

УДК 544.478.41

ЭВОЛЮЦИЯ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pt–Sn/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОЙ ДЕОКСИГЕНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

© 2016 г. А. В. Чистяков^{1,2}, В. В. Кривенцов³, А. В. Наумкин⁴,
А. Ю. Переяславцев⁴, П. А. Жарова¹, М. В. Цодиков^{1,2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва

³Институт катализа СО РАН, Новосибирск

⁴Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

Исследована эволюция структуры Pt–Sn/Al₂O₃-катализаторов и их каталитические свойства в реакции восстановительной деоксигенации триглицеридов жирных кислот (ТГЖК) рапсового масла. Катализаторы были получены путем нанесения из органического раствора смеси платино- и олово-содержащих соединений, а также гетерометаллического комплекса (PPh₄)₃[Pt(SnCl₃)₅], в котором атомы платины и олова связаны связью металл–металл. Показано, что при использовании в качестве предшественника гетерометаллического комплекса с мольным соотношением олова к платине равным 5 на поверхности катализатора после восстановительной активации формируются наноразмерные кластеры оксидов олова (2+; 4+) и частицы метастабильного сплава PtSn_{3±δ}. В присутствии этого катализатора достигается исчерпывающая конверсия исходных ТГЖК и селективность по углеводородам более 98%. Газообразные продукты CO, CO₂ и CH₄ образуются в следовых количествах. Полученные результаты указывают, что деоксигенация протекает не по известному маршруту декарбонилирования и декарбоксилирования, а через стадию селективного восстановления кислорода и практически полного подавления крекинга органических фрагментов ТГЖК.

Ключевые слова: триглицериды, рапсовое масло, деоксигенация, декарбонилирование, декарбоксилирование, гетерометаллические комплексы, наноразмерные кластеры.

DOI: 10.7868/S0028242116040043

Один из основных видов сырья для производства биотоплив – триглицериды жирных кислот, получаемые из различных масличных культур и отработанных пищевых жиров [1]. Так называемый зеленый дизель (green diesel), получаемый из растительных масел путем их деоксигенации и изомеризации, превосходит по основным топливным характеристикам биодизель первого поколения, представляющий собой метиловые эфиры жирных кислот, и дизельное топливо, получаемое из нефти. Высокое значение цетанового числа (ЦЧ 75–90), пониженная температура застывания и высокая стабильность к окислению – достоинства зеленого дизеля [2, 3]. Первой стадией процесса получения углеводородного сырья 3-го поколения из масел является деоксигенация. Процесс каталитической деоксигенации протекает, главным образом, в результате реакций декарбонилирования и декарбоксилирования, а также различной степени крекинга образующихся углеводородных фрагментов эфира с образованием в качестве побочных продуктов C₁, C₂

и оксидов углерода [2–6]. Протекание этих реакций приводит к потере ценной углеродсодержащей массы и, как следствие, к снижению рентабельности процесса деоксигенации.

Модификация алюмоплатинового катализатора оловом широко используется для повышения селективности и стабильности работы катализаторов в процессе риформинга с целью получения ароматических высокооктановых компонентов бензина, для реакций дегидрирования изобутана, пропана [7–11]. Основная особенность этих катализаторов – использование малых концентраций активных компонентов. В ряде работ было показано, что добавление олова к платиносодержащему катализатору способствует формированию оксидов олова в окислительной атмосфере, а в восстановительной – частиц сплава Pt–Sn различного состава. Формирование биметаллического Pt–Sn-сплава приводит к существенному уменьшению размера нанесенных частиц по сравнению с монокомпонентными системами [12, 13], позволяет существенно снизить крекирующую активность катали-

затора, а также повысить стабильность катализатора к образованию на его поверхности продуктов уплотнения [5, 6].

В [14, 15] было показано, что высокая селективность в восстановительной деоксигенации триглицеридов жирных кислот рапсового масла и экстракта масла микроводорослей достигается в присутствии катализатора, представляющего собой Pt–Sn/Al₂O₃, в котором биметаллические компоненты получены путем нанесения их из гетерометаллического комплекса, содержащего в своей структуре связь металл–металл (Pt–Sn). Количественное превращение индивидуальных эфиров, используемых в качестве модельных соединений, в углеводородные компоненты достигается при мольном соотношении олова к платине равном 5 : 1. При этом соотношении активных компонентов также селективно протекает восстановительная деоксигенация триглицеридов жирных кислот рапсового масла с выходом углеводородных фракций C₃–C₁₈, равным 99%. В присутствии этого катализатора деоксигенация сложного эфира, используемого в качестве модельного соединения, практически количественно протекает с образованием углеводородов, по числу углеродных атомов соответствующих ацильным фрагментам эфира, и воды [15]. В этом направлении важным является изучение соотношения количества нанесенных активных компонентов, а также влияние предшественника на структуру и селективность катализатора в деоксигенации триглицерида жирных кислот рапсового масла, являющегося одним из основных сырьевых ресурсов получения компонентов дизельного топлива.

В настоящей работе представлены результаты по изучению влияния соотношения нанесенных компонентов – олова и платины на эволюцию структуры каталитически активных центров и, соответственно, на селективность в деоксигенации триглицеридов жирных кислот (ТГЖК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный продукт – рапсовое масло фирмы “Российские семена” (жирнокислотный состав переэтерифицированного метанолом масла дан в [15]).

Конверсию ТГЖК рапсового масла исследовали на проточной микрокаталитической установке “PID Eng&Tech” со стационарным слоем катализатора. Объем реактора 10 см³ (D_{вн} = 9.12 мм, L = 153 мм). Загружаемый объем катализатора составлял 10 см³.

