

УДК 544.46

**СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pt—Sn
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ
ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА****Л.Б. Охлопкова¹, Е.В. Матус¹, И.З. Исмагилов¹, М.А. Керженцев¹, И.П. Просвирин¹,
З.Р. Исмагилов²**¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: mila65@catalysis.ru²Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово

Статья поступила 30 июня 2012 г.

С доработки — 4 апреля 2013 г.

Разработан новый метод получения наноразмерных каталитических покрытий Pt—Sn/TiO₂ на внутренней поверхности капиллярного микрореактора при адсорбции полиядерных карбонильных комплексов Pt—Sn на мезопористом TiO₂. Золь оксида титана, приготовленный в присутствии темплата — поверхностно-активного вещества Pluronic F127, наносили динамическим способом. Pt—Sn биметаллические катализаторы со средним размером частиц 1,5—2 нм синтезировали адсорбцией биметаллического комплекса [Pt₃(CO)₃(SnCl₃)₂(SnCl₂·H₂O)]_n²ⁿ⁻ с последующей термической обработкой. Физико-химические свойства образцов (толщина, структура и морфология, химический состав материала, электронное состояние, удельная поверхность, объем пор и распределение пор по размерам) были охарактеризованы комплексом методов (ПЭМ ВР, СЭМ, РФА, РФС, РФЭС, низкотемпературная адсорбция азота). Определены условия для формирования равномерного, неотслаивающегося покрытия Pt—Sn/TiO₂ на внутренней поверхности кварцевого капилляра. Установлено, что при увеличении кратности нанесения золя и диаметра капилляра толщина покрытия увеличивается. Покрытие капилляра диаметром 0,55 мм после 14 кратного нанесения характеризуется толщиной 2 мкм, средним размером пор 5,4 нм. Исследовано влияние природы растворителя на адсорбцию Pt—Sn карбонильных комплексов носителем TiO₂. Количество адсорбированного комплекса возрастает в ряду этанол < ацетон ~ тетрагидрофуран. Регулирование физико-химических свойств активного компонента (поверхностной концентрации, дисперсности и состава) возможно при варьировании метода нанесения, концентрации предшественника в исходном растворе, условий температурной обработки. Активность катализаторов в гидрировании цитраля составляла 0,06—0,54 мин⁻¹. Селективность по ненасыщенным спиртам достигала 90 % при конверсии 95 %.

Ключевые слова: капиллярные микрореакторы, наноструктурированные катализаторы, мезопористый оксид титана, золь-гель синтез, биметаллические кластеры металлов, гидрирование цитраля.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области получения доступных по стоимости капиллярных микрореакторов являются быстроразвивающимся направлением в науке. По сравнению с традиционными реакторами загрузочного типа капиллярные микрореакторы обладают существенными достоинствами, такими как незначительный перепад давления, возможность масштабирования, высокие скорости тепло- и массопереноса, высокая селективность и экологическая безопасность, по-

скольку в процессе используются малые количества реагентов и растворителя [1—3]. Протекание побочных реакций в данных реакторах контролируется временем контакта и процессами теплопереноса, за счет чего можно увеличить селективность по заданному продукту для последовательных реакций. Это особенно важно для улучшения экологичности процессов тонкой органической химии, когда при использовании традиционных реакторов количество отходов, состоящих из побочных продуктов, может достигать 1 кг на 1 г целевого продукта.

Мезопористые тонкие покрытия, нанесенные на стенки микроканалов, значительно увеличивают их геометрическую поверхность, доступную для нанесения катализаторов. Такие покрытия могут быть получены с использованием золь-гель технологии в сочетании с методом самосборки (EISA) [4]. Данный метод позволяет целенаправленно регулировать свойства получаемого материала (структуру поверхности, химический состав и пористость) путем варьирования условий его приготовления. Золь-гель-процесс включает стадии формирования суспензии коллоида (золя) и гелеобразования золя в сплошную жидкую фазу. В результате этого процесса, протекающего при комнатной температуре, формируется гомогенная оксидная структура с необходимыми свойствами: твердостью, химической и термической стабильностью, полярностью, пористостью [5, 6]. В дальнейшем растворитель и сурфактант удаляются посредством сушки и прокаливания, и тем самым достигается прочное взаимодействие между неорганической решеткой покрытия и стенками канала. В настоящей работе исследованы факторы, влияющие на адгезионную прочность и толщину покрытия на внутренней поверхности капиллярного микрореактора.

