

Итоговый отчет по конкурсу молодёжных поисковых проектов 2008.

«Разработка нанодисперсных биметаллических катализаторов на мезопористых покрытиях для микрореакторов селективного гидрирования α,β -ненасыщенных альдегидов»

Л.Н. Протасова, Е.В. Матус

Введение

Селективное гидрирование α,β -ненасыщенных альдегидов с получением соответствующих ненасыщенных спиртов имеет большое значение для производства продуктов в фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности. Гидрирование С Θ связи осложнено протеканием термодинамически более предпочтительных реакций гидрирования С=С связей. Показано, что при модифицировании катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Rh, Pd) более электроположительным металлом (Fe, Co, Sn) происходит значительное увеличение селективности образования целевых продуктов за счет образования специфических центров адсорбции альдегида по С Θ связи. Обычно введение компонентов биметаллических катализаторов в матрицу носителя проводят методом последовательной или совместной пропитки растворами неорганических предшественников металлов. Однако селективность таких катализаторов не является оптимальной из-за формирования в составе катализатора как моно-, так биметаллических фаз широкого состава. Таким образом, проблема приготовления селективных катализаторов гидрирования α,β -ненасыщенных альдегидов является актуальной.

Показано [1], что использование микроструктурированных реакторов позволяет успешно решать проблемы тонкого органического синтеза благодаря специфической высокоорганизованной структуре, большому соотношению поверхность/объем (10000-50000 м²/м³) и высоким коэффициентам теплопереноса (20000 – 25000 Вт/м²К). Синтез мезопористых материалов с развитой регулярной системой пор (MCM-48, SBA-16), доступной для крупных органических молекул-реагентов, открыл возможность разработки новых каталитических систем на их основе [2]. Новая методология синтеза мезопористых материалов с высокоупорядоченной структурой пор (кубической, гексагональной и др.) основана на самоорганизованной сборке таких структур в присутствии ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые выполняют роль формирующего агента. Высокая удельная поверхность (600-1000 м²/г) и объем пор (до 1 см³/г), узкое распределение пор по размерам обеспечивают высокий потенциал использования данных структурированных носителей в качестве пористого покрытия поверхности микроканалов реактора и матрицы для активного компонента. Анализ работ по синтезу биметаллических нанесенных катализаторов показал, что использование биметаллических комплексов в качестве соединений-предшественников активного компонента позволяет получать изолированные нанокластеры размером 1-2 нм заданного состава [3].

Таким образом, для решения проблемы разработки высокоселективных катализаторов гидрирования α,β -ненасыщенных альдегидов нами предлагается комплексный подход, основанный на достижении высокой структурной однородности каталитической системы на микро-, мезо – и нано- уровнях (рис.1).

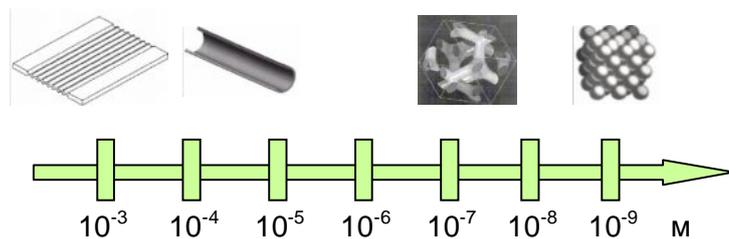


Рис.1. Уровни разработки катализатора - от «микро-» к «нано-»-:
микроструктурированная пластина,
канальная структура микрореактора,
мезопористое высокоорганизованное покрытие,
нанопоры нанокластеры.

Цель работы

Целью работы является разработка Pt-Sn нанодисперсных биметаллических катализаторов на мезопористых TiO_2 покрытиях для микрореакторов селективного гидрирования α,β -ненасыщенных альдегидов.

Основные задачи

Для достижения поставленной цели требуется решение следующих задач:

1. Разработка методов синтеза и приготовление TiO_2 мезоструктурированных покрытий с регулярной структурой пор.
2. Разработка методики синтеза и приготовление Pt-Sn комплексов заданного состава.
3. Разработка методов нанесения Pt-Sn комплексов в TiO_2 мезопористую матрицу.
4. Синтез каталитического Pt-Sn/ TiO_2 покрытия на стеклянные и кремниевые носители.
5. Исследование физико-химических свойств и закономерностей формирования Pt-Sn/ TiO_2 материалов.
6. Изучение активности Pt-Sn/ TiO_2 катализаторов в реакции селективного гидрирования цитраля.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1. Исследование влияния условий синтеза (природа предшественника, природа ПАВ, продолжительность старения исходного золь, температура прокаливания) TiO_2 порошков и покрытий на их свойства.
2. Исследование влияния условий нанесения (способ нанесения, температура, влажность) TiO_2 покрытий на их свойства.
3. Исследование влияния условий синтеза (природа растворителя, концентрация, состав газовой среды и др.) на состав Pt-Sn комплексов.

