предположено, что характеристики палладиевых катализаторов при нанесении на этот носитель также могут быть улучшены.

Взаимодействие оксидов редкоземельных элементов с поверхностными структурами оксида алюминия играет существенную роль в повышении термической стабильности γ — Al_2O_3 . При высокотемпературных обработках сохраняется довольно высокая $S_{\text{уд}}$ носителя, что позволяет получать высокодисперсные катализаторы. Внесенные в катализа-

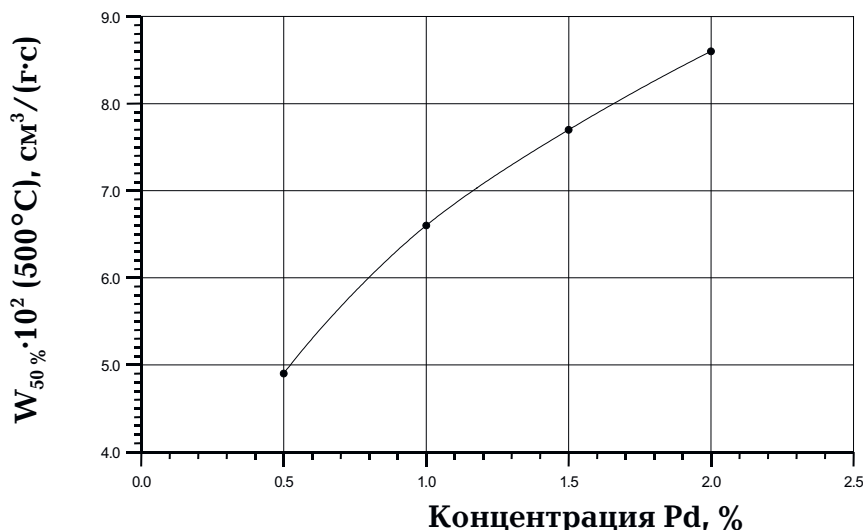


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации Pd для катализаторов (серия 1) Al_2O_3 -PЗЭ 1000°C 6ч/ Pd 500°C 6ч (зерно) в реакции окисления CH_4 (500°C)

Таблица 1

Кинетические характеристики прокаленного при разных температурах катализатора 2% Pd/ Al_2O_3 -PЗЭ 1000°C 6 ч

Образец	Зерно				$E_{\text{актив}}$, ккал/моль	Фракция			$E_{\text{актив}}$, ккал/моль
	$W_{50\%} \cdot 10^2, [\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})]$			$W_{50\%} \cdot 10^2, [\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})]$					
	450°C	480°C	500°C	450°C		480°C	500°C		
Pd 500°C 8ч/ Al_2O_3 -PЗЭ	6,3	7,4	8,6	7,0	56,1	69,7	88,1	9,8	
Pd 600°C 8ч/ Al_2O_3 -PЗЭ	8,4	9,7	10,8	5,6	62,0	81,5	99,7	10,4	
Pd 700°C 6ч/ Al_2O_3 -PЗЭ	5,6	7,0	7,7	8,0	33,3	44,6	52,4	10,4	
Pd 750°C 6ч/ Al_2O_3 -PЗЭ	7,3	8,9	10,4	8,0	44,5	57,4	69,8	10,2	
Pd 800°C 6ч/ Al_2O_3 -PЗЭ	3,7	5,0	5,6	7,9	23,5	32,8	40,4	12,6	

тор оксиды редкоземельных элементов взаимодействуют и с нанесенными платиноидами, что также при длительных перегревах препятствует спеканию активного компонента [4].

Целью представленной работы было получить информацию об активности палладиевых катализаторов на модифицированном оксидами PЗЭ γ -оксиде алюминия и определить кинетические параметры реакции глубокого окисления метана на этих катализаторах.

Экспериментальная часть. Катализаторы готовили пропиткой раствором нитрата палладия промышленного носителя ИК-12-41 производства Новокуйбышевского катализаторного завода, представляющего собой γ - Al_2O_3 , стабилизированный суммой оксидов PЗЭ, 10% масс. (состав суммы оксидов PЗЭ: CeO_2 — 50%, La_2O_3 — 25%, остальное — оксиды Nd, Pr, Sm, Tb) — **серия 1**, а также пропиткой γ - Al_2O_3 , модифицированного суммой оксидов PЗЭ состава: CeO_2 — 55%, остальное — оксиды Nd, Eu, Y, при общем количестве введенных оксидов PЗЭ 2, 4, 7% масс. — **серия 2**.