Полиметаллический наноструктурированный катализатор благодаря его способности активировать необходимую функциональную группу обеспечивает эффективность, селективность и высокую скорость реакции. Однако, несмотря на множество различных методик, регулирование размера и состава гетерогенных катализаторов традиционными методами (пропитка и осаждение) остается нерешенной задачей. Полиядерные кластеры являются альтернативными предшественниками, в которых как состав, так и размер частиц являются хорошо контролируемые [7, 8]. Таким образом, при тщательном подборе условий синтеза можно приготовить биметаллические наночастицы с заданными составом и структурой. В работе синтезирована серия наноразмерных биметаллических Pt—Sn/TiO₂ катализаторов и каталитических покрытий при использовании карбонильного кластера Pt—Sn в качестве предшественника активного компонента. Физико-химические свойства образцов (толщина, структура и морфология, химический состав материала, электронное состояние, удельная поверхность, объем пор и распределение пор по размерам) были охарактеризованы комплексом методов — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФС), низкотемпературная адсорбция азота. Исследовано влияние природы растворителя на адсорбцию Pt—Sn карбонильных комплексов на TiO₂. Вычислены константа адсорбции и максимальная поверхностная концентрация комплекса для различных растворителей. Выявлены факторы, определяющие дисперсность и состав активного компонента. Установлена корреляция между физико-химическими свойствами Pt—Sn/TiO₂ катализаторов и их активностью в реакции селективного гидрирования цитраля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез Pt—Sn/TiO₂ катализаторов. Биметаллические карбонильные комплексы Pt—Sn были синтезированы по методике, описанной в работе [9]. Для приготовления носителя ПАВ Pluronic F127 растворяли при перемешивании в обезвоженном этиловом спирте (99,9 %) для контроля концентрации воды, затем добавили расчетное количество H₂O и HNO₃. При сильном перемешивании добавляли по каплям расчетное количество тетраизопропоксида титана Ti(OiPr)₄. Мольное отношение реагентов в золе составляло Ti(OiPr)₄:ПАВ:EtOH:H₂O:HNO₃ = 1:0,003—0,009:25—40:0,7—15:0,13—1,8. Далее исходный золь перемешивали при комнатной температуре в течение 3—24 ч и затем использовали для синтеза носителя в виде порошка и/или формирования TiO₂ покрытия на внутренней поверхности капилляра. При получении по-

рошкового носителя гель выдерживали при 76 % относительной влажности в эксикаторе над насыщенным раствором NaCl в течение 1—3 суток, сушили при 373 К в течение 2 ч и прокаливали в многостадийном режиме: нагревали со скоростью 1 К/мин до 373 К, выдерживали в течение 30 мин, затем нагревали до 473 К с выдерживанием в течение 30 мин, до 573 К с выдерживанием в течение 30 мин и до 673 К с выдерживанием в течение 120 мин. Перед нанесением покрытия на стенки кварцевый капилляр предварительно промывали 1 М NaOH при 313 К в течение 30 мин для лучшей адгезии покрытия. Синтез TiO₂ покрытия капилляра осуществляли путем нанесения TiO₂ золя на внутреннюю поверхность капилляра в динамическом режиме в токе аргона со скоростью движения золя в капилляре 3,6 м/час при 293 К [10]. На стадии старения геля в течение 24 ч поддерживали влажность 76 %. Для удаления темплата капилляр прокаливали в муфельной печи в течение 2 ч в режиме ступенчатого подъема температуры до 693 К; при многократном нанесении золя проводили промежуточное прокаливание в многостадийном режиме с подъемом температуры до 693 К.

Образцы Pt—Sn/TiO₂ синтезировали адсорбцией в течение 24 ч в токе CO раствора комплекса $[Pt_3(CO)_3(SnCl_3)_2(SnCl_2 \cdot H_2O)]_n^{2n-}$ с последующей сушкой в токе CO в течение 12 ч и температурной обработкой в инертной или восстановительной среде. Для сравнения были приготовлены образцы совместной пропиткой неорганических предшественников H₂PtCl₆·6H₂O и SnCl₂·2H₂O. Образцы обозначены согласно методике синтеза: А и I соответствуют адсорбционным и пропиточным образцам соответственно. Второй символ обозначает растворитель: А — ацетон, Е — этанол, Т — тетрагидрофуран. Символ V обозначает температурную обработку в вакууме при 463 К при давлении 13 мбар в течение 2 ч, OR — прокаливание на воздухе при 673 К в течение 2 ч и в токе 30 % H₂/Ag при 673 К в течение 2 ч. Число соответствует концентрации Pt в исходном растворе (мг/мл). Синтез Pt—Sn/TiO₂ покрытия осуществляли адсорбцией в течение 3 ч Pt—Sn карбонильных комплексов из растворов на TiO₂ покрытие в динамическом режиме. После подачи раствора Pt—Sn карбонильных комплексов со скоростью 0,5 мл/час в течение 3 ч капилляр промывают растворителем, сушат в токе CO и прокаливают в вакууме при 463 К, давлении 13 мбар в течение 2 ч со скоростью нагрева 1 К/мин.

Физико-химические методы исследования Pt—Sn/TiO₂ катализаторов. Химический анализ исследуемых растворов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Химический состав образцов катализаторов определяли рентгеноспектральным флуоресцентным методом (РФС) на анализаторе VRA-30 с Cr-анодом рентгеновской трубки. Текстуальные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на приборе ASAP 2400 Micromeritics.

Снимки образцов, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), были сделаны на микроскопе JSM-6460 LV (Jeol, Япония) с разрешением 3 нм. Микрографические снимки образцов, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), — на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Средний размер частиц был вычислен по формуле $d_{cp} = \sum n_i d_i / \sum n_i$, при этом общее количество измеренных частиц составляло как минимум 200. Изображение высокого разрешения периодических структур анализировали методом Фурье. Образцы для ПЭМ препарировали на перфорированные углеродные подложки, закрепленные на медных сетках. Качественный и количественный химический анализ (ЭДС) выполняли при использовании энергодисперсионного спектрометра с детектором Si(Li) и разрешением 130 эВ.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были измерены на спектрометре MultiLab 2000 (Thermo Electron Corp, Англия, MgK_α-излучение, $h\nu = 1253,6$ эВ, 200 Вт). Перед проведением каждого цикла экспериментов шкала энергий связи (E_{cb}) спектрометра была откалибрована по положению пиков Au4f_{7/2} ($E_{cb} = 84,0$ эВ) и Cu2p_{3/2} ($E_{cb} = 932,7$ эВ). Значения энергии связи измеренных пиков были скорректированы по положению пика C1s ($E_{cb} = 284,8$ эВ) от внутреннего стандарта, соответствующего поверхностным углеводородным соединениям (связи C—C и C—H). Отношения поверхностных атомных концентраций были вычислены из интегральных интенсивностей фотоэлектронных пиков с учетом относительных факторов чувствительности