4. Исследование влияния условий введения Pt и Sn в TiO₂ (способ введения, природа предшественников металлов, природа растворителя, концентрация, температура и газовая среда при термообработке) на физико-химические свойства Pt-Sn/TiO₂.
5. Исследование физико-химических свойств Pt-Sn/TiO₂ материалов на различных стадиях синтеза (TiO₂ после сушки, TiO₂ после удаления ПАВ, Pt-Sn/TiO₂ после сушки, Pt-Sn/TiO₂ после термообработки) комплексом методов (РФА (рентгенофазовый анализ), спектроскопическая эллипсометрия, ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), ИК-спектроскопия, РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)). Установление закономерностей формирования Pt-Sn/TiO₂ катализаторов.
6. Исследование активности Pt-Sn/TiO₂ катализаторов в реакции гидрирования цитраля. Установление корреляционной зависимости между физико-химическими и каталитическими свойствами Pt-Sn/TiO₂ образцов.

Полученные важнейшие научные результаты и их обсуждение

1. Синтез и исследование мезопористого TiO₂ в виде порошка

Получены образцы мезопористого диоксида титана (порошок) золь-гель методом при использовании тетраизопророксида титана Ti(OiPr)₄ в качестве предшественника диоксида титана и Pluronic F127 (EO_xPO_yEO_x, EO = этиленоксид, PO = пропиленоксид, x = 106, y = 70) в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ). Исследовано влияние мольного соотношения ПАВ F127/Ti (0.005-0.009) и значения pH (1.5-2.0) в исходном золе на текстурные характеристики TiO₂ (Таблица 1).

Таблица 1

Условия синтеза и текстурные характеристики TiO₂ в виде порошка.

№	Отношение F127/Ti	Время старения, ч	pH исходного раствора	Удельная поверхность, м ² /г	Объём пор, см ³ /г
1	0	-	1.5	2	0.007
2	0.005	24	1.5	20	0.038
3	0.007	24	1.5	23	0.048
4	0.008	24	1.5	88	0.075
5	0.009	24	1.5	90	0.150
6	0.005	24	1.8	22	0.044
7	0.007	24	1.8	25	0.060
8	0.008	24	1.8	67	0.163
9	0.009	24	1.8	-	-
10	0.005	24	2.0	22	0.063
11	0.007	24	2.0	27	0.069
12	0.008	24	2.0	81	0.159
13	0.009	24	2.0	-	-

Методом РФА показано, что образцы TiO₂ имеют структуру анатаза, размер частиц составляет 20-50 нм, что хорошо согласуется с результатами исследования ПЭМ. По данным адсорбции N₂,

для образцов наблюдается IV тип изотермы адсорбции с гистерезисом при высоком парциальном давлении ($p/p_0 > 0.8$), что указывает, согласно литературным данным [4,5], на присутствие текстурной мезопористости (поры между первичными частицами). Средний диаметр пор равен ~ 30 нм. Как видно из таблицы 1, при одинаковом значении рН исходного золя с увеличением отношения ПАВ F127/Ti увеличивается объем пор диоксида титана и его удельная поверхность. С изменением рН объем пор практически не изменяется.

Отсутствие ожидаемой первичной мезопористости (поры внутри первичных частиц) и относительно невысокие значения удельной поверхности, по-видимому, обусловлены высокой температурой (500°C) прокаливания TiO₂. Возможно, что оптимизация стадии удаления ПАВ (например, экстракция этанолом) позволит преодолеть указанные недостатки.

Полученные образцы диоксида титана были использованы в качестве носителей при синтезе Pt-Sn/TiO₂ катализаторов в виде порошка.

2. Синтез и исследования мезопористого TiO₂ в виде покрытия пластин

В ходе работы была разработана и оптимизирована методика синтеза нанесенных плёнок диоксида титана на носителях из кремния, пирексного стекла и титана. Мезопористые пленки диоксида титана получали методом центрифугирования («spin-coating») при 1500 об./мин, с использованием Ti(OiPr)₄ и Ti(OBut)₄ в качестве источников титана и неионных ПАВ Pluronic F127 и P123 в качестве структурно-формирующего агента. Исследовано влияния мольного соотношения ПАВ F127/Ti(OiPr)₄ ($6 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$) и рН (1.5-2.0) в исходном золе, а также времени старения (8-240 часов) на свойства TiO₂ пленок.