Превращение ТГЖК изучали при давлении водорода 50 атм и его мольном избытке по отношению к субстрату – 100, температуре 400–480°C, объемной скорости подачи субстрата 1.2 ч⁻¹.

Газообразные продукты реакции анализировали методом ГХ в режиме “on-line” на хроматографе “Кристалл-4000М”. Газообразные углеводороды (УВ) C₁–C₅ анализировали на насадочной колонке с фазой HP-PLOT/Al₂O₃, газ-элюент He, ПИД; CO, CO₂ и H₂ – на насадочной колонке, заполненной СКТ, газ-элюент Ar и детектор – катарометр. Низкие концентрации CO (<0.4 об. %) определяли с помощью газового анализатора “Riken Keiki” с ИК-ячейкой (модель RI-550A).

Жидкие органические продукты реакции в водной и органической фазах анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием MSD 6973 (“Agilent”) и “Automass%150” (“Delsi Nermag”), колонки HP-5MS и CPSil-5. Количественное содержание органических веществ определяли методом ГЖХ на приборе “Varian 3600”, колонка Хромтэк SE-30, внутренний стандарт для органического слоя – трифторметилбензол. Остаточное содержание органических продуктов в водной фазе находили с помощью ГХ-МС по соотношению интегральных сигналов методом абсолютной градуировки.

Активные компоненты в различном мольном соотношении Sn : Pt, равном: 1, 3 и 5, наносили на γ-Al₂O₃ методом пропитки. Массовая доля платины в катализаторах составляла 0.4 мас. %. В качестве прекурсоров для приготовления катализаторов использовали монометаллические предшественники (PPh₃)₂PtCl₂ и SnCl₂ и полученный по оригинальной методике гетерометаллический комплекс-предшественник (PPh₄)₃[Pt(SnCl₃)₅], содержащий связь Pt–Sn [16].

Методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) (микроскоп JEM-2010 фирмы JEOL с разрешением 0.14 нм по решетке и ускоряющим напряжением 200 кВ) и рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) (приставка к микроскопу EDAX (фирма EDAX Co) – рентгеновский микроанализатор с полупроводниковым Si(Li) детектором с разрешением ~130 эВ) использованы для исследования морфологии, структуры, состава и распределения по размерам частиц синтезированных образцов катализаторов Pt–Sn/Al₂O₃ после термообработки, восстановительной активации и катализа. Размер нанесенных частиц активного компонента определяли как максимальный линейный размер. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам статистическим методом обрабатывали данные по 192–243 частицам.

Перед исследованием 0.1 г образца катализатора помещали в 30 мл C₂H₅OH и обрабатывали ультразвуком в течение 300 с. Каплю полученной смеси помещали на медную сетку, покрытую аморфным углеродом, сушили 1 ч, помещали в микроскоп и проводили исследования. Подготовку к измерениям каталитических систем, отобранных

Таблица 1. Выход основных продуктов превращения рапсового масла в присутствии моно- и биметаллических Pt и Sn содержащих катализаторов

Температура, °С	Соотношение активных компонентов Sn : Pt	1 : 1	3 : 1	5 : 1 раздельное нанесение	5 : 1	Pt	Sn
400	C ₁₈	44.85	68.7	66.5	83.78	—	—
	C ₁	3.69	0.4	3.2	0.05	—	—
420	C ₁₈	32	48.6	—	76.1	14.89	—
	C ₁	3.65	1.8	—	0.3	3.44	—
480	C ₁₈	7.6	44.8	—	37.2	—	—
	C ₁	7	1.1	—	0.24	—	0.2

после восстановления и катализа, проводили в инертной атмосфере аргона.

ПЭМВР- и ЭДС-исследования проведены в соответствии с рекомендациями фирм изготовителей микроскопа и дополнительного оборудования. Методические аспекты выполненных исследований аналогичны таковым, проведенным ранее для нанесенных платиновых катализаторов [17–19].

Регистрация фотоэлектронных спектров проводилась при комнатной температуре на спектрометре Theta Probe фирмы ThermoFisher Scientific (Великобритания) с использованием монохроматического излучения AlK_α. Фотоэлектронные спектры регистрировались в режиме постоянного абсолютного разрешения по энергии с шагом 0.1 эВ. Измерения проводили при давлении в камере анализа ~5 × 10⁻⁷ Па. Анализируемые спектры были аппроксимированы гауссовым профилем или их суммой, а фон, обусловленный вторичными электронами и фотоэлектронами, испытывавших потери энергии, — прямой линией. Энергетическая шкала спектрометра калибровалась по стандартной методике с использованием следующих значений энергий связи: Cu 2p_{3/2} — 932.7 эВ, Ag 3d_{5/2} — 368.3 эВ и Au 4f_{7/2} — 84.0 эВ [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты по выходу углеводородных продуктов C₁, представляющих сумму газообразных продуктов таких как CH₄, CO и CO₂, и C₁₈ (суммарно алканы и олефины), образуемых в результате восстановительной деоксигенации ТГЖК на катализаторах, содержащих различное соотношение активных компонентов.

Из данных таблицы видно, что монометаллический Pt/Al₂O₃ катализатор при 420°С не селективен в образовании C₁₈. В его присутствии протекают процессы гидрокрекинга и декарбоксилирования, в результате чего в продуктах реакции содержится 64% гептадекана и 14.22% алканов

C₂–C₁₆ [15]. Монометаллический Sn/Al₂O₃ катализатор проявляет активность лишь при повышенной температуре 480°С, приводя к образованию, главным образом, алкан–олефиновых углеводородов C₃–C₁₂ (80%), являющихся продуктами гидрокрекинга и ароматических соединений (14%), являющихся продуктами дегидроциклизации.