Необходимо подчеркнуть, что в носитель для катализаторов **серии 1** нитраты PЗЭ вносили в отмытую на фильтрах «лешку» гидроксида алюминия перед стадиями пептизации и формирования («объемное» модифицирование). После экструдирования, провяливания на воздухе и сушки при 120°C экс-

трудаты (черенки) прокаливали при 500°C . Перед нанесением палладия носитель дополнительно прокаливали на воздухе при различных температурах, вплоть до 1000°C .

Для катализаторов **серии 2** немодифицированный γ - Al_2O_3 того же производства, прокаленный при 500°C , пропитывали суммой нитратов PЗЭ для получения модифицированного носителя с указанными выше содержаниями суммы оксидов PЗЭ («поверхностное» модифицирование). Образцы сушили сначала при комнатной температуре 18 часов, при 120°C 8 часов и прокаливали при 500°C 4 часа. Для исследования влияния температуры на характеристики катализаторов часть из них дополнительно прокаливали при 600 и 750°C 4 часа.

Испытания катализаторов в реакции глубокого окисления метана проводили с использованием безградиентной, проточно-циркуляционной установки с хроматографическим анализом. Начальная концентрация метана была 0,5 об.%, текущая концентрация, при которой сопоставляли активности катализаторов, 0,25 об.%. Объемный расход газовой смеси составлял до 50 л/ч. Кинетические параметры измеряли в интервале температур 300– 500°C .

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены результаты по окислению метана для катализаторов **серии 1** с различным содержанием палладия, приготовленных на целых зернах носителя (черен-

Таблица 2

Кинетические характеристики катализаторов 2 % Pd /Al₂O₃-PЗЭ (серия 1), прокаленных при различных температурах, фракция 0,4–0,8 мм

Образец	W _{50%} ·10 ² , [см ³ /(г·с)]			E _{актив} ¹ , ккал/моль
	300°C	320°C	330°C	
Pd /Al ₂ O ₃ – PЗЭ 500°C 8 ч	0,40	0,9	1,5	26,7
Pd /Al ₂ O ₃ – PЗЭ 600°C 8 ч	0,5	1,0	1,7	29,3
Pd /Al ₂ O ₃ – PЗЭ 750°C 6 ч	0,4	0,8	1,3	28,0
Pd /Al ₂ O ₃ – PЗЭ 800°C 6 ч	0,2	0,4	0,7	26,0

Таблица 3

Активности катализаторов 2 % Pd /Al₂O₃-Σ PЗЭ с различным содержанием суммы оксидов редкоземельных элементов в реакции окисления метана

Содержание Σ PЗЭ / Обработка	W _{50%} ·10 ² , [см ³ /(г·с)]				E _{актив} , ккал/моль
	330°C	350°C	400°C	450°C	
0 % / 600°C 4 ч	0,9	2,0	5,7	12,2	E ^{350/330} = 34,0 E ^{400/350} = 17,5 E ^{450/400} = 14,0
2 % / 600°C 4 ч	1,2	2,4	8,1	14,7	E ^{350/330} = 26,4 E ^{400/350} = 20,5 E ^{450/400} = 10,7
4 % / 600°C 4 ч	0,5	1,1	4,7	11,9	E ^{350/330} = 30,8 E ^{400/350} = 24,7 E ^{450/400} = 15,3
7 % / 600°C 4 ч	0,3	0,5	2,1	6,0	E ^{350/330} = 22,4 E ^{400/350} = 23,2 E ^{450/400} = 18,9
0 % / 750°C 4 ч	0,9	1,7	5,2	10,1	E ^{350/330} = 25,6 E ^{400/350} = 19,0 E ^{450/400} = 12,0
2 % / 750°C 4 ч	1,0	2,0	7,5	13,6	E ^{350/330} = 27,6 E ^{400/350} = 22,0 E ^{450/400} = 10,9
4 % / 750°C 4 ч	0,6	1,0	3,5	8,6	E ^{350/330} = 22,8 E ^{400/350} = 21,5 E ^{450/400} = 16,0
7 % / 750°C 4 ч	0,7	1,2	3,6	8,3	E ^{350/330} = 24,0 E ^{400/350} = 18,0 E ^{450/400} = 15,3

ки ~3×~5 мм), прокаленного перед пропиткой при 1000°C. Сами катализаторы были прокалены при 500°C. Видно, что активность катализаторов возрастает, но не пропорционально концентрации нанесенного палладия. Это может быть связано с: а) уменьшением дисперсности палладия с ростом его концентрации на носителе и б) с углублением внутридиффузионного торможения по мере роста концентрации палладия в катализаторе. С практической точки зрения, важно иметь в виду, что увеличение концентрации палладия в катализаторе в 4 раза увеличивает его активность менее чем в 2 раза, т.е., возможно, использование менее концентрированного образца более выгодно.