Методом РФА при малых углах было показано, что у образцов, полученных из раствора с соотношением F127/Ti < 0.006, не обнаружено какой-либо упорядоченной структуры. У образцов, полученных из раствора с соотношением F127/Ti 0.006 – 0.009, на рентгенограмме присутствуют интенсивные пики при $2\theta \approx 2$ (рис.1), указывающие на наличие гексагональной структуры. Установлено, что параметр элементарной ячейки уменьшается от 9.3 до 7 нм с увеличением содержания ПАВ от $6 \cdot 10^{-3}$ до $9 \cdot 10^{-3}$ в исходном растворе (рН = 1.5). В образцах с соотношением F127/Ti 0.009, гексагональная структура сохраняется после хранения образца в течение 8 недель при комнатной температуре на воздухе (рис. 2а), тогда как в образцах с меньшим содержанием ПАВ, структура разрушается и становится неупорядоченной, что было подтверждено методом ПЭМ (рис. 2б). Проблему, вероятнее всего, можно решить увеличением времени прокаливания плёнок для стабилизации структуры.

Согласно данным РФА, при увеличении рН от 1.5 до 1.8 параметр ячейки уменьшается от 7.0 до 6.6 нм (ПАВ F127/Ti = 0.009). При рН 2.0 упорядоченной структуры не наблюдалось, что указывает на нехватку H⁺ для полного протонирования алкоксидных групп прекурсора.

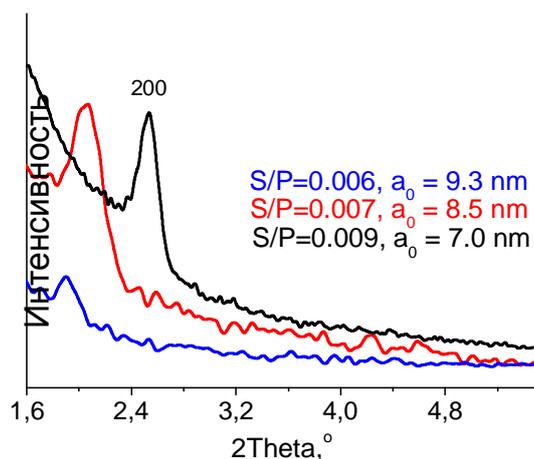


Рис.2. РФА TiO_2 пленок, полученных при вариации мольного отношения ПАВ F127(S)/Ti (P).

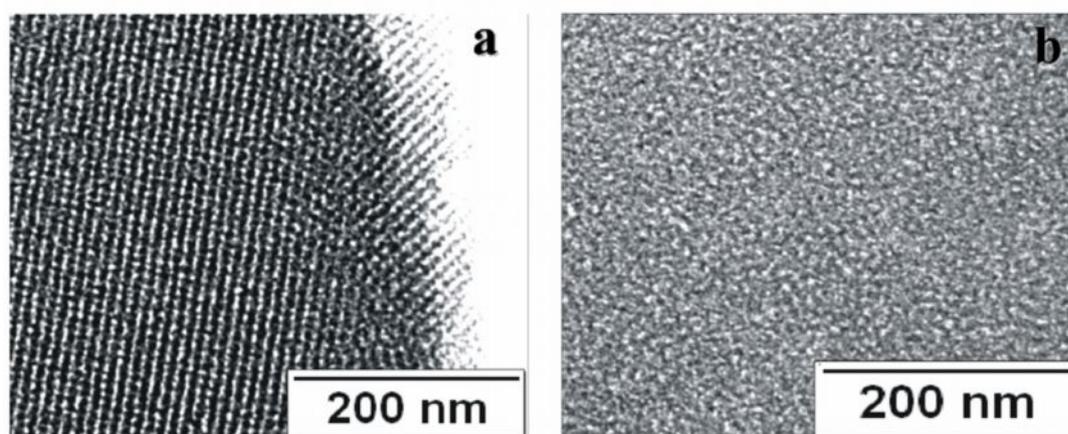


Рис.3. Снимки ПЭМ TiO_2 пленок, полученных при вариации мольного отношения ПАВ F127(S)/Ti (P): (a) – $S/P = 0.009$, (b) – $S/P = 0.007$.

На конечном этапе синтеза ПАВ удаляли с помощью прокаливания при 300°C и давлении 10 мбар. При данных условиях происходит полное удаление ПАВ, что было подтверждено методом ИК-спектроскопии. После прокаливания при 300°C , толщина плёнки существенно уменьшается из-за усадки структуры (определено методом спектроскопической эллипсометрии), которая происходит перпендикулярно по отношению к поверхности носителя. В среднем усадка составляет около 50%.