[11]. В дополнение к обзорному спектру были записаны спектральные зоны Pt4f, Sn3d, Ti2p, Cl2p, O1s, N1s и C1s. Анализ спектральных зон позволил определить значения энергии связи элементов, соотношения атомных концентраций элементов на поверхности образца, идентифицировать химическое состояние элементов. Для детального анализа спектров применяли разложение на отдельные спектральные компоненты.

Исследование активности Pt—Sn/TiO₂ катализаторов в реакции гидрирования цитраля. Таблетки катализатора с размером частиц 100—200 мкм фиксировались в держателе, который помещали в автоклав объемом 270 мл. Перед проведением реакции катализаторы восстанавливали при 523 К, давлении H₂ 12 бар в течение 12 ч. Реакцию гидрирования 130 мл 0,01 М раствора цитраля в 2-пропанол проводили при температуре 343 К, давлении H₂ 12 бар, скорости перемешивания 1500 об/мин. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии (Varian CP-3800 GC) на капиллярной колонке CP-Sil 5. Основными продуктами реакции были гераниол, нерол, цитронеллаль, цитронеллол и 3,7-диметил-1-октанол. Баланс по углероду во всех экспериментах составлял 99 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нанесение мезопористого TiO₂ покрытия динамическим способом. На стадии формирования золя варьировались условия синтеза, для того чтобы получить необходимую степень разветвления олигомеров за счет оптимизации скоростей гидролиза и поликонденсации. Было исследовано влияние молярных отношений Ti:F127, Ti:H₂O, Ti:HNO₃, порядка введения компонентов реакционной смеси, продолжительности старения золя и старения геля на текстурные характеристики носителя. После прокаливания при 673 К в течение 2 ч средний размер пор изменялся от 3,9 до 5,1 нм, а общий объем пор составлял 0,06—0,16 см³/г. Площадь поверхности увеличивается от 82±8 до 152±15 м²/г с ростом молярного соотношения Ti:F127 от 0,003 до 0,009. Эти параметры соответствуют литературным данным [12, 13]. По данным РФА TiO₂ имеет структуру анатаза. На основании полученных данных определен оптимальный состав золь-гель композиции по концентрациям темплата, кислоты и воды — 1Ti(O-iPr)₄:0,009F127:40этанол:1,3H₂O:0,13HNO₃, необходимый для высокой удельной поверхности и пористости носителя (данные будут опубликованы позже). Мезопористые покрытия на кварцевой подложке при данном составе золя имеют стабильную гексагональную структуру, параметр ячейки составляет 7 нм, пористость 25 % [14].

Для синтеза мезопористого каталитического покрытия на внутренней поверхности капилляра разработана методика синтеза покрытия TiO₂/SiO₂ на внутренней поверхности кварцевого капилляра. Исследовано влияние условий нанесения и прокаливания TiO₂ золя на толщину и равномерность TiO₂ покрытия. Для формирования равномерного, неотслаиваемого покрытия TiO₂/SiO₂ на внутренней поверхности стеклянного капилляра путем многократного нанесения TiO₂ золя требуется промежуточное прокаливание в токе воздуха в многостадийном режиме — ступенчатого подъема температуры до 693 К со скоростью нагрева 1 К/мин, промежуточной выдержкой каждые 100 К в течение 30 мин, 120 мин при 693 К (рис. 1). При температуре прокаливании 373 К покрытие отслаивается, что связано с неполным удалением темплата и рыхлой структурой неорганического остова.

Толщина однократного покрытия контролируется скоростью удаления раствора золя из капилляра [15]. При скорости удаления золя 3,6 м/ч толщина покрытия после однократного

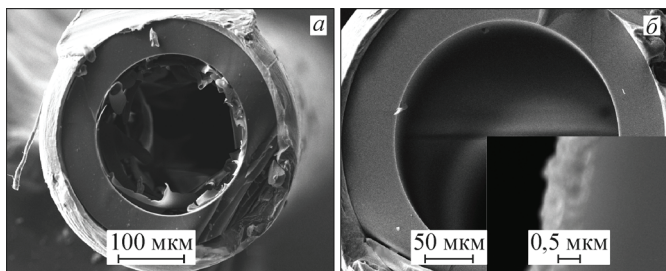


Рис. 1. Снимок СЭМ поперечного среза капилляра диаметром 320 мкм длиной 1 м с TiO₂ покрытием, промежуточное прокаливание при 373 К в течение 1 ч, 6 нанесений (а), промежуточное прокаливание при 693 К в течение 1 ч, 9 нанесений (б)