Высокую селективность в восстановительной деоксигенации ТГЖК проявляют биметаллические Pt и Sn содержащие системы. При этом из таблицы 1 видно, что повышение отношения мольного количества олова к платине от 1 до 3, при их нанесении на поверхность оксида алюминия из смеси индивидуальных прекурсоров, при 400°С существенно повышает селективность восстановительной деоксигенации с образованием C₁₈ до 68.7% и практически несущественным вкладом реакции декарбоксилирования. Дальнейшее повышение мольного отношения активных компонентов олова к платине до 5 при их нанесении на носитель из раствора раздельных комплексов не приводит к изменению селективности.

Иной результат получен при нанесении на поверхность Al₂O₃ гетерометаллического комплекса, в котором атомы активных компонентов связаны химической связью металл–металл. В присутствии этого катализатора содержание C₁₈ достигает 84%, при следовом содержании метана и оксидов углерода. Селективность в образовании углеводородов C₁₈ по отношению к содержанию этого ацильного фрагмента в исходном сложном эфире достигает 90% при суммарной селективности по углеводородам C₃–C₁₈ — более 98%. При повышении температуры реакции вплоть до 480°С выход C₁₈ снижается при незначительном повышении газообразных продуктов. Доминирующей реакцией становится гидрокрекинг с образованием промежуточной фракции C₃–C₁₅ [14, 15]. Однако, несмотря на усиление гидрокрекинга органических фрагментов ТГЖК, катализатор, полученный на основе гетерометаллического комплекса, проявля-

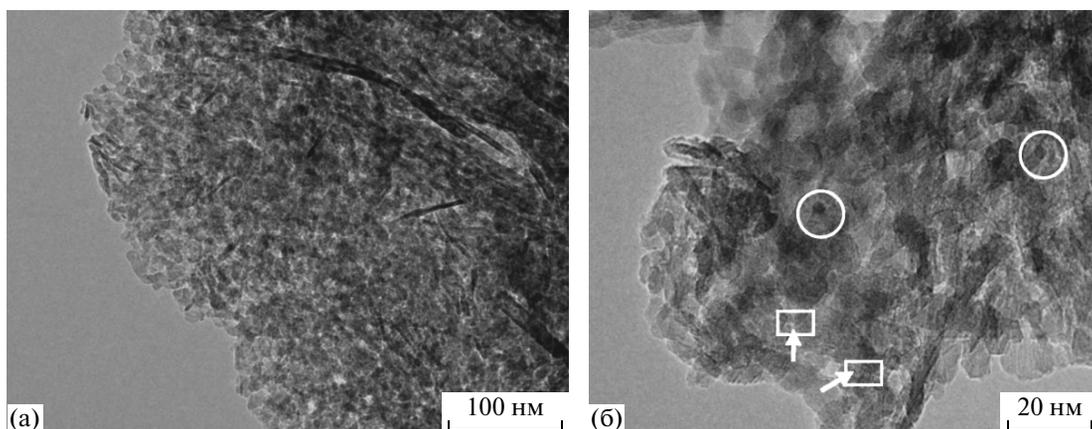


Рис. 1. Микрофотографии катализатора (Sn : Pt = 1) после термической обработки (а и б) при различном разрешении.

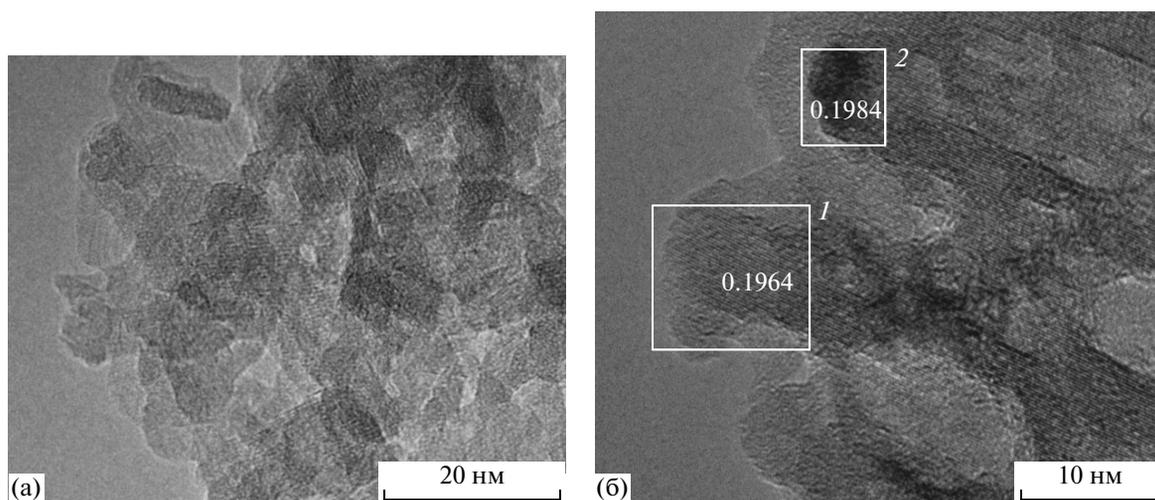


Рис. 2. Микрофотографии различного разрешения исходного образца катализатора Pt-Sn/Al₂O₃, содержащего Sn : Pt = 3 (а, б).

