## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Pt/CO_3O_4$ НАНЕСЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова, И.А. Платонов

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

**Обоснование.** Нанесенные катализаторы широко применяются в различных промышленных процессах. Это сложные системы, состоящие из инертной подложки, носителя, основного каталитического компонента и добавок-промоторов. Эксплуатационные свойства такой системы определяются химическим составом компонентов, геометрией носителя и каталитических центров, которая зависит от выбора соединения-предшественника и способа его превращения в каталитически активную фазу. Во многих работах показана актуальность использования двойных комплексных соединений в качестве соединений-предшественников [1—3].

Перспективным методом получения нанесенных каталитических фаз является автоклавный термолиз комплексов платиновых и цветных металлов [4–7], который позволяет совместить процессы формирования каталитической фазы и ее осаждение на носитель. Метод позволяет использовать такие носители, как металлы и их сплавы, имеющие ряд преимуществ перед оксидными.

**Цель** — получить нанесенные на металлические носители платина-кобальтовые каталитические фазы в автоклавных условиях и исследовать их свойства в реакции полного окисления пропана.

**Методы.** В качестве соединений-предшественников использовали двойной комплексное соединение  $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$  и простые аммиачные комплексы  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$  и  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ . Носителем служили стружка из нержавеющей стали (нс) и блочный материал «металлорезина» из нихрома (нх).

Автоклавный эксперимент проводили следующим образом. Во фторопластовый вкладыш помещали носитель, раствор соединения-предшественника и 0,01М КОН до рН 8–9. Систему вакуумировали в течение 60 минут, с последующим насыщением азотом. Герметизировали в металлическом автоклаве. Нагревали до 190 °C в течение 150 мин с постоянным перемешиванием. Охлаждали на воздухе 12 ч.

Порошкообразные продукты автоклавного термолиза исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, рентгенофазового анализа и оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Полученные катализаторы испытывали в реакции полного окисления пропана на проточной установке с анализом реакционной смеси газохроматографическим методом.

**Результаты.** Продукт автоклавного термолиза двойного комплексного соединения представляет собой мелкий порошок черного цвета, состоящий из крупных частиц смешанного оксида кобальта  ${\rm Co}_3{\rm O}_4$ , на котором происходит восстановление сферических частиц металлической платины. Состав продуктов подтвержден методом рентгенофазового анализа.

Таблица. Результаты каталитических испытаний

Катализатор	Носитель (материал/форма)	Степень превращения пропана (X) при температуре °C				
		200	250	300	350	400
Pt/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Двойной комплекс)	Нс/стружка	3,75	14,02	76,50	93,86	99,97
	Нх/металлорезина	2,69	15,43	73,06	95,98	99,97
Pt/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Аммиакаты)	Нс/стружка	0,24	26,66	82,98	_	_
Pt	Нс/стружка	2,29	51,46	94,30	97,92	99,97
	Нх/металлорезина	4,89	45,36	89,57	96,66	99,71

Активность многокомпонентного катализатора сравнивалась с активностью монометаллического платинового катализатора, полученного в аналогичных условиях на тех же металлических носителях (табл.). Было установлено, что при температуре выше 300 °C  $Pt/Co_3O_4$  катализатор проявляет активность, сопоставимую с активностью Pt на стружке из нержавеющей стали и на «металлорезине» из нихрома. При температуре

350 °C наблюдалась практически полная конверсия пропана на образцах. Отмечено, что природа и форма носителя не оказывают влияния на каталитические свойства многокомпонентных катализаторов. При сопоставлении результатов образцов, нанесенных на стружку из нержавеющей стали, но из разных соединений-предшественников, установлено, что каталитические фазы, осажденные из аммиакатов платины и кобальта, при 250–300 °C проявляют активность выше, чем полученные из двойного комплекса.

**Выводы.** Использование автоклавных технологий позволяет упростить процесс и сократить время приготовления катализаторов. Многокомпонентные каталитические фазы проявляют высокую активность в реакции окисления пропана, причем предпочтительнее в качестве соединения-предшественника использовать смесь аммиакатов, чем двойное комплексное соединение. Таким образом, применение автоклавной технологии и комплексных соединений-предшественников могут быть положены в основу перспективного метода получения гетерогенных катализаторов.

**Ключевые слова:** автоклавный термолиз; платина; кобальт; гетерогенные катализаторы; окисление пропана.

## Список литературы

- 1. Домонов Д.П., Печенюк С.И. Термическое разложение двойных комплексных соединений 3d-металлов // Вестник Кольского научного центра РАН. 2020. Т. 3, № 2. С. 5–4. DOI: 10.6060/rcj.2020641.6
- 2. Потемкин Д.И., Конищева М.В., Задесенец А.В., и др. Биметаллический катализатор  $Pt_{0.5}Co_{0.5}/SiO_2$ : приготовление, структура и свойства в реакции избирательного окисления СО // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59, № 4. С. 499—505. DOI: 10.1134/S0453881118040111
- 3. Снытников П.В., Юсенко К.В., Коренев С.В., и др. Биметаллические Со-Рt катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 2. С. 292–297.
- 4. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижаев А.М., Дорохова Л.И. Автоклавный синтез наноразмерных частиц Pd-Au и Pd-Pt на углеродных носителях // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8. С. 377—385. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-3-377-385
- 5. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижаев А.М. Синтез наночастиц Pd, Pt и Pd-Pt на углеродных нанотрубках в гидротермальных автоклавных условиях // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65, № 10. С. 1426—1433. DOI: 10.31857/S0044457X20100037
- 6. Тупикова Е.Н., Мальчиков Г.Д. Каталитические системы «металл платиновой группы-металлический носитель» // Катализ в промышленности. 2004. № 4. С. 44–50.
- 7. Tupikova E.N., Platonov I.A., Khabarova D.S. Hydrothermal synthesis of platinum-chromium oxidation catalysts on metal supports // J Kinetics and catalysis. 2019. Vol. 60, No. 3. P. 366–371. DOI: 10.1134/S0023158419030145

Сведения об авторах:

**Дарья Сергеевна Хабарова** — аспирант третьего года обучения, группа A306, естественнонаучный институт, кафедра химии; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия. E-mail: daria.s.khabarova@gmail.com

**Елена Николаевна Тупикова** — научный руководитель, кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры химии; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия. E-mail: nil-6ssau@mail.ru

**Игорь Артемьевич Платонов** — научный руководитель, доктор технических наук, профессор; заведующий кафедрой химии; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия. E-mail: pia@ssau.ru