Выбраны следующие условия синтеза мезопористых TiO_2 пленок, обеспечивающие формирования пленок с упорядоченной гексагональной структурой пор, толщиной ~ 200 нм и пористостью 25%: ПАВ = F127, кислота - CF_3COOH , $\text{pH} = 1.5$, ПАВ/Ti = 0.009, $t(\text{старения золя}) = 24$ ч, $T(\text{прокаливания пленки}) = 300^\circ\text{C}$.

Полученные TiO_2/Ti образцы были использованы как носители при синтезе Pt-Sn/ TiO_2 катализаторов в виде покрытия Ti пластин.

3. Синтез и исследование Pt и Pt-Sn карбонильных комплексов

Оптимизирована методика синтеза и проведен синтез Pt и Pt-Sn карбонильных комплексов при вариации: природы растворителя (спирт; ацетон; тетрагидрофуран (ТГФ)); концентрации металлов (0.5 мгPt/мл, 2 мгPt/мл; 10 мгPt/мл); продолжительности стадий синтеза (2-24 ч); состава газовой среды (CO, Ar). Схема 1 представляет основные этапы синтеза Pt и Pt-Sn карбонильных комплексов.

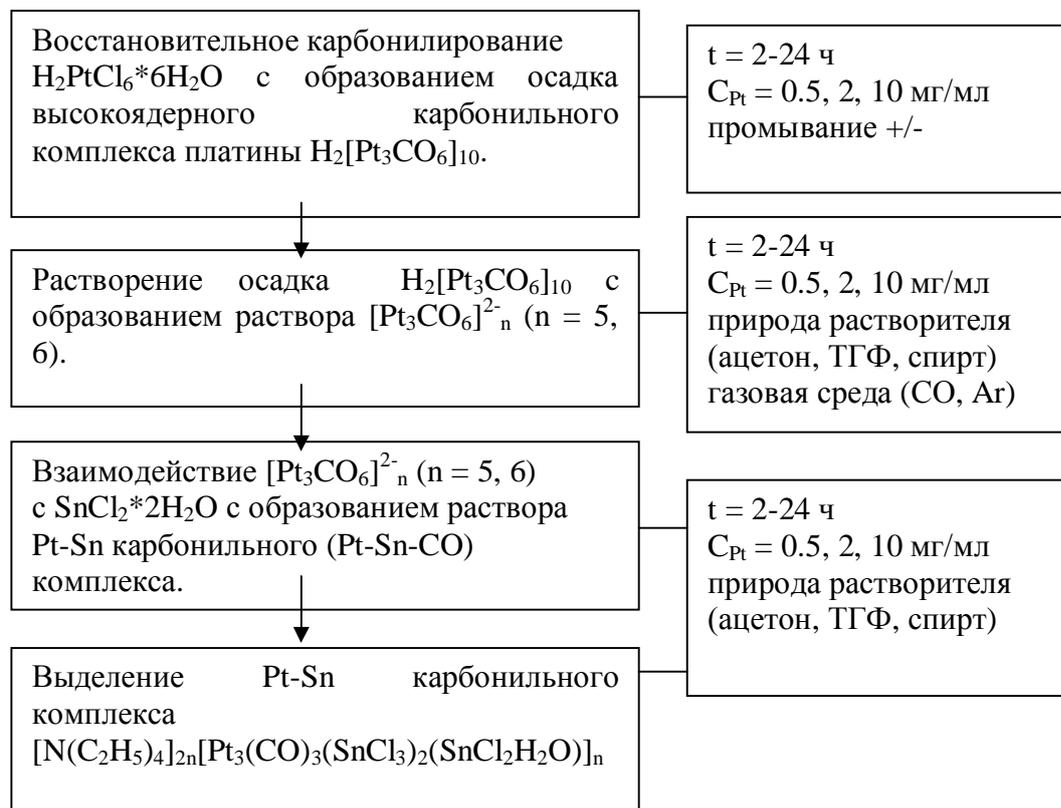


Схема 1. Этапы синтеза Pt и Pt-Sn карбонильных комплексов.

Показано, что необходимыми условиями образования $\text{H}_2[\text{Pt}_3\text{CO}_6]_n$ ($n = 5, 6$) являются: отсутствие стадии промывания осадка $\text{H}_2[\text{Pt}_3\text{CO}_6]_{10}$; атмосфера CO в ходе растворения $\text{H}_2[\text{Pt}_3\text{CO}_6]_{10}$, продолжительность реакции восстановительного карбонилирования не менее 6 ч (рис.4). Вариация содержания воды в растворителе от 0.5 до 1 об.% не оказывает влияния на состав Pt-карбонильного комплекса.