ет более высокую селективность в восстановительной деоксигенации.

На рис. 1а, б представлены микрофотографии образца, в котором мольное соотношение олова к платине равно 1, после его термической обработки. Видно, что образец состоит из Al₂O₃ и нанесенных на него частиц Pt и Sn. Для гамма-модификации оксида алюминия характерны агрегаты частиц с размером 100 нм – 1 мк и размером кристаллитов порядка 10–30 нм. Следует отметить, что платиносодержащий активный компонент сильно диспергирован, содержание очень незначительное и на большинстве сделанных фотографий в высоком разрешении присутствует только носитель. Согласно данным ЭДА содержание нанесенного компонента заведомо менее 1%, поскольку сигналы, соответствующие Pt и Sn лишь незначительно превышают уровень фона. При высоком разрешении можно различить об-

ласти повышенного контраста, которые можно разделить на два различных типа: мелкие частицы порядка 3–4 нм (выделены кружком) и кластеры с размерами порядка 0.5 нм (выделены квадратом) (рис. 1б). Скорее всего, малые частицы являются частицами Pt. Отдельных частиц либо рефлексов характерных для Sn обнаружено не было. Возможно, ионы олова сильно взаимодействуют с кислородом поверхности носителя.

На рис. 2а, б представлена микрофотография системы, в которой мольное соотношение нанесенного олова к платине составляет 3. Морфология активного компонента данного образца практически не отличается от предыдущего (сильно диспергирован, содержание очень незначительное, на большинстве сделанных в высоком разрешении фотографий присутствует только носитель). Так же, как и в предыдущем образце Pt предположительно присутствует в виде кластеров

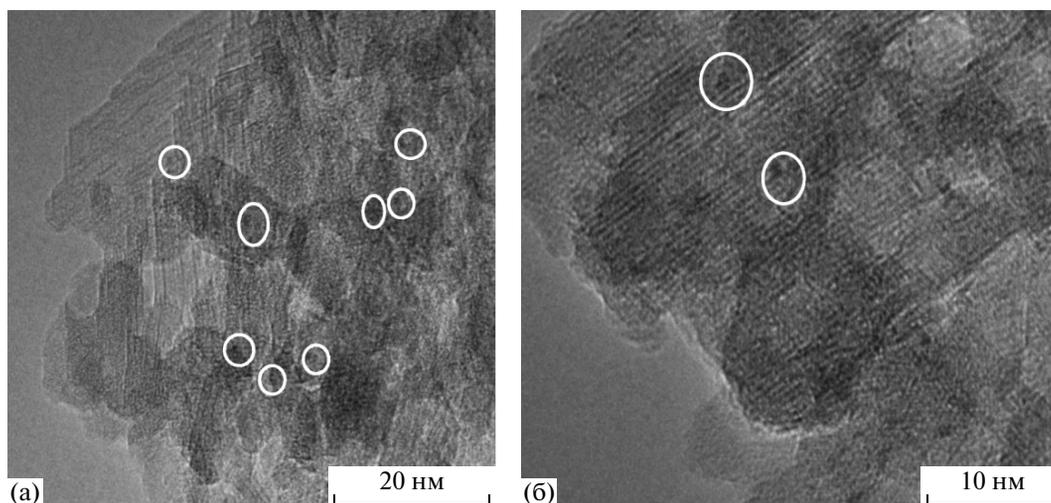


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ образца катализатора, содержащего соотношение активных компонентов Sn : Pt = 5, полученного из гетерометаллического комплекса, при различном увеличении.

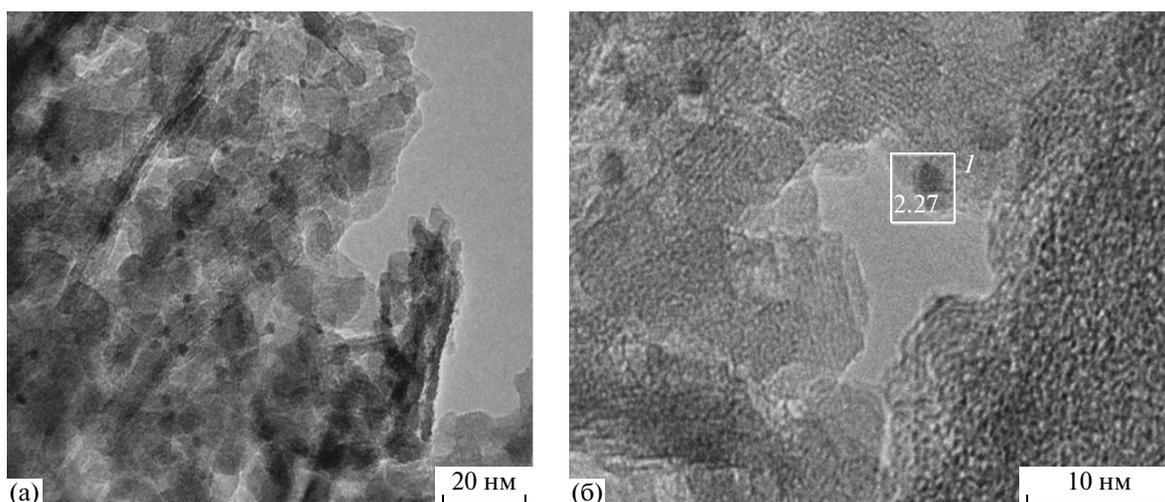


Рис. 4. Микроснимки образца, содержащего Sn : Pt = 3 при различном увеличении.