При использовании фракции катализатора 0,4–0,8 мм (табл. 1) скорости реакции резко (на порядок) возрастают. Это свидетельствует о том, что реакция на целых зернах идет в области глубокой внутренней диффузии. Более того, для используемой фракции, согласно расчету, степень использования по-

верхности зерен близка к 40–50 % (критерий Тиле 2,6–2,8), что также свидетельствует о внутридиффузионном торможении.

Для того, чтобы определить активности катализаторов в кинетической области, скорость реакции измеряли при более низких температурах, начиная с 300°C, с использованием фракции 0,4–0,8 мм. Результаты представлены в табл. 2.

Согласно приведенным данным (табл. 2), активности и энергии активации для образцов, прокаленных при различных температурах вплоть до 750°C, близки по величине, что говорит о сохранении дисперсности нанесенного палладия и одинаковой природе активных центров. Резкое увеличение энергии активации (в ~2,5–3 раза) по сравнению с температурным интервалом 450–500°C связано с переходом реакции в кинетическую область при снижении температуры испытаний. Только после прокаливания катализатора при 800°C его активность уменьшается в ~2 раза при сохранении той же энергии

активации, что, вероятно, связано с разложением смешанных поверхностных соединений оксида палладия и оксидов РЗЭ и уменьшением стабилизирующего действия оксидов РЗЭ на дисперсность нанесенного палладия.

В соответствии с данными рентгенофазового анализа, фазовый состав катализаторов при прокаливании в интервале 500–800°C меняется мало. Сам носитель, прокаленный предварительно при 1000°C, представляет собой смесь фаз: ~50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + ~50 % $(\theta + \delta) - \text{Al}_2\text{O}_3$. Ни Pd, ни PdO на дифрактограммах четко не фиксируются, несмотря на довольно высокое содержание палладия в исследованном образце (2 % масс.). Это объясняется, главным образом, маскирующим действием пиков $(\theta + \delta) - \text{Al}_2\text{O}_3$, проявляющихся в тех же диапазонах углов, что и палладий.

Следует отметить стабилизирующее действие суммы оксидов редкоземельных элементов. Даже после 8 часов прокаливания на воздухе при 1000°C в носителе типа ИК-12-41 остается до ~50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что, соответственно, определяет относительно небольшое снижение $S_{\text{уа}}$ — до 140 м²/г; у исходного носителя, прокаленного при 500°C, $S_{\text{уа}} = 180$ м²/г. Без этих добавок после такой обработки при 1000°C мы бы имели в носителе только $(\theta + \delta) - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $S_{\text{уа}}$ порядка ~50 м²/г.

С практической точки зрения неизменность активности на 1 г зерен катализатора вплоть до 750°C важна, т.к. позволяет использовать катализатор в условиях перегревов.

В табл. 3 представлены данные по активности алюмо-палладиевых катализаторов (фракция 0,4–0,8 мм) **серии 2** с «поверхностным» нанесением суммы оксидов РЗЭ на носитель.

Как следует из сопоставления данных табл. 1 и 3, активности катализаторов **серии 1**, в которых оксиды РЗЭ равномерно распределены по объему вещества носителя, значительно превышают активности катализаторов **серии 2**, (см. данные для фракции при температурах 400 и 450°C). Следует заметить, что, несмотря на различное содержание суммы оксидов РЗЭ и несколько отличающийся состав суммы РЗЭ в носителях **серии 1** и **серии 2**, такое сопоставление возможно, поскольку, как можно полагать, при внесении суммы РЗЭ на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ даже при существенно меньшем общем содержании суммы оксидов РЗЭ (например, 2 % масс.) поверхностная концентрация РЗЭ в **серии 2** сопоставима или больше, чем их поверхностная концентрация в образцах **серии 1**. Для образцов **серии 2** наиболее активными являются катализаторы с содержанием 2 % суммы оксидов редкоземельных элементов. При этом энергии активации в кинетической области близки по значению к энергиям активации катализаторов из **серии 1**. По-видимому, способ модифицирования нанесением оксидов РЗЭ на готовый носитель (**серия 2**) приводит к выносу при сушке части нитратов РЗЭ из пор оксида алюминия, их концентрированию в приповерхностном слое гранул и получению при разложении нитратов крупных частиц оксидов, сегрегированных в значительной степени от затем нанесенных частиц палладия. Вероятно, поэтому для образцов **серии 2** модифицирующий эффект выражен слабо: активности и энергии активации катализаторов на немодифицированном и модифицированном носителях соизмеримы.

В последней графе табл. 3 показано, как с увеличением температуры реакции уменьшается энергия активации при переходе от кинетической области в диффузионную.