На рис. 5 представлены типичные ИК-спектры исследуемых растворов Pt карбонильных комплексов при варьировании концентрации Pt (2 мг/мл, 10 мг/мл). В ИК-спектрах исследуемых растворов Pt карбонильных комплексов наблюдается две полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям концевых ($2055-2065 \text{ см}^{-1}$) и мостиковых ($1870-1890 \text{ см}^{-1}$) CO лигандов комплекса.

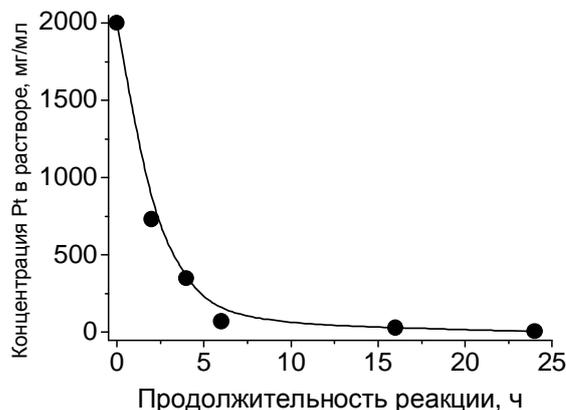


Рис. 4. Зависимость концентрации Pt в надосадочном растворе от продолжительности реакции восстановительного карбонилирования.

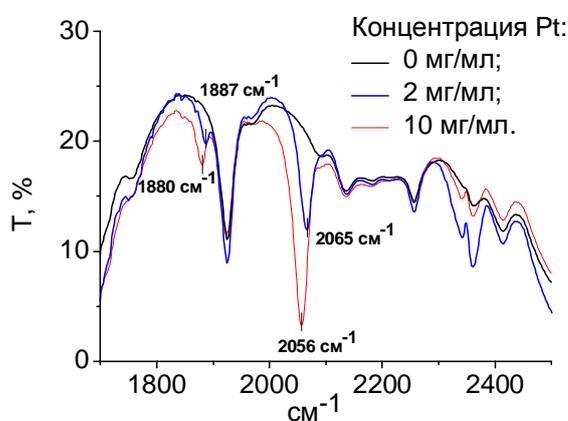


Рис. 5. ИК-спектры растворов Pt карбонильных комплексов в этиловом спирте.

На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что ядерность (n) комплекса $[\text{Pt}_3\text{CO}_6]_n^{2-}$ зависит от природы растворителя и концентрации платины в исходном растворе H_2PtCl_6 . В случае концентрации 2 мгPt/мл при использовании ацетона или тетрагидрофурана в качестве растворителя происходит образование карбонильного комплекса платины с ядерностью $n=5$ $[\text{Pt}_3\text{CO}_6]_5^{2-}$, а при использовании этилового спирта - с ядерностью $n=6$. В случае более концентрированного исходного раствора платины (10 мгPt/мл) во всех используемых растворителях (ацетон, тетрагидрофуран, этиловый спирт) происходит образование карбонильного комплекса платины с ядерностью $n=5$ $[\text{Pt}_3\text{CO}_6]_5^{2-}$.

Методом ИК-спектроскопии показано, что при взаимодействии SnCl_2 с карбонильным комплексом платины $[\text{Pt}_3\text{CO}_6]_n^{2-}$ ($n = 5, 6$) высокоядерный каркас исходного Pt-карбонильного комплекса сохраняется ($\nu_{\text{CO}} = 2058 \text{ см}^{-1}$) и происходит замещение мостикового CO лиганда на Sn-содержащий лиганд (отсутствие колебаний при $\nu_{\text{CO}} = 1887 \text{ см}^{-1}$).

Установлено, что для Pt-Sn карбонильного комплекса, осажденного из спиртового раствора, атомное отношение Pt : Sn соответствует расчетному и составляет 1:1.

4. Синтез и исследование Pt-Sn/TiO₂ катализаторов в виде порошков.