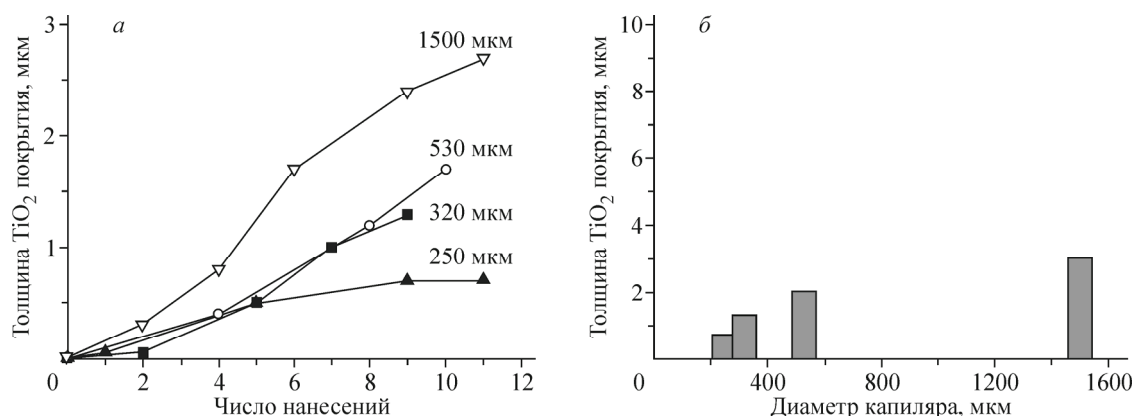


Рис. 2. Зависимость толщины TiO₂ покрытия от количества циклов нанесения (а); диаметра капилляра после 14 циклов нанесения (б)

нанесения и прокаливания при 693 К составила около 200 нм. Установлено, что при увеличении кратности нанесения и диаметра капилляра толщина покрытия увеличивается (рис. 2). Взаимосвязь толщины пленки неподвижной фазы капиллярной колонки при нанесении динамическим способом была изучена Кайзером [16] и позже Новотным с сотр. [17]. Было установлено, что толщина пленки жидкой неподвижной фазы d_f зависит от концентрации жидкой фазы в растворе c , радиуса капилляра r_0 , скорости движения жидкости в капилляре u_1 , вязкости η и поверхностного натяжения раствора σ_{1g} :

$$d_f = (0,01c \cdot 0,5r_0) \cdot (u_1\eta/\sigma_{1g})^{0,5}.$$

Из уравнения следует, что толщина пленки в узких капиллярах оказывается меньше, чем в более широких. Таким образом, толщина пленки TiO₂ после однократного нанесения золь меньше в узких капиллярах. Эта зависимость сохраняется после многократных циклов нанесения золь, его сушки и прокаливания. Толщина TiO₂ покрытия после 14 циклов нанесения уменьшается с уменьшением диаметра капилляра (см. рис. 2, б).

При многократном нанесении с промежуточным прокаливанием при 693 К в течение 2 ч плотность покрытия, рассчитанная из толщины покрытия и его веса, увеличивается (табл. 1). Многократная термическая обработка приводит к формированию более плотной структуры покрытия. Типичная изотерма адсорбции TiO₂ покрытия представлена на рис. 3. Изотерма IV типа с петлей H1 при относительном давлении $p/p_0 > 0,8$ подтверждает наличие структурной мезопористости [18]. Средний размер пор составлял 5,4 нм, удельная поверхность 130,4 м²/г, пористость 36 %, толщина покрытия 2 мкм.

Синтез Pt—Sn/TiO₂ покрытий на внутренней поверхности кварцевого капилляра. Биметаллические Pt—Sn катализаторы, нанесенные на мезопористый TiO₂, готовили при варьировании природы растворителя, концентрации биметаллических кластеров в исходном растворе, времени адсорбции и условий активации. Для сравнения методом пропитки были синтезированы образцы из неорганических предшественников (табл. 2). Содержание металла в образце увеличивается при росте концентрации полиядерного предшест-

Т а б л и ц а 1

Влияние количества нанесений на кажущуюся плотность TiO₂ покрытия на внутренней поверхности капиллярного микрореактора

Число нанесений	Толщина покрытия, мкм	Вес ^а , мг	Кажущаяся плотность ^б , г/см ³
2	0,3	0,06	0,53
4	0,8	0,17	0,58
6	1,7	0,41	0,63
9	2,4	0,66	0,69
11	2,6	0,70	0,71

^а Вес определен для кварцевого капилляра с диаметром 1500 мкм, длиной 0,08 м.

^б Кажущаяся плотность — вес на единицу объема.

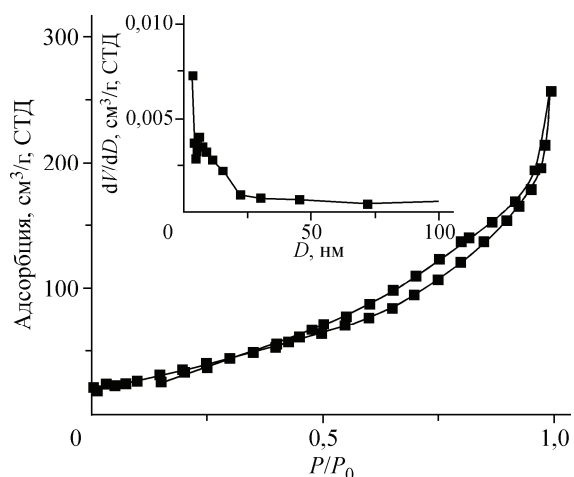


Рис. 3. Изотерма адсорбции N_2 и распределение пор по размерам покрытия TiO_2 после 14-кратного нанесения золя TiO_2 .