Выводы

1. Определены кинетические параметры реакции глубокого окисления метана в кинетической и внутридиффузионной областях для палладиевых катализаторов на «объемно» модифицированном носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 % масс. сумм оксидов РЗЭ), **серия 1**, и на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с таким же содержанием оксидов РЗЭ, нанесенных на поверхность носителя (**серия 2**).

2. Показано, что катализаторы **серии 1** существенно превосходят катализаторы **серии 2** на «поверхностно» модифицированном оксиде алюминия и предложено объяснение этому факту.

3. Рекомендовано использовать для приготовления активных и термостабильных палладиевых катализаторов «объемно» модифицированный оксидом РЗЭ носитель типа ИК-12-41.

Библиографический список

1. Дроздов, В. А. Влияние модифицирующих добавок на термостабилизацию алюмоплатиновых катализаторов глубокого окисления: дис. ... канд. хим. наук / Дроздов В. А. — Новосибирск, 1987. — 204 с.
2. Comparative study of the activity of Al-Pt catalysts in deep oxidation of hydrocarbons / V. A. Drozdov, P. G. Tsyul'nikov, V. V. Popovskii, et. al. // React. Kinet. Catal. Lett. V. 27. — 1985. — № 2. — P. 425–427.
3. Пат. 2026738 Российская Федерация, МПК6 В01J023/10, В01J023/42, В01J037/03. Способ приготовления алюмоплатинового катализатора для обезвреживания выбросных газов от органических веществ, монооксида углерода и оксидов азота / Дроздов В. А., Цырульников П. Г., Кудря Е. Н., Бубнов А. В., Качуровский Ю. А., Аликина Г. М., Вязков В. А., Милюткин В. С.; заявитель и патентообладатель Омский филиал Института катализа СО РАН. — № 4850404/04; заявл. 21.05.90; опубл. 20.01.95.
4. Дроздов, В. А. Влияние высокотемпературных окислительных обработок на состояние и каталитическую активность алюмоплатиновых катализаторов в реакциях глубокого окисления алканов / В. А. Дроздов, Д. И. Кочубей, П. Г. Цырульников, В. В. Поповский // Кинетика и катализ. — 1989. — Т. 30, вып. 4. — С. 879–884.

СЛЕПТЕРЕВ Артем Анатольевич, старший преподаватель кафедры «Химическая технология переработки углеводородов» Омского государственного технического университета, младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

ЦЫРУЛЬНИКОВ Павел Григорьевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

Адрес для переписки: artem_s@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 09.10.2012 г.

© А. А. Слептерев, П. Г. Цырульников

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКОЙ

Исследовано взаимодействие растворов соляной кислоты, моделирующих пропиточные растворы типа H_2PtCl_6 (H_2PdCl_4), с носителем катализаторов $\gamma-Al_2O_3$. С использованием методов рентгенофазового анализа (РФА) и ЯМР-спектроскопии показано, что оксид алюминия частично растворяется и из фильтра при прокаливании образуется аморфный оксид алюминия, содержащий дефекты структуры, в частности, стабилизированный хлорид-ионами пентакоординированный Al^{+3} . Обосновано предположение о том, что в порах $\gamma-Al_2O_3$ при взаимодействии с кислотными пропиточными растворами предшественников катализаторов образуется слой дефектного аморфного оксида алюминия, на адсорбционных центрах которого, представляющих, кроме тетра и окта координированных ионов Al^{+3} , также пентакоординированные ионы алюминия, стабилизированные хлорид-ионами, адсорбируются предшественники активного компонента гексахлорплатинат (или тетра-хлорпалладат) — ионы.

Ключевые слова: Pt(Pd)/ $\gamma-Al_2O_3$ катализаторы, кислотная обработка, дефектная структура.

Введение. Большинство промышленных катализаторов являются нанесенными системами. Активный компонент этих катализаторов представляет собой металлы и оксиды металлов. В качестве носителей в большинстве случаев используют оксиды алюминия, прежде всего $\gamma-Al_2O_3$ с высокой поверхностью. Весьма распространенными являются катализаторы, содержащие нанесенные благородные металлы, например, Pt, Pd, Ru и др. Традиционный способ приготовления таких катализаторов включает стадии пропитки и адсорбции предшественников активного компонента с последующей сушкой, прокаливанием и восстановлением. Как правило, пропиточные растворы, используемые для приготовления нанесенных платиноидов, имеют низкий pH. В то же время $\gamma-Al_2O_3$ является основным оксидом, способным достаточно сильно реагировать с кислотными пропиточными растворами, вплоть до растворения части Al_2O_3 в порах с образованием гидроксолей алюминия. При последующей термообработке эти соли разлагаются до оксида алюминия, т.е. происходит его переосаждение. Таким образом, поверхность $\gamma-Al_2O_3$ модифицируется переосажденным оксидом алюминия. Такое модифицирование может изменить характеристики приготовленных катализаторов. Так, в работе [1] было исследовано взаимодействие солянокислых растворов H_2PdCl_4 с