С целью разработки высокоселективных Pt-Sn/TiO₂ катализаторов гидрирования ненасыщенных альдегидов проведен синтез и исследование физико-химических свойств Pt-Sn/TiO₂ при вариации: метода введения металлов (адсорбция, пропитка); природы предшественника металлов (H₂PtCl₆*6H₂O+SnCl₂*2H₂O; Pt-Sn-CO комплекс); природы растворителя (спирт; ацетон; тетрагидрофуран (ТГФ)); концентрации металлов (0.5 мгPt/мл, 2 мгPt/мл; 10 мгPt/мл); продолжительности адсорбции (2 ч; 24 ч); отношения объема раствора к массе носителя (20/1; 100/1 мл/г); условий активации (H₂/400°C/2ч; вакуум 190°C/2ч; вакуум 220°C/2ч). Перечень основных полученных Pt-Sn/TiO₂ образцов и условия их синтеза указаны в Таблице 1. Ряд катализаторов исследован методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и методом просвечивающей электронной спектроскопии. На основании анализа полученных данных можно заключить:

1. Содержание Pt и Sn в Pt-Sn/TiO₂ катализаторах, полученных методом адсорбции, зависит от природы растворителя и увеличивается в следующем ряду: ацетон < спирт < тетрагидрофуран, что, по-видимому, обусловлено различной растворимостью Pt-Sn-CO комплекса.
2. Содержание Pt и Sn в Pt-Sn/TiO₂ катализаторах, полученных методом адсорбции, увеличивается при увеличении: концентрации Pt-Sn карбонильного комплекса в растворе; отношения объема раствора к массе носителя; продолжительности адсорбции. При этом происходит увеличение среднего и максимального размера частиц, уширение распределения частиц по размерам (РЧР).
3. При активации высушенных Pt-Sn/TiO₂ образцов в вакууме при 190°C/2ч по сравнению с активацией H₂/400°C/2ч наблюдается уменьшение максимального размера частиц, более узкое распределение частиц по размеру при практически одинаковом среднем размере частиц.
4. Определены условия синтеза Pt-Sn/TiO₂ катализатора (растворитель – этиловый спирт; концентрация раствора - 2 мгPt/мл, 1.2 мгSn/мл; соотношение объема раствора к массе носителя – 20/1 мл/г; продолжительность адсорбции – 24 ч), обеспечивающие высокую дисперсность частиц (средний размер 1.5 нм) и узкое распределение частиц по размерам (1-3 нм) (рис. 6).

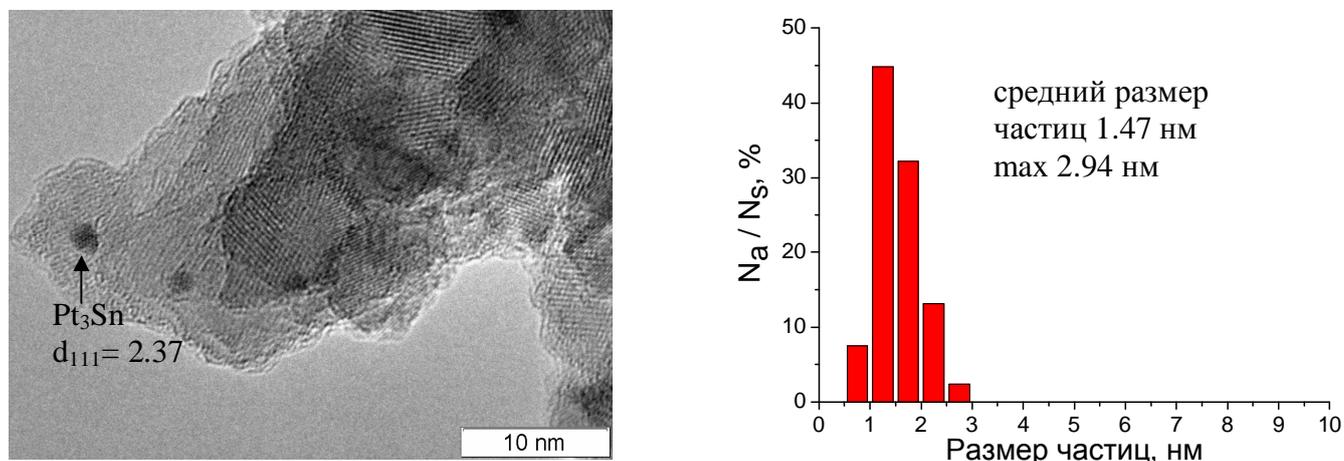


Рис. 6. Снимок ПЭМ и РЧР для Pt-Sn/TiO₂ катализатора (обр.4, табл.1).

Методом РФА показано, что для Pt-Sn/TiO₂ образцов, полученных путем адсорбции Pt-Sn-CO комплекса, наблюдается только фаза носителя - TiO₂ (анатаз). Согласно данным ПЭМ, наблюдаемые частицы представляют собой сплав Pt₃Sn. Как видно из табл. 1, атомное отношение Pt/Sn в полученных образцах выше теоретического (1:1), что указывает на модификацию состава исходного Pt-Sn карбонильного комплекса в процессе адсорбции или последующей промывки Pt-Sn/TiO₂ образцов. Вероятно, часть Sn в образце находится в высокодисперсном состоянии на поверхности носителя.

