

УДК 546.9+544.47

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЛАТИНА-НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Д.С. Хабарова, магистрант 2 курса, Е.Н. Тупикова, к.х.н., доцент
Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П. Королева
Г. Самара

Известно, что катализаторы, содержащие благородные металлы, благодаря высокой каталитической активности широко применяются в нефтеперерабатывающей и химической промышленности, а также для решения задач защиты окружающей среды. С целью экономии дорогостоящих металлов и повышения эффективности их использования каталитически активные фазы наносят на различные подложки.

В настоящее время множество работ направленно на получение и исследование многокомпонентных каталитических систем, включающих благородный и цветной металл. Такие каталитические системы исследуются в качестве катодов топливных элементов [1-6], в процессах очистки водорода от примеси угарного газа [8], синтеза Фишера-Тропша [9], разложения пероксида водорода [10], окисления спиртов и СО [11].

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 которого протекают твердофазные превращения на поверхности носителя. В ряде работ отмечается перспективность использования в качестве соединений-предшественников двойных комплексных солей (ДКС) благородных и цветных металлов [7-11]. Процесс получения катализаторов данным методом является длительным, многостадийным и требует применения материалов с большой сорбционной емкостью. К недостаткам можно также отнести образование побочных токсичных газообразных продуктов, что требует проведения дополнительных природоохранных мероприятий.

Наиболее близким к твердофазному термолизу по последовательности отдельных стадий и продуктам разложения является автоклавный термолиз комплексов, процесс протекает в водных растворах при температуре до 200°C в автоклавах. 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 до дисперсных металлических фаз [12, 13], 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 как носитель 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 [14] 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 частиц, возможно образование довольно крупных агломератов платиновых металлов. Сочетание в исходном соединении платинового и цветного металла 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 промоторы. Требуется поиск и исследование подходящих для этих целей комплексных соединений.

Целью данной работы было получить нанесенные платина-никелевые катализаторы путем гидротермального разложения комплекса тетрахлороплатинат (II) гексаамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ и исследование каталитических свойств полученных систем в реакциях полного окисления углеводородов.

В качестве соединения-предшественника использовали, синтезированный нами реакцией ионного обмена из растворов простых комплексов, двойной комплекс тетрахлороплатинат (II) хлоропентаамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$. ИК-спектр синтезированного комплекса регистрировали на ИК-Фурье спектрометре NICOLET iS50. ИК-спектр $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$: 3339, 3259 ($\nu(\text{NH}_3)$); 1605 ($\delta_a(\text{NH}_3)$); 1192 ($\delta_s(\text{NH}_3)$); 637 ($\rho_r(\text{NH}_3)$)

Автоклавный эксперимент проводили следующим образом: во фторопластовый вкладыш наливали насыщенный раствор двойного комплекса с добавлением КОН для достижения pH раствора 8-10. Проводили деаэрацию раствора путём вакуумирования в течение 60 минут и последующего насыщения азотом. Автоклав герметизировали, затем нагревали с перемешиванием до 190°C и выдерживали при данной температуре 150 минут.

Продукт термолиза двойного комплекса, представляющий собой тонкодисперсный порошок черного цвета, исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Анализ электронных изображений полученного порошка показывает, что он представляет собой частицы неправильной формы размером в несколько десятков мкм (рис. 1а). При увеличении в 3000 раз (рис. 1б) видно, что частицы имеют сложную структуру, состоящую из пористой матрицы с включенными

температур 200-400 °С. Содержание пропана в исходной смеси составляло 0,04 % об., соотношение пропана и кислорода соответствовало стехиометрическому, скорость подачи реакционной смеси 5000 ч⁻¹. По результатам анализа реакционной смеси до и после реактора газохроматографическим методом на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» рассчитывали степень превращения пропана.

Результаты каталитических испытаний биметаллического платина-никелевого катализатора и полученного аналогичным образом монометаллического платинового сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты каталитических испытаний в реакции полного окисления пропана

Катализатор	Соединение предшественник	Носитель (материал/форма)	Степень превращения пропана, % при температуре, °С				
			200	250	300	350	400
Pt-Ni	[Ni(NH ₃) ₆][PtCl ₄]	нс/стружка	4,81	39,95	77,86	83,82	84,90
		нс/MP	1,96	3,92	15,85	49,98	81,64
		нх/MP	12,81	66,88	95,31	93,62	--
Pt	[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂	нс/стружка	2,15	34,82	90,17	94,78	96,60
		нс/MP	2,14	5,70	29,60	87,64	98,60
		нх/MP	29,87	91,52	90,86	91,06	91,91

Было установлено, что платина-никелевый катализатор проявляет активность сопоставимую с монометаллическим платиновым катализатором. Исходя из полученных результатов следующим шагом в исследовании свойств Pt-Ni системы является изучение на ней кинетики модельной реакции полного окисления н-гексана и расчет основных кинетических параметров с целью выявления механизма промотирующего действия никеля.