с размерами менее 0.5 нм и мелких частиц порядка ~3 нм (рис. 2б, выделенная область отмечена квадратом). Отдельных частиц Sn также зафиксировано не было. На рис. 2б показана частица с размером порядка 3 нм, которая согласно данным ЭДС, является металлической Pt.

Картина для образца, полученного при нанесении предшественников в соотношении Sn : Pt = 5, практически не отличается от системы, в которой соотношение активных компонентов соответствовало 3.

При соотношении Sn : Pt = 5, полученных из гетерометаллического комплекса, из данных EDX видно, что количество Sn по сравнению с другими образцами выше и близко к ~1 ат. % по сравнению с Al. Частицы Pt, как и в предыдущих образцах,

представлены в виде кластеров и мелких частиц (рис. 3) (помечены красными кружками).

После восстановительной активации на поверхности носителя в отличие от исходного образца Sn : Pt = 1, присутствуют два типа платиновых наночастиц (рис. 4а, б): 1) наблюдаются металлические платиновые наночастицы, нанесенные на Al₂O₃, размер частиц порядка нескольких (~2) нм; 2) обнаружены наночастицы (~3–5) нм на поверхности носителя Al₂O₃, которые по данным ЭДА можно отнести к метастабильному соединению PtSn_{3±δ}.

Образцы, с содержанием активных компонентов Sn : Pt = 3 и 5, полученные отдельным нанесением (PPh₃)₂PtCl₂ и SnCl₂, морфологически практически не отличаются от восстановленного после реакции образца Sn : Pt = 1. На агломератах

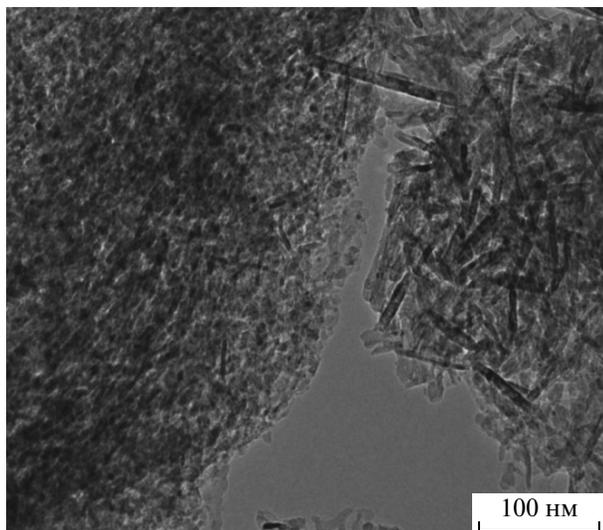


Рис. 5. Микрофотография образца, содержащего Sn : Pt = 5 после катализа.

частиц носителя с размером кристаллитов порядка 10–25 нм присутствует аморфный углерод (рис. 5). По данным ЭДА содержание Pt и Sn также весьма низкое, менее 1% (в обзорных спектрах сигналы только незначительно превышают уровень фона, точная оценка затруднена из-за большой ошибки при вычитании фона), однако присутствуют области повышенной концентрации.

Образец с соотношением Sn : Pt = 5, полученный нанесением гетерометаллического комплекса, содержит наночастицы только двух типов – наночастицы Pt с размером порядка 1–2 нм и с размерами ~3–5 нм, согласно данным ЭДА, состава $PtSn_{3 \pm \delta}$. Следует отметить, что отдельных

наночастиц “чистого” олова (так же, как в предыдущих образцах) не обнаружено.

Данный образец морфологически практически не отличается от предыдущих восстановленных после реакции образцов (Sn : Pt = 1) и (Sn : Pt = 3). Так же носитель – гамма-модификация Al_2O_3 – состоит из агломератов частиц с размером 100 нм – 1 мк и размером кристаллитов порядка 10–25 нм. На поверхности носителя присутствует аморфный углерод.

Согласно данным ЭДА количество Sn по сравнению с другими образцами выше, однако близко к ~1 ат. % по сравнению с Al, содержание Pt весьма низкое, менее 1%. После восстановления и катализа на микрофотографиях наблюдается схожая картина (рис. 6а, б) – присутствуют два вида частиц: восстановленной Pt с размером до 1–2 нм и – 4–5 нм. Наночастицы индивидуального олова не обнаружены.

В табл. 2 представлены результаты количественного анализа поверхности образцов, исследованных методом РФЭС, исходного катализатора с отношением активных компонентов Sn/Pt = 5 (1), катализатора, после восстановительной активации (2) и катализа (3). В таблице также представлены результаты анализа исходного носителя, оловосодержащего катализатора и гетерометаллического предшественника $(PPh_4)_3[Pt(SnCl_3)_5]$.

Отношение Sn : Pt в катализаторах заметно отличается от отношения в гетерометаллическом предшественнике, что может быть вызвано особенностями нанесения и неоднородным распределением металлосодержащих компонентов на поверхности катализатора. В сравнении с прекурсором поверхность 1 обогащена оловом, а 2 и 3 – обеднена.