Условия синтеза

1 $Ti(O-iPr)_4$: 0,009 F127: 40 этанол: 1,3 H_2O : 0,13 HNO_3 ,
старение золя 24 ч, геля 24 ч, диаметр капилляра
0,53 мм

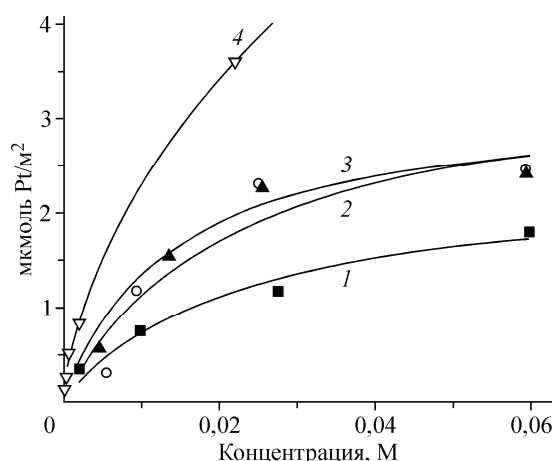


Рис. 4. Изотермы адсорбции карбонильных комплексов при 295 К: Pt—Sn в растворе спирта (1), Pt—Sn в растворе тетрагидрофурана (2), Pt—Sn в растворе ацетона (3), Pt в растворе ацетона (4)

венника в адсорбционном растворе, в пропиточных образцах. Средний размер частиц увеличивается от 1,5 до 3,2 нм при увеличении содержания металла от 0,6 до 3,6 вес.% Pt. Пропитка носителя неорганическими предшественниками и прокалывание на воздухе при 673 К в течение 2 ч и в токе 30 % H_2/Ag при 673 К в течение 2 ч приводят к формированию грубодисперсных кристаллитов и более широкому распределению частиц по размерам.

Изотермы адсорбции приведены на рис. 4. Изотермы адсорбции Pt—Sn и Pt карбонильных комплексов были получены при комнатной температуре. Носитель контактировал с раствором

Т а б л и ц а 2

Условия синтеза и свойства образцов Pt—Sn/ TiO_2

Образец	С _{нач.} , мг/мл		Время адс., ч.	Pt, вес. %	Sn, вес. %	Pt/Sn	$D_{cp}(d_{max})$, нм
	Pt	Sn					
Полиядерный биметаллический предшественник Pt—Sn—CO, TiO_2 в виде порошка							
AE-OR-2	2	1,2	24	0,61	0,25	1,5	1,5 (5,1)
AE-OR-10	10	6	24	3,55	2,8	0,8	3,2 (11,3)
AE-V-2	2	1,2	24	0,61	0,25	1,5	1,5 (2,9)
IE-OR-2	2	1,2	72	3,46	1,33	1,6	—
Неорганические предшественники, TiO_2 в виде порошка							
IE-OR-33	33	20	0,25	2,16	0,96	1,4	1,8 (20,8)
Полиядерный биметаллический предшественник Pt—Sn—CO, TiO_2 в виде покрытия							
AE-V-2-п ^а	2,0	1,8	3	1,6	0,4	2,4	2,8 (4,53)
AE-V-10-п ^а	7,3	7	3	2,3	0,6	2,3	3,0 (5,6)
AA-V-2-п ^а	2,8	1,9	3	1,6	1,0	0,9	2,6 (6,09)
AA-V-5-п ^б	4,7	2,0	3	5,4	2,08	1,6	3,0 (8,58)

^а Диаметр капилляра 0,7 мм.

^б Диаметр капилляра 0,55 мм.

Т а б л и ц а 3

Константа адсорбции ($k_{\text{exp}}(\lambda\Gamma/RT)$) и максимальная поверхностная концентрация (Γ_m) для различных растворителей

Предшественник	Растворитель	$k_{\text{exp}}(\lambda\Gamma/RT)$, моль ⁻¹ ·л	Γ_m , мкмолл ⁻²
Pt—Sn—CO	Этанол	6,9	1,94
Pt—Sn—CO	Тetraгидрофуран	11,5	2,49
Pt—Sn—CO	Ацетон	8,03	2,54
Pt—CO	Ацетон	16,5	4,2

комплекса в течение 24 ч в токе аргона (эксперименты по кинетике адсорбции показали, что этого времени достаточно для достижения равновесия). Изотермы адсорбции описываются уравнением Лэнгмюра:

$$C_{\text{eq}}/\Gamma(1 - C_{\text{eq}}) = 1/\Gamma_m \cdot k_{\text{exp}}(\lambda\Gamma/RT) + C_{\text{eq}} \cdot (k_{\text{exp}}(\lambda\Gamma/RT) - 1)/\Gamma_m k_{\text{exp}}(\lambda\Gamma/RT),$$

где Γ , Γ_m , k и C_{eq} — поверхностная концентрация, максимальная концентрация адсорбированных комплексов, константа адсорбции и поверхностная концентрация комплексов в суспензии соответственно; λ равно E/Γ_m , где E — энергия взаимодействия между адсорбированными комплексами. Результаты вычислений максимально адсорбированного количества (Γ_m), константы адсорбции ($k_{\text{exp}}(\lambda\Gamma/RT)$) приведены в табл. 3.

Использование этанола в качестве растворителя уменьшает содержание активного компонента, что может быть обусловлено лучшей сольватацией Pt—Sn карбонильного комплекса и/или сильной адсорбцией этанола на поверхности носителя. Для сравнения приведены данные для Pt карбонильного комплекса ($\text{H}_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n$, где $n = 5, 6$). Вхождение хлорида олова, являющегося лигандом π -акцепторного типа [19], снижает электронную плотность на атомах платины, что в свою очередь может ослабить их взаимодействие с льюисовскими кислотными центрами TiO_2 .