поверхностью $\gamma-Al_2O_3$. Авторы на уровне предположения считают, что при этом происходит частичное растворение Al_2O_3 в порах с образованием основных солей (гидроксохлоркомплексов) с последующим переосаждением аморфного Al_2O_3 в порах после прокаливания при $\sim 500^\circ C$. Предполагается, что аморфный оксид алюминия сильно взаимодействует с нанесенными частицами палладия и препятствует их спеканию. Для Pt-содержащих катализаторов, авторы работы [2] полагают, что перешедшие в кислотный раствор ионы алюминия реадсорбируются на поверхности носителя вместе с гексахлорплатинат-анионом ($PtCl_6^{2-}$), и заключают, что процесс взаимодействия носителя с кислотными растворами предшественников и последующим растворением Al_2O_3 может являться основной стадией адсорбции платины. Однако авторы [3] утверждают, что процесс растворения Al_2O_3 с образованием комплексов и последующей совместной адсорбцией, маловероятен, поскольку этот процесс по скорости протекания уступает адсорбции металлокомплекса на поверхности носителя. Но следует заметить, что это утверждение не подкреплено данными по измерению скорости адсорбции гексахлорплатинат-ионов, особенно в присутствии конкурентов адсорбции, и скорости взаимодействия, фактически скорости реакции нейтрализации, OH^- -групп оксида $\gamma-Al_2O_3$ с H^+

Образцы оксида алюминия после обработки HCl конц.

Номер образца	Условия обработки	Температура и время прокаливания	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г
1	Исходный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	580°C 6 ч	196
2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, после обработки HCl конц., 1 сут., 25°C	500°C 4 ч	194
3	Al_2O_3 (сухой остаток после упаривания фильтрата, см. п.2)	500°C 4 ч	58

кислоты, хотя известно, что реакция нейтрализации протекает с очень большой скоростью, на чем основан процесс аналитического титрования.

В работе [4] полагают, что большую роль в стабилизации Pt на поверхности оксида алюминия играют поверхностные дефекты. В поверхностных дефектах стабилизируются зарядовые формы $\text{Pt}^{\delta+}$, играющие основную роль в селективных реакциях ароматизации и изомеризации. Поскольку для стабилизации зарядового состояния платины ($\text{Pt}^{\delta+}$) важно наличие связанного с атомом платины хлорид-иона (или другого электроотрицательного иона), то эти ионы входят в структуру дефекта.

Целью нашей работы было исследовать дефектную структуру фазы, образующейся на поверхности γ -оксида алюминия при его обработке растворами HCl, как концентрированной (для усиления взаимодействия), так и двумольной, что моделирует одну из стадий обработки носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ перед нанесением H_2PtCl_6 [4, с. 914]. Для этого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обрабатывали раствором соляной кислоты с последующим отделением фильтрата, выделением из него упариванием основных солей и гидроксида алюминия, сушкой и прокаливанием осадка на воздухе при различных температурах. Полученные образцы исследовали физико-химическими методами.

Экспериментальная часть. В качестве предшественника $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ использовали псевдобемит непрерывного холодного осаждения производства ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань). Носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получен прокаливанием псевдобемита при 580°C (№ 1 в табл. 1).

Кислотная обработка.

1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обрабатывали HCl конц. (35 %) в течение суток при 25°C. Затем носитель отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до pH ~7. Промытый носитель разделили на две пробы и прокаляли затем при двух температурах: 500°C и 600°C, соответственно, в течение 4 часов. Фильтрат выпаривали на водяной бане до сухого остатка. Сухой остаток также был прокален при температурах 500°C и 600°C в течение 4 часов (табл. 1).

2. Исходный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обрабатывали 2М HCl в течение 40 мин при 25°C. Затем носитель, так же как и в п. 1, был отфильтрован и промыт. Фильтрат выпаривали на водяной бане до сухого остатка, который прокаляли в течение 4 часов при 500°C.

Образцы исследованы комплексом физических методов: РФА, ЯМР, $S_{\text{БЭТ}}$.

Исследование методом рентгеноструктурного анализа выполнено на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker), Германия, в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ излучении.

Расшифровку полученных дифрактограмм проводили в программном комплексе EVA (Bruker) с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2 версия 2006 года. Уточнение параметров кристаллической решетки проведены в

программе ПОЛИКРИСТАЛЛ [5], расчет размеров кристаллитов выполнен по уравнению Селякова – Шеррера.