При синтезе Pt-Sn/TiO₂ катализаторов методом пропитки с использованием в качестве предшественников металлов H₂PtCl₆·6H₂O и SnCl₂·2H₂O происходит уширение РЧР (максимальный размер частиц 20 нм). Средний размер частиц составляет 1.5-2 нм, что близко к значениям, полученным для Pt-Sn/TiO₂ образцов, приготовленных с использованием Pt-Sn карбонильных комплексов в качестве предшественников металлов. По результатам ПЭМ, в образцах наблюдаются частицы различного состава: Pt, Pt₃Sn (преимущественно), Pt₂Sn₃. Учитывая, что заданное соотношение Pt:Sn в образцах составляет 1:1 (по данным химического анализа 1.3-1.4), можно полагать, что часть олова находится в высокодисперсном состоянии на поверхности носителя. На EDX спектрах сигнал Sn от участка поверхности Pt-Sn/TiO₂, не содержащей частиц, находится на уровне шума.

Исследование каталитической активности Pt-Sn/TiO₂ катализаторов показало (табл. 1), что их селективность по ненасыщенным спиртам (нерол+гераниол) существенно выше (40-90%), чем в случае Pt/TiO₂ катализатора (3%). Из анализа полученных данных следует, что селективность образования ненасыщенных спиртов увеличивается от 40 до 90% с увеличением среднего диаметра частиц от 1.5 до 3.2 нм. В качестве побочных продуктов выступают цитронеллол и цитронеллаль. В случае катализаторов, полученных методом адсорбции Pt-Sn-CO комплекса, начальное значение TOF составляют 0.2-0.5 мин⁻¹. Более высокое TOF (3.3 мин⁻¹) наблюдается для Pt-Sn/TiO₂, полученного с использованием в качестве предшественников металлов H₂PtCl₆·6H₂O и SnCl₂·2H₂O соединений. Возможно, это обусловлено увеличением доли крупных частиц или наличием однокомпонентных немодифицированных оловом Pt частиц в этом образце.

4. Синтез и исследование Pt-Sn/TiO₂ катализаторов в виде пленок.

Проведен синтез каталитического покрытия Pt-Sn/TiO₂ на поверхности титановых пластин методом адсорбции Pt-Sn-CO комплекса при использовании этилового спирта в качестве растворителя при вариации концентрации раствора (0.5 мг/мл, 2 мг/мл, 3 мг/мл) и продолжительности адсорбции (20 мин, 2 ч, 24 ч, 96 ч). Нарботана серия (40 пластин) Pt-Sn/TiO₂/Ti образцов для исследования их каталитической активности в реакции селективного гидрирования цитраля.

Согласно данным эллипсомерии, для Pt-Sn/TiO₂/Ti образца, полученного при продолжительности адсорбции 96 ч, наблюдается уменьшение пористости (от 25 до 8 %) и среднего размера пор (от 3.5 до 1.5 нм) по сравнению с исходным TiO₂/Ti образцом. Методом ПЭМ показано, что средний размер частиц составляет 9.1 нм. При сокращении продолжительности адсорбции до 24 ч наблюдается уменьшение среднего размера частиц до 2.2 нм. Сделано предположение, что сокращение продолжительности адсорбции позволит сохранить исходные текстурные характеристики для Pt-Sn/TiO₂/Ti образца.

Степень выполнения поставленных задач

Заявленные этапы работы выполнены на 90%.

Направления дальнейших исследований

В дальнейшем планируется:

- исследование Pt-Sn/TiO₂ образцов (порошки, пленки) методом ИК-спектроскопии и ПЭМ.
- исследование каталитических свойств Pt-Sn/TiO₂ образцов (порошки, пленки).
- синтез каталитического покрытия Pt-Sn/TiO₂ на поверхности стенок микрореактора и исследование селективного гидрирования цитраля в микрореакторе.