Длительная адсорбция Pt—Sn полиядерного предшественника приводит к отслаиванию покрытия. На электронно-микроскопических снимках образцов, приготовленных при более длительной адсорбции, наблюдаются конгломераты с размером до десятка микрон. Согласно данным энергодисперсионного анализа их состав соответствует нанесенному покрытию Pt—Sn/ TiO_2 . Средний размер частиц согласно данным ПЭМ составлял 2,8 нм (рис. 5) и увеличивался до 3 нм при увеличении концентрации предшественника (см. табл. 2). Наблюдаемые межплоскостные расстояния 2,13, 2,24 и 2,32 Å не соответствуют расстояниям в кубической решетке Pt (2,265 Å) (JCPDS 4-802). Эти данные свидетельствуют о внедрении Sn в кристаллическую

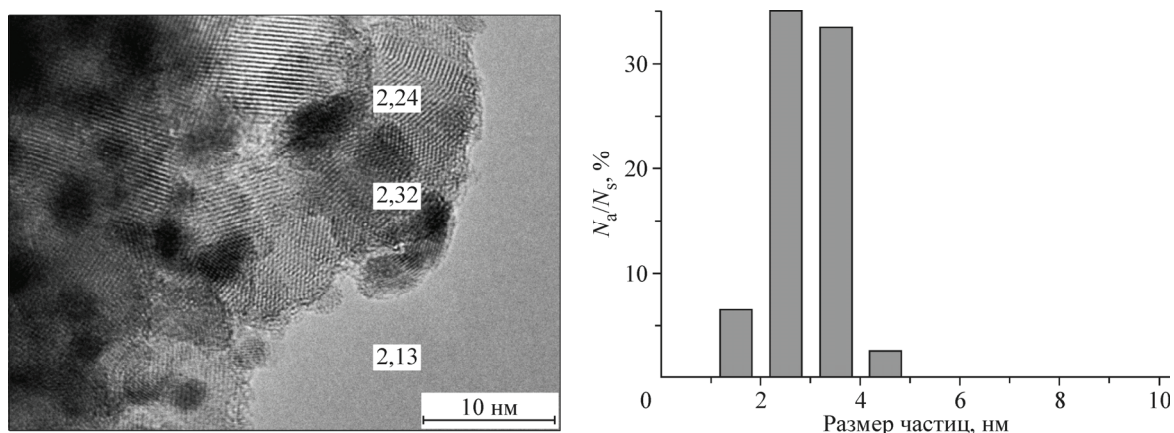


Рис. 5. Распределение частиц по размерам и электронномикрографические снимки покрытия AE-V-2-п

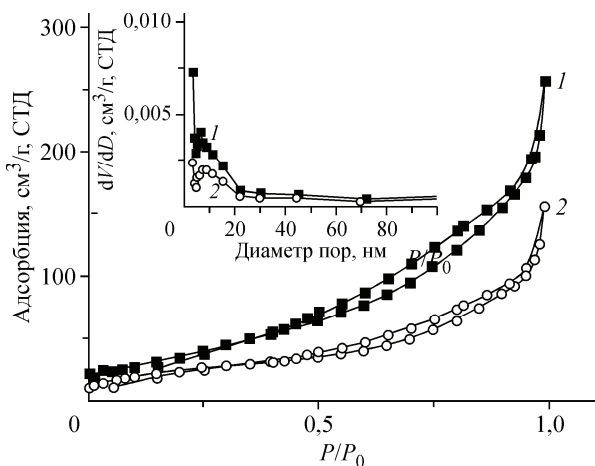


Рис. 6. Изотерма адсорбции N_2 и распределение пор по размерам TiO_2 покрытия до (1) и после нанесения Pt—Sn карбонильного комплекса (2)

решетку Pt и образованию интерметаллической фазы. По данным химического анализа СЭМ-ЭДС и ПЭМ-ЭДС атомное соотношение Pt:Sn составляло 1:1 и соответствовало данным РФС.

После нанесения полиядерного предшественника пористость TiO_2 покрытия уменьшается от 36 до 25,5 %, средний размер пор увеличивается от 5,4 до 6,5 нм. Меньший объем пор для Pt—Sn/ TiO_2 покрытия и больший средний размер пор свидетельствуют о частич-

ном блокировании узких пор металлическими наночастицами, при этом снижается доступность активного компонента, уменьшается скорость доставки реагентов и продуктов реакции от и к каталитическим местам. Аналогичные закономерности наблюдались для Pd—Zn/ TiO_2 образцов. Нами было показано, что для увеличения размера пор катализатора можно использовать ко-сурфактант—бутанол [20]. Бутанол благодаря низкой полярности может легко проникать в ядро мицеллы (PPO) через гидрофильно-гидрофобную границу, вызывая разбухание мицеллы и увеличивая размер мезопор [21, 22].