Из представленных данных видно, что металлокомплексный предшественник содержит боль-

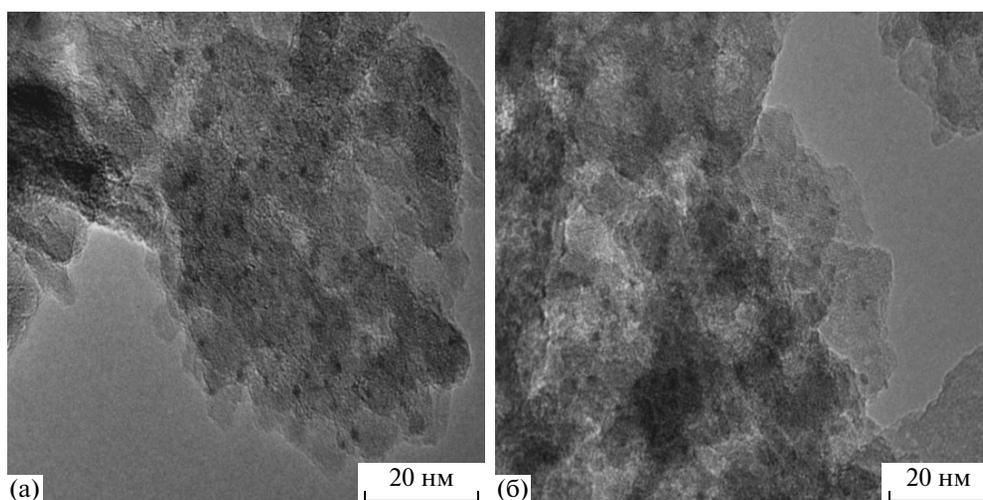


Рис. 6. Микрофотографии ПЭМ для образца, содержащего активные компоненты в соотношении Sn : Pt = 5 после восстановления (а) и после опыта (б).

Таблица 2. Результаты количественного анализа методом РФЭС

	Al, ат. %	O, ат. %	C, ат. %	Pt, ат. %	Sn, ат. %	Cl, ат. %	P, ат. %	Sn : Pt
Носитель	35.09	59.97	4.94	—	—	—	—	—
—	25.49	45.16	24.68	0.11	2.32	2.25	—	20
2	25.04	46.11	28.26	0.12	0.47	—	—	3.84
3	25.82	47.64	26.02	0.11	0.40	—	—	3.57
Sn/Al ₂ O ₃	31.63	51.11	16.91		0.34	—	—	
Предшественник	—	10.58	70.87	0.68	3.70	9.19	4.98	5.44

Таблица 3. Энергии связи фотоэлектронных пиков и величины энергетических интервалов между ними

	Pt _{4f7/2}	Sn _{3d5/2} (1)	Sn _{3d5/2} (2)	C _{1s}	C _{1s} –Pt _{4f7/2}	Sn _{3d5/2} (1)–C _{1s}	Sn _{3d5/2} (2)–C _{1s}	Sn _{3d5/2} (1)–Pt _{4f7/2}	C _{1s} –Al _{2s}
1	72.3	485.9	487.0	284.8	212.5	201.1	202.2	413.6	165.8
2	71.6	486.2	487.3	284.8	213.2	201.4	202.5	414.5	165.1
3	71.8	486.3	487.4	284.8	213.0	201.5	202.6	414.4	165.1
Sn/Al ₂ O ₃	—	487.0	488.1	284.8	—	202.2	203.3	—	164.7
PtSnO _x	72.9	487.0	488.0	284.8	211.9	202.2	203.2	414.0	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	284.8	—	—	—	—	165.8

шое количество углерода, концентрация которого существенно превышает концентрацию углерода на поверхности носителя. Это может указывать на неполное удаление углерода при подготовке катализаторов, который, по-видимому, предохраняет металлы от полного окисления. Анализ спектра C 1s прекурсора показал, что около 6% атомов C находится в окисленной форме в виде групп C–OH/C–O–C, а остальные 94% – в виде C–C и C–H.

Следует отметить, что при учете поверхностной зарядки по пику Al 2s энергия связи состояния C–C, H в спектре C 1s образца Sn/Al₂O₃ равна 283.7 эВ, что на 1.1 эВ ниже широко применяемой на практике 284.8 эВ [20]. При этом энергии связи электронов на подуровне Sn_{3d5/2} образцов Sn/Al₂O₃ и PtSnO_x также отличаются на 1.1 эВ, что указывает на изменение взаимодействия углерода с носителем в присутствии олова. При выборе в качестве опорной точки отсчета энергию связи пика C 1s равную 284.8 эВ мы получим примерно одинаковые энергии связи электронов Sn_{3d5/2} для образцов Sn/Al₂O₃ и PtSnO_x, что указывает на одинаковые химические состояния атомов олова в обоих образцах. Этот результат позволяет заключить, что Pt в исходном образце PtSnO_x не оказывает влияния на степень окисления атомов олова, а также о существовании связей Pt–O–Sn в прекурсоре.

Энергия связи электронов для Pt 4f_{7/2} 72.9 эВ находится в диапазоне 72.4–74.6 эВ, характерном для PtO [20], а соответствующая энергия связи электронов, для Sn_{3d5/2} (1), равная 487.0 эВ близка к 488.8 эВ, измеренной для SnO₂ [21]. Что касает-

ся второго состояния с энергией связи электронов 488.0 эВ, то оно, по нашим сведениям, не имеет аналогов в литературе и поэтому должно быть приписано дифференциальной зарядке – в данном случае она обусловлена различием во взаимодействии атомов металлов с примесным углеродом и носителем, на что указывает различие в энергетическом интервале C 1s–Al 2s (табл. 3).

Увеличение энергии связи и уширение пика, а также поверхностного сдвига основных уровней отражает размерные эффекты частиц платины и олова [22].

Из сравнения энергий связи электронов для Pt 4f_{7/2} с литературными данными [23] следует, что после термической обработки нанесенного комплекса (образец 1) платина находится в виде металлических частиц и, вероятно, частично окислена.