Дефектную структуру синтезированных образцов исследовали с помощью твердотельного ЯМР. Спектры ЯМР²⁷Al (MAS) и MQMAS записаны на ЯМР-спектрометре Avance-400 фирмы Bruker, оборудованном датчиком SB-4, рассчитанным на получение спектров твердых образцов при их вращении в специальных ротаторах из диоксида циркония (\varnothing 4мм) под магическим углом с частотой до 15 кГц.

Для получения одноимпульсных спектров ЯМР²⁷Al использовали мощные короткие радиочастотные импульсы, с частотой 104 МГц и длительностью 2,5 мс. Задержка между импульсами составляла 0,3 с.

Трехквантовые двумерные спектры MQMAS были записаны с использованием обычной трехимпульсной последовательности, состоящей из двух коротких мощных импульсов 7 и 2 мс и третьего селективного 90° импульса длительностью 50 мс.

Измерение удельной поверхности образцов проводили на приборе «Sorpty-1750» («Carlo Erba») методом БЭТ по одноточечной адсорбции азота при давлении $P = 135$ торр и температуре $T = 77$ К с относительной погрешностью $\Delta = \pm 4$ %.

Результаты и обсуждение. Рентгенофазовый анализ. Как следует из дифрактограмм, приведенных на рис. 1, для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после его обработки концентрированной соляной кислотой и последующего прокаливания, кристаллическая структура соответствует типичной для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Заметим, что и удельная поверхность оксида ($S_{\text{БЭТ}}$) практически не меняется.

Дифракционная картина для образца оксида алюминия, (рис. 1, дифрактограмма 3), полученного из фильтрата после обработки исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ концентрированной HCl и прокаленного при 500°C, свидетельствует о том, что образовался аморфный оксид алюминия. Дифракционная картина для такого же образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после прокаливания при 600°C аналогична, поэтому на рисунке не приведена. Образец, прокаленный при 500°C (табл. 1, образец 3), имеет гораздо меньшую удельную поверхность, чем у исходной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для сопоставления с тем, что происходит при пропитке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ кислотными растворами H_2PtCl_6 или H_2PdCl_4 , исходную $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обрабатывали раствором 2М HCl, моделирующим одну из стадий обработки носителя перед нанесением H_2PtCl_6 (или H_2PdCl_4), а также кислотность пропиточных растворов, с последующим прокаливанием. После такой обработки количество оксида алюминия, перешедшего в раствор, существенно меньше (на ~ порядок), чем в случае с концентрированной соляной кислотой. Удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ отмытого от кислоты и образовавшихся основных солей и прокаленного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не изменилась, так же как и после обработки HCl конц.