Активность катализаторов Pt—Sn/ TiO_2 . Каталитическая активность образцов Pt—Sn/ TiO_2 в реакции гидрирования цитраля была измерена при 343 К и давлении 12 бар (табл. 4). Введение олова в катализатор Pt/ TiO_2 снижает активность катализатора и увеличивает селективность по ненасыщенным спиртам (НС), что согласуется с литературными данными [23, 24]. Pt—Sn/ TiO_2 катализаторы, приготовленные из полиядерных биметаллических предшественников и подвергнутые окислительно-восстановительным термическим обработкам, показывали активность в пределах 0,06—0,54 мин⁻¹ и селективность по НС 65—90 %. В начале реакции селективность по НС возрастает с ростом конверсии цитраля, а затем выходит на плато. Цитраль превращается в основном в НС, в то время как цитронеллаль и цитронеллол образуются в меньших количествах. Насыщенный продукт (3,7-диметил-1-октанол) образуется при высокой конверсии цитраля. Окислительно-восстановительная обработка образцов повышает селективность по НС (образцы АЕ-OR-2 и АЕ-V-2). Образец АЕ-OR-10, приготовленный при более высоких концентрациях предшественника в растворе (10 мгPt/мл), показывал высокую селективность по НС (90 %) и активность (0,54 мин⁻¹). Можно предположить, что активность и се-

Т а б л и ц а 4

Активность, селективность при 95 % конверсии, размер и химическое состояние активного компонента катализаторов Pt/ TiO_2 и Pt—Sn/ TiO_2 в реакции гидрирования цитраля [27]

Образец	Начальная ЧО, мин ⁻¹	d, нм	Селективность, %	Pt ⁰	Pt ²⁺	Pt ⁴⁺	Sn	SnO _x
Полиядерный монометаллический предшественник Pt—CO								
Pt—АЕ—ОР—2	5,6	—	3	—	—	—	—	—
Полиядерный биметаллический предшественник Pt—Sn—CO								
АЕ-V-2	0,18	1,5	39	0,0	100,0	0,0	0,0	100,0
АЕ-ОР-2	0,06	1,5	65	70,2	21,6	8,3	7,8	92,2
IE-ОР-2	0,35	—	80	52,1	33,9	14,0	12,8	88,6
АЕ-ОР-10	0,54	3,2	90	—	—	—	—	—

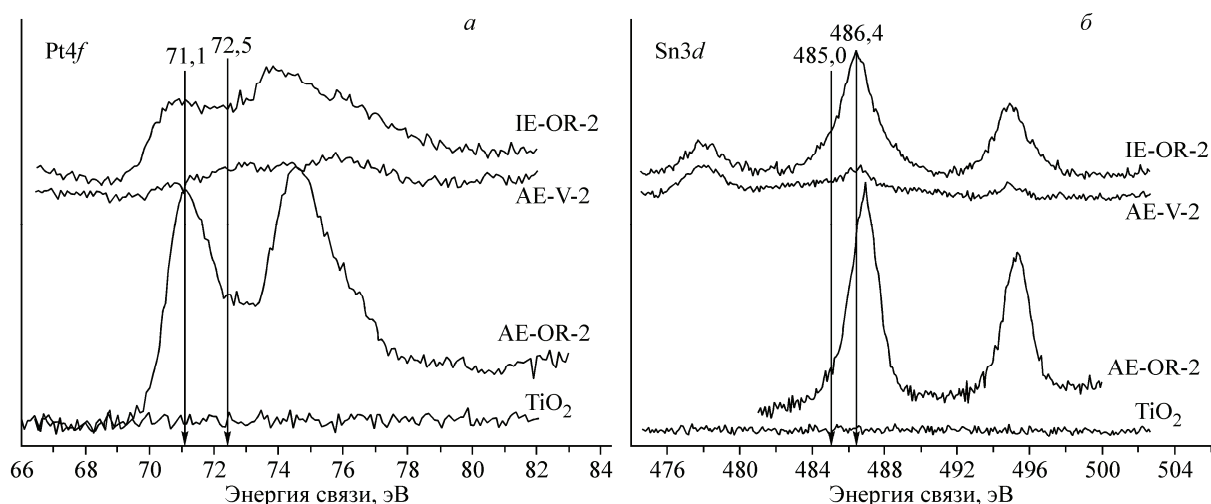


Рис. 7. Pt4f (а) и Sn3d (б) рентгеновский фотоэлектронный спектр образцов TiO₂, AE-OR-2, IE-OR-2

лективность образцов зависит от размера и электронного состояния металлических частиц. Как видно из данных табл. 4, активность образцов, приготовленных из Pt—Sn карбонильных комплексов, возрастала при увеличении размера частиц. Согласно литературным данным [25] активность Pt/TiO₂ возрастала от 0,3 до 2,4 мин⁻¹ при увеличении размера частиц от 1,1 до 3,8 нм. По данным РФЭС, Pt и Sn присутствуют в образцах как в окисленном, так и в металлическом состоянии (рис. 7). Соотношение форм зависит от метода приготовления катализаторов (см. табл. 4). Наблюдаемая корреляция селективности образцов и содержания металлического Sn свидетельствует, что наиболее селективным в реакции гидрирования карбонильной группы являются образцы с большим содержанием металлического Sn. Наличие олова в металлическом состоянии указывает на возможное образование сплава [26].