Для спектров Sn 3d катализаторов, независимо от способа учета поверхностной зарядки, характерно уменьшение энергии связи электронов по сравнению с монокомпонентным Sn/Al₂O₃ и прекурсором, что, скорее всего, связано с переходом части олова в более низкую степень окисления, вызванным изменением взаимодействия с Pt в процессе формирования катализатора.

Сравнение измеренных оже-параметров исходных спектров с литературными данными также указывает на состояние Sn²⁺ в катализаторах и монокомпонентном Sn/Al₂O₃ в отличие от прекурсора, для которого характерно состояние Sn⁴⁺.

После восстановительной активации уменьшение энергии связи пика Pt 4f_{7/2} катализаторов свидетельствует об уменьшении степени взаимодействия с кислородом и формировании частиц сплава Pt–n. На это также указывает изменение энергетического интервала Sn_{3d5/2} (1)–Pt_{4f7/2} относительно прекурсора.

Разложение спектров Sn 3d на компоненты показало, что в восстановленных образцах происходит уменьшение энергии связи низкоэнергетического состояния, которое зависит от отношения Sn : Pt и энергии связи электронов подуровня Pt 4f_{7/2}. Сравнение совокупности полученных данных, а именно энергии связи электронов для Sn 3d_{5/2} и Pt 4f_{7/2}, наряду с их разницей и соответствующих данных для системы PtSn/MgO [24] указывает на возможность существования связей Sn–Pt. С учетом концентраций элементов и наличия дифференциальной зарядки более точным будет вид O–Sn(C)–Pt. Сопоставление ширины

пиков Pt 4f_{7/2} с соответствующими величинами в спектре фольги указывает на проявление размерного эффекта в спектрах, вызванного малым размером частиц Pt, что согласуется с данными ПЭМ, из которых следует, что размеры платиновых кластеров не превышают 2 нм, а размеры частиц сплава составляют 3–5 нм.

На основании полученных результатов в активированном состоянии на поверхности каталитической системы содержатся активные компоненты, представляющие частицы высокодисперсной Pt, Sn²⁺, Sn⁴⁺ и частицы сплава состава PtSn_{3±δ}.

Столь высокая селективность катализатора в восстановительной деоксигенации сложных эфиров, приводящая к количественному выходу углеводородных фрагментов и воды (схема 1), вероятно, вызвана хемосорбцией кислородных атомов карбонильной и эфирной групп на ионах олова (2+...4+) (см. схему 2).

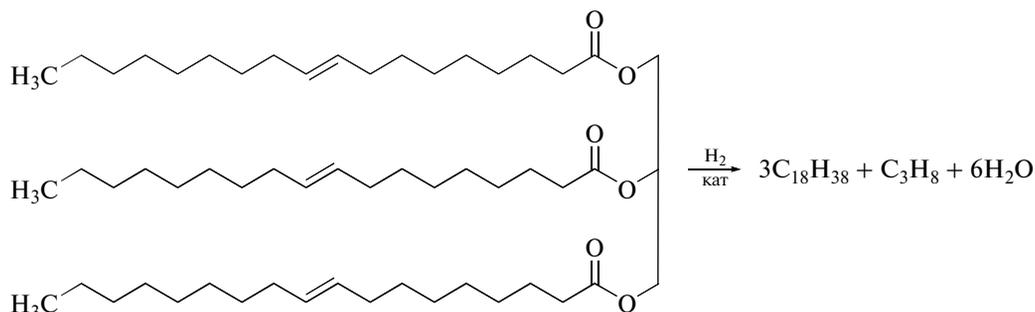


Схема 1. Восстановительная деоксигенация триглицеридов жирных кислот.

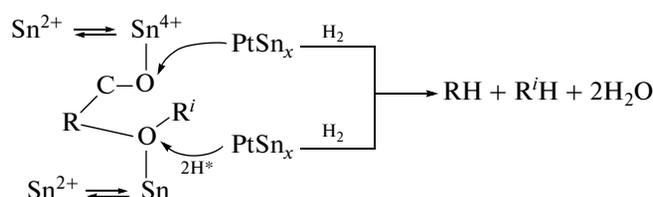


Схема 2. Возможный механизм селективной деоксигенации ТГЖК.

Канал восстановления кислорода эфиров может реализовываться с участием интерметаллических кластеров PtSn_{3±δ}. Крекирующая активность таких кластеров, вероятно, существенно понижена по сравнению с платиносодержащими центрами катализаторов риформинга. На понижение крекирующей активности на катализаторе, содержащем высокодисперсные частицы Pt–Sn сплава, указано в реакции дегидрирования изобутана в бутены, в которой при высокой температуре протекания реакции практически не образовывались легкие углеводороды C₁–C₃ [23]. Металлические кластеры Pt с высокой степенью дисперсности не более 1.5–2 нм, вероятно, покрыты (“закапсулированы”) углеродом, пре-

пятствующим их агломерации и существенно понижающим активность в реакциях крекинга и декарбокислирования.