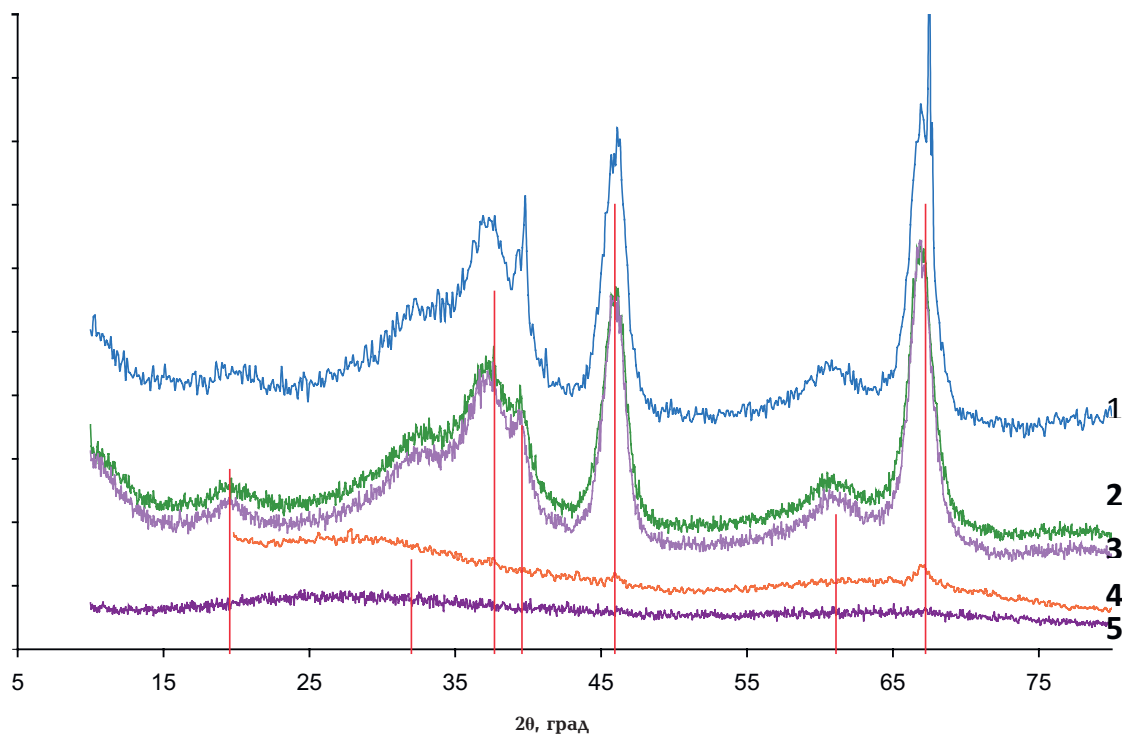


Рис. 1. Дифрактограммы образцов:
 1. Исходный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
 2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработка HCl конц., 1 сут., 25°C, 500°C 4 ч;
 3. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработка 2M HCl 40мин 25°C, 500°C 4 ч;
 4. Al_2O_3 (прокаленный осадок из фильтрата после обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в HCl конц., 1 сут., 25°C), 500°C 4 ч;
 5. Al_2O_3 (сухой остаток прокаленный осадок из фильтрата после обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 2M HCl 40 мин 25°C, 500°C 4 ч

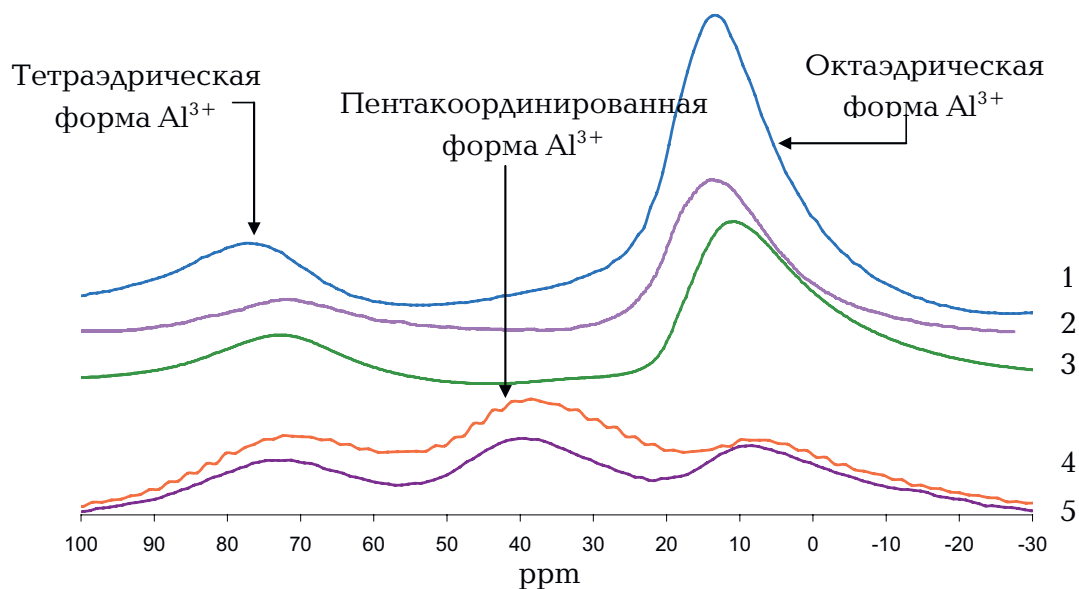


Рис. 2. ЯМР-спектры образцов:
 1. Исходный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
 2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработка HCl конц., 1 сут., 25°C, 500°C 4 ч;
 3. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработка 2M HCl 40мин 25°C, 500°C 4 ч;
 4. Al_2O_3 (прокаленный осадок из фильтрата после обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в HCl конц., 1 сут., 25°C), 500°C 4 ч;
 5. Al_2O_3 (прокаленный осадок из фильтрата после обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 2M HCl 40 мин 25°C, 500°C 4 ч

Дифрактограмма также соответствует типичной для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Оксид алюминия, приготовленный из фильтрата после обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2М НСl, как и в случае с оксидом алюминия из фильтрата после обработки концентрированной соляной кислотой и прокаленный при 500°C, оказался рентгеноаморфным.