ВЫВОДЫ

Мезопористые каталитические покрытия были синтезированы на внутренней поверхности кварцевого капилляра методом золь-гель-технологии при использовании темплата Pluronic F127. Толщина покрытия контролируется многократным нанесением золя и диаметром капилляра. При увеличении диаметра капилляра от 250 до 1500 мкм толщина покрытия увеличивается от 1,3 до 2,7 нм после 10-кратного нанесения золя состава 1Ti(O-*i*Pr)₄:0,009F127:40этанол:1,3H₂O:0,13HNO₃ и промежуточного прокалывания в токе воздуха в режиме ступенчатого подъема температуры до 693 К. Pt—Sn наночастицы со средним размером 2,8 нм, нанесенные на TiO₂ покрытие, были получены адсорбцией полиядерного аниона [Pt₃(CO)₃(SnCl₃)₂(SnCl₂·H₂O)]_{*n*}^{2*n*-}. Регулирование содержания металла среднего размера и распределения частиц по размерам возможно при варьировании природы растворителя, концентрации предшественника в растворе, метода приготовления и термической обработки образцов. Селективность по ненасыщенным спиртам в реакции гидрирования цитраля возрастает от 39 до 80 % при увеличении содержания металлического олова в образцах, активность катализаторов возрастает от 0,06 до 0,54 мин⁻¹ при увеличении среднего размера частиц от 1,5 до 3,2 нм.

Авторы благодарят А.В. Ищенко за исследование образцов методом ПЭМ и ПЭМ-ЭДС, Е.А. Супрун за исследование покрытий методом СЭМ и ПЭМ-ЭДС.

Работа выполнена при поддержке президиума СО РАН (Интеграционный проект № 76) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00722).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Watts P., Haswell S.J.* // Chem. Soc. Rev. – 2005. – **34**. – P. 235.
2. *Gokhale S.V., Tayal R.K., Jayaraman V.K., Kulkarni B.D.* // Int. J. Chem. React. Eng. – 2005. – **3**. – R2.
3. *Brivio M., Verboom W., Reinhoudt D.N.* // Lab Chip. – 2006. – P. 329.
4. *Rebrov E.V., Berenguer-Murcia A., Johnson B.F.G., Schouten J.C.* // Catal. Today. – 2008. – **138**, N 3-4. – P. 123.
5. *Lee U.-H., Lee H., Wen S., Mho S., Kwon Y.-U.* // Micropor. Mesopor. Mater. – 2006. – **88**. – P. 55.
6. *Alberius P.C.A., Frindell K.L., Hayward R.C., Kramer E.J., Stucky G.D., Chmelka B.F.* // Chem. Mater. – 2002. – **14**. – P. 3284.
7. *Audo C., Lambert J.F., Che M., Didillon B.* // Catal. Today. – 2001. – **65**. – P. 157.
8. *Thomas J.M., Raja R., Johnson B.F.G., O'Connell T.J., Sankar G., Khimyak T.* // Chem. Com. – 2003. – P. 1126.
9. *Шумова Н.Б., Перфильев Ю.Д., Альт Л.Я., Савельева Г.Г.* // Журн. неорган. химии. – 2001. – **46**, № 3. – С. 438.
10. *Rebrov E.V., Berenguer-Murcia A., Skelton H.E., Johnson B.F.G., Wheatley A.E.H., Schouten J.C.* // Lab Chip. – 2009. – P. 9.
11. *Scofield J.H.* // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. – 1976. – **8**. – P. 129.
12. *Nguyen-Phan T.-D., Song M.B., Kim E.J., Shin E.W.* // Micropor. Mesopor. Mater. – 2009. – **119**. – P. 290.
13. *Yusuf M.M., Imai H., Hirashima H.* // J. Sol-Gel Sci. Tech. – 2003. – **28**. – P. 97.
14. *Protasova L.N., Rebrov E.V., Glazneva T.S., Berenguer-Murcia A., Ismagilov Z.R., Schouten J.C.* // J. Catal. – **271**. – P. 161.
15. *Rebrov E.V., Schouten J.C.* // Chem. Eng. Proc. – 2011. – **50**. – P. 1063.
16. *Kaiser R.* Chromatographie in der Gasphase, II Teil: Kapillarchromatographie. Mannheim, Bibliogr. Inst., 1961.
17. *Novotny M., Bartle K.D., Blomberg L.* // J. Chromatogr. Sci. – 1969. – **45**. – P. 469.
18. *Pauly T.R., Liu Y., Pinnavaia T.J., Billinge S.J.L., Rieker T.P.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1999. – **121**. – P. 8835.
19. *Parshal G.W.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1966. – **88**. – P. 704.
20. *Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.* In: Topics in chemistry and material science, Advanced Micro- and Mesoporous Materials / eds. K. Hadjiivanov, V. Valtchev, S. Mintova, G. Vayssilov, Bulgaria, Heron Press Science Series. – 2011. – **6**. – P. 205 – 216.
21. *Choi S.Y., Mamak M., Coombs N., Chopra N., Ozin G.A.* // Adv. Funct. Mater. – 2004. – **14**. – P. 335.
22. *Liu K., Fu H., Shi K., Xin B., Jing L., Zhou W.* // Nanotechnology. – 2006. – **17**. – P. 3641.
23. *Wu J.C.S., Chen W.-C.* // Appl. Catal. A. – 2005. – **289**. – P. 179.
24. *Silva A.M., Santos O.A.A., Mendes M.J., Jordao E., Fraga M.A.* // Appl. Catal. A. – 2003. – **241**. – P. 155.
25. *Utpal K., Singh, M., Vannice A.* // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – **130**, N 1. – P. 497.
26. *Ruiz-Martínez J., Coloma F., Sepúlveda-Escribano A., Anderson J.A., Rodríguez-Reinoso F.* // Catal. Today. – 2008. – **133-135**. – P. 35.
27. *Ismagilov Z.R., Matus E.V., Yakutova A.M., Protasova L.N., Ismagilov I.Z., Kerzhentsev M.A., Rebrov E.V., Schouten J.C.* // Catal. Today. – 2009. – **147**. – P. S81.