Список литературы:

1. Тусеева Е.К. Углеродные нанотрубки как носитель для Pt- и Pt-Ru катализаторов в реакциях, протекающих в топливных элементах [Текст] / Е.К. Тусеева, Н.А. Майорова, В.Е. Сосенкин [и др.] // Электрохимия. – 2008. – Т.44, №8. – С. 955-964.
2. Богдановская В.А. Электровосстановление кислорода на катализаторах PtM (M= Co, Ni, Cr) [Текст] / В.А. Богдановская, М.Р. Тарасевич, Л.Н. Кузнецова [и др.] // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, №8. – С. 985-994.
4. Богдановская В.А. Электрохимические процессы на многокомпонентных катодных катализаторах PtM и PtM₁M₂ (M=Co, Ni, Cr) влияние состава поверхности на стабильность катализатора и его активность в восстановление O₂ [Текст] / В.А. Богдановская, М.Р. Тарасевич // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, №4. – С. 404-410.

5. *Тарасевич М.Р.* Электродокатализаторы прямого окисления этанола в топливном элементе с протонпроводящим электролитом [Текст] / М.Р. Тарасевич, А.В. Кузов, А.Л. Ключев [и др.] // Ж. Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – Т. 46, №2. – С. 113-117.
6. *Гутерман В.Е.* Боргидридный синтез Pt_x-Ni/C-электродокатализаторов и исследование их активности в реакции электровосстановления кислорода [Текст] / В.Е. Гутерман, Л.Е. Пустовая, А.В. Гутерман [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, №9. – С. 1147-1152.
7. *Гринберг В.А.* Наноструктурные катодные катализаторы для кислородно-водородных топливных элементов [Текст] / В.А. Гринберг, Т.Л. Кулова, Н.А. Майорова [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, №9. – С. 77-86.
8. Пат. 2294240 Российская Федерация МПКВ01J23/56. Способы приготовления нанесенных полиметаллических катализаторов (варианты) [Текст] / Собянин В.А., Снытников П.В., Коренев С.В. [и др.]; заявитель и патентообладатель ин-т катализа им. Г.К. Борескова Сибир. отд-ние РАН, ин-т неорган. химии им. А.В. Николаева Сибир. отд-ние РАН. – № 2005105230/04; заявл. 10.08.06; опубл. 27.02.07, Бюл. №6.
9. *Олексенко, Л.П.* Каталитическая активность биметаллического Co, Pd-систем в окислении монооксида углерода [Текст] / Л.П. Олексенко, Л.В. Луценко // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, №2. – С. 200-204.
10. *Домонов, Д.П.* Продукты термолитического разложения комплексных соединений – катализаторы разложения пероксида водорода [Текст] / Д.П. Домонов, С.И. Печенюк, А.Н. Гостева // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, №6. – С. 926-931.
11. *Печенюк, С.И.* Кислотно-основные и каталитические свойства продуктов окислительного термолитического разложения двойных комплексных соединений [Текст] / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич [и др.] // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, №1. – С. 22-27.
12. *Hai-Long Jiang.* Bimetallic Au–Ni Nanoparticles Embedded in SiO₂ Nanospheres: Synergetic Catalysis in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane [Текст] / Hai-Long Jiang, Tetsuo Umegaki, Tomoki Akita [et al.] // Chemical European Journal – 2010. – V. 16. – P. 3132-3137.
13. *Borisov, R.V.* Formation nanocrystalline phases of palladium and platinum on a carbon support in autoclave conditions [Текст] / R.V. Borisov, O.V. Belousov // Journal of Siberian Federal University. – 2014. – V. 3. – P. 331-339.
14. *Борисов, Р.В.* Получение наноразмерных частиц палладия на углеродных носителях в автоклавных условиях [Текст] / Р.В. Борисов, О.В. Белоусов // Вест. Кемер. гос. ун-та. – 2014. – №3. – С. 174-177.
15. *Тупикова, Е.Н.* Платиновые металлы на металлических носителях – каталитические системы окислительных и гидрогенизационных процессов [Текст]: дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук (02.00.04) / Тупикова Елена Николаевна – Самара, 2003. – 175 с.