Таким образом, предположение [1, с. 102] об аморфизации оксида алюминия при его пересаживании из растворов в порах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного при пропитке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ кислотными растворами H_2PtCl_6 с последующим прокаливанием, подтверждается. Можно предположить, что это же будет характерно и для приготовления алюмо-платиновых катализаторов при пропитке оксида алюминия растворами H_2PtCl_6 . Действительно, при пропитке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором H_2PtCl_6 авторы [2, с. 43–44] показывают, что при этом идёт растворение оксида алюминия с пересаживанием гидроксолей алюминия (совместно с анионами PtCl_6^{2-}). Разложение при прокаливании этих гидроксолей приводит к получению рентгеноаморфного оксида алюминия, модифицированного хлорид-ионами.

ЯМР анализ образцов. Рассмотрим ЯМР спектры образцов. ЯМР спектры образцов исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанных НСl конц. или 2М НСl, отмытых и прокаленных имеют два ярко выраженных по интенсивности пика, соответствующих двум формам Al^{3+} : тетраэдрической и октаэдрической. Но из рис. 2 видно, что исходный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, как и образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанные НСl конц. или 2М НСl, отмытые и прокаленные, не содержит пентакоординированного иона алюминия, для которого предполагается [6] важная роль в стабилизации зарядовой платины (Pt^{5+}), являющейся каталитическим активным центром реакции риформинга бензинов.

В то же время при сушке и прокаливании осадка, полученного из солянокислого экстракта, образуется аморфный оксид алюминия, содержащий пентакоординированные ионы алюминия (дефекты структуры), сохраняющиеся в значительном количестве и после прокалывания образца при 580°C 4 часа. Поскольку такие образцы содержат большое количество хлорид-ионов, можно предполагать, что эти дефекты им стабилизированы. Это характерно как для прокаленного осадка из фильтрата после обработки исходной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ концентрированной соляной кислотой, так и после обработки в 2М НСl.

Таким образом, в приготовлении платиновых катализаторов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, роль стадии предварительной обработки исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2М соляной кислотой состоит в образовании на поверхности исходного носителя аморфизованного слоя, содержащего, наряду с другими дефектами, пентакоординированные ионы алюминия, стабилизированные хлорид-ионами. Дефекты этого типа могут играть роль обменных центров адсорбции и стабилизации гексахлорплатината, при восстановлении которого платина сохраняется в зарядовом, координационно-ненасыщенном состоянии, что позволяет ей быть каталитическим активным центром в реакции дегидроциклизации.

Библиографический список

1. Ананьин, В. Н. Взаимодействие пропиточных растворов хлорида палладия с поверхностью Al_2O_3 и дисперсность нанесённого металла / В. Н. Ананьин, А. И. Трохимец // Научные основы приготовления катализаторов : тез. докл. Всесоюз. совещ. — Новосибирск, 1983. — С. 102.
2. Adsorption of hexachloroplatinic acid on γ -alumina / Sergio Carra', Icilio Adami // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. V. 16. — 1977. — № 1. — P. 41–44.
3. Бельская, О. Б. Исследование молекулярного механизма формирования нанесенных платиновых катализаторов семейства $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ / О. Б. Бельская, В. К. Дуплякин // Российский химический журнал. — 2007. — Т. LI, № 4. — С. 29–37.
4. Трегубенко, В. Ю. Исследование закономерностей синтеза носителей катализатора риформинга / В. Ю. Трегубенко, И. Е. Удрас, А. С. Белый // Кинетика и катализ. — 2009. — Т. 50, № 6. — С. 914–915.
5. Система программ ПОЛИКРИСТАЛЛ для IBM/PC / С. В. Цыбуля, С. В. Черепанова, С. В. Соловьёва // Журнал структурной химии. — 1996. — Т. 37, № 7. — С. 379–385.
6. Современные представления о состоянии платины в нанесенных катализаторах для производства моторных топлив / А. С. Белый [и др.] // Российский химический журнал. — 2007. — Т. LI, № 4. — С. 38–47.

СЛЕПТЕРЕВ Артем Анатольевич, старший преподаватель кафедры «Химическая технология переработки углеводородов» Омского государственного технического университета (ОмГТУ), младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

ИОСТ Кристина Николаевна, инженер лаборатории каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

ТЕМЕРЕВ Виктор Леонидович, младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

ТАЛЗИ Валентин Павлович, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории аналитических и физико-химических методов исследований Института проблем переработки углеводородов СО РАН, доцент кафедры «Химическая технология переработки углеводородов» ОмГТУ.

ЛЕОНТЬЕВА Наталья Николаевна, инженер лаборатории аналитических и физико-химических методов исследований Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

ЦЫРУЛЬНИКОВ Павел Григорьевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

Адрес для переписки: artem_s@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 09.10.2012 г.

© А. А. Слептерев, К. Н. Иост, В. Л. Темерев, В. П. Талзи, Н. Н. Леонтьева, П. Г. Цырульников