Использование гетерометаллического комплекса, содержащего металл-металл связь между атомами платины и олова, наряду с увеличением мольного соотношения Sn : Pt, повышает концентрацию активных компонентов на поверхности носителя – интерметаллических кластеров, по всей вероятности, сближенных с частицами оксида олова, которые, вероятно, могут быть центрами нуклеофильной координации кислородных атомов эфиров. Практически полное отсутствие оксидов углерода и легких углеводородных продуктов крекинга и образование алканов и ал-

кенов с числом углеродных атомов равным их числу в ацильных группах эфира обуславливает высокую селективность процесса деоксигенации в присутствии катализатора, имеющего высокодисперсные биметаллические активные компоненты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в присутствии катализатора Pt–Sn/Al₂O₃, полученного путем нанесения гетерометаллического комплекса, реализуется высоко селективная восстановительная деоксигенация ТГЖК, в результате которой образуются лишь алкан-алкеновые углеводороды, являющиеся углеводородными фрагментами ТГЖК, и практически нет побочных продуктов C₁, образуемых в результате реакций крекинга и удаления карбонильных и карбоксильных групп эфиров (схема 1).

Высокая селективность катализатора в реакции ВДСЭ обеспечивается двумя важными факторами: размерным фактором частиц и структурой предшественника активных компонентов. Малые размеры кластеров оксида олова и интерметаллического сплава, вероятно, обуславливают их взаимодействие лишь с кислородными атомами эфиров, как наиболее активными центрами субстрата, и пространственно затруднены для взаимодействия с ненасыщенными связями в углеродной цепи ацильных фрагментов. Гетерометаллический комплекс, используемый в качестве предшественника активных компонентов, содержит прямую связь между атомами платины и олова, что, вероятно, способствует формированию на поверхности сближенных оловосодержащих и интерметаллических центров, обладающих способностью к хемосорбции ТГЖК по атомам кислорода и его восстановлению водородом, и ослабленной способностью к крекингу углеводородных фрагментов. Полученные результаты не позволяют оценить последовательность или концертность протекания реакции деоксигенации. С этой целью нами будут проведены исследования по теоретическому анализу энергетических и активационных параметров протекающих реакций.

Авторы выражают благодарность РНФ (Соглашение № 15-13-30034) за финансовую поддержку). Чистяков А.В. выражает благодарность РФФИ (грант № 15-33-70036) за поддержку в анализе структуры катализатора настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demirbas A. // Springer. 2008. P. 208.
2. Holmgren J., Gosling C., Marinangeli R., Marker T., Faraci G., Perego C. // UOP report AM-07-11. 2007.
3. Vonortas A., Papayannakos N. // WIREs Energy Environment. 2014. V. 3. P. 3.
4. Wang H., Pham H.A., Rathbun W.E., Adams P.P. // Pat. WO2013089871 A1. US20130158890. 2013. UOP.
5. Mikulec J., Cvengros J., Joríková L., Banic M., Kleinová A. // Chem. Ing. Trans. 2009. 18. P. 475.
6. Kovács S., Boda L., Leveles L., Thernesz A., Hancsók J. // Chem. Ing. Trans. 2010. V. 21. P. 1321.
7. Sinfelt J.H. // Catalysis science and technology (Anderson G.R. and Boudard M. Eds.) V.1. P. 257. Springer, Heidelberg. 1981
8. Beltramini J., Trimm D.L. // Appl. Catal. 31. 1987. P. 113.
9. Satterfield Ch.N. // Heterogeneous Catalysis in Practice. Mc-Graw-Hill. 1982.
10. Galvita V., Siddiqi G., Sun P.P., Bell A.T. // J. Catal. 271. 2010. P. 209.
11. Iglesias-Juez A., Beale A.M., Maaijen K., Weng T.C., Glatzel P., Weckhuysen B.M. // J. Catal. 2010. 276. P. 268.
12. Vazquez-Zavala A., Ostoa-Montes A., Acosta D., Gómez-Cortés A. // Appl. Surface Science 1998. 136. P. 62.
13. Liu X., Lang W.Z., Long L.L., Hu C.L., Chu L.F., Guo Y.J. // Chem. Engineering J. 2014. 247. P.183.
14. Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Мурзин В.Ю., Гехман А.Е., Мусеев И.И. // ДАН. 2015. Т. 460. № 1. С. 26.
15. Цодиков М.В., Чистяков А.В., Губанов М.А., Жарова П.А., Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Кривенцов В.В., Мусеев И.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2015. № 9. С. 2062.
16. Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Торубаев Ю.В., Скабицкий И.В., Шеер М., Боденштайнер М. // Координац. химия. 2014. V. 40. № 3. С. 131.
17. Бекк И.Э., Кривенцов В.В., Иванов Д.П., Якимчук Е.П., Новгородов Б.Н., Зайковский В.И., Бухтияров В.И. // Журн. структ. химии. 2010. Т. 51. С. 17.
18. Beck I.É., Bukhtiyarov V.I., Pakharukov I.Yu., Zaikovskiy V.I., Kriventsov V.V., Parmon V.N. // J. of Catalysis. 2009. V. 268. № 1 P. 60.
19. Beck I.E., Kriventsov V.V., Ivanov D.P., Zaikovskiy V.I., Bukhtiyarov V.I. // Nucl. Instr.&Meth.Phys.Res. A. 2009. 603(1–2). P. 108.
20. Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W., Powell C.J., NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012); <http://srdata.nist.gov/xps/>.
21. Larchev V., Popova S. // Inorg. Mater. (Engl. Transl.). 1984. V. 20. P. 693.
22. Ramstad A., Strisland F., Raaen S., Worren T., Borg A., Berg C. // Surf. Sci. 1999. 425. P. 57.
23. Nava N., Angel P., Salmones J., Baggio-Saitovitch E., Santiago P. // Appl. Surf. Science. 2007. V. 253. № 23. P. 9215.
24. Llorca J., Homs N., León J., Sales J., Fierro J.L.G., Ramirez de la Piscina P. // Appl. Catalysis A: General. 1999. V. 189. P. 77.