Публикации

1. L.N. Protasova, E.V. Rebrov, E.V. Matus, Z.R. Ismagilov, J.C. Schouten, Highly dispersed bimetallic catalysts supported on mesoporous titania films for applications in gas-liquid microstructured reactor. // Abstr. of 14 International Congress on Catalysis. Seoul, Korea, July 13-18, 2008. P. 395.
2. L.N. Protasova, E.V. Rebrov, E.V. Matus, Z.R. Ismagilov, J.C. Schouten, Highly dispersed supported Pt-Sn/TiO₂ catalysts derived from mixed metal cluster precursors for selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes, Xth Netherlands Catalysis and Chemistry Conference. Noordwijkerhout, The Netherlands, March 2-4, 2009.
3. Z.R. Ismagilov, E.V. Matus, I.Z. Ismagilov, L.N. Protasova, A.M. Yakutova, M.A. Kerzhentsev, E.V. Rebrov, J.C. Schouten, Design of Pt-Sn catalysts on mesoporous titania films for microreactor application. // Abstract of ICOSCAR-3. Ischia, Italy, September 27-30, 2009. В печати (accepted as ORAL presentation).
4. Z.R. Ismagilov, E.V. Matus, I.Z. Ismagilov, L.N. Protasova, M.A. Kerzhentsev, P. Bernhardt, F. Garin, E.V. Rebrov, J.C. Schouten, Effect of synthesis conditions on stability of Pt-Sn/TiO₂ catalysts towards deactivation in citral selective hydrogenation. // International Symposium on Catalyst Deactivation, Delft, The Netherlands, October 25 - 28, 2009. В печати (accepted as POSTER presentation).
5. M.A. Kerzhentsev, E.V. Matus, I.Z. Ismagilov, L.N. Protasova, E.V. Rebrov, Z.R. Ismagilov, J.C. Schouten, Development of highly selective Pt-Sn catalysts on mesoporous titania for hydrogenation of citral to unsaturated alcohols // EuropaCat 2009, Salamanca, Spain, August 30 – September 4, 2009.

Литература

1. D. Kralisch, G. Kreisel // Chem. Eng. Science 62 (2007) 1094-1100.
2. A. Crosman, W. F. Hoelderich // Catal. Today 121 (2007) 130-139.
3. J.M. Thomas, R. Raja, B.F.G. Johnson, T.J. O'Connell, G. Sankar, T. Khimyak // Chem. Com. (2003) 1126.
4. T.R. Pauly, Y. Liu, T.J. Pinnavaia, S.J.L. Billinge, T.P. Rieker, J. Am. Chem. Soc. 121 №38 (1999) 8835-8842.
5. T.-D. Nguyen, M.B. Song, E.J. Kim, E.W. Shin, Micropor. Mesopor. Mater. 119 (2009) 290-298.

Таблица 1. Условия синтеза и состав PtSn/TiO₂ катализаторов

№	Условия синтеза							Состав по данным хим. анализа ² , масс.%			d ³ , нм	Начальная ТОФ, min ⁻¹	Селективность, % (при 96-98% конверсии цитраля)	
	природа предшественников металлов	способ синтеза	растворитель	концентрация Pt и Sn в растворе, мг/мл		соотношение V _{раствора} /масса TiO ₂ мл/г	t ¹ , ч	условия активации	Pt	Sn				Pt:Sn _{атом}
				Pt	Sn									
1	Pt-Sn-CO ⁴	A ⁵	Э	2	1.2	20/1	24	H ₂ /400°C/2 ч	0.61	0.25	1.5:1	1.1		
2	Pt-Sn-CO	A	Ац	2	1.2	20/1	24	H ₂ /400°C/2 ч	0.05	0.04	1.2:1	0.74		
3	Pt-Sn-CO	A	Т	2	1.2	20/1	24	H ₂ /400°C/2 ч	4.04	1.75	1.5:1	2.21	0.2	82
4	Pt-Sn-CO	A	Э	2	1.2	20/1	24	вакуум/190°C/2 ч	0.61	0.25	1.5:1	1.47	0.2	40
5	Pt-Sn-CO	A	Э	2	1.2	20/1	2	вакуум/190°C/2 ч	0.42	0.37	0.7:1	2.57		
6	Pt-Sn-CO	A	Э	0.5	0.3	20/1	24	вакуум/190°C/2 ч				1.96		
7	Pt-Sn-CO	A	Э	10	6	20/1	24	H ₂ /400°C/2 ч	3.55	2.80	1.8:1	3.19	0.54	90
8	Pt-Sn-CO	A	Э	2	1.2	100/1	24	H ₂ /400°C/2 ч	1.62	0.58	1.7	2.71		
9	Pt-Sn-CO	A	Э	2	1.2	100/1	24	вакуум/190°C/2 ч	1.62	0.58	1.7	2.33		
10	Pt-Sn-CO	A	Э	2	1.2	100/1	24	вакуум/220°C/2 ч	1.62	0.58	1.7	2.21		
11	Pt-Sn-CO	A	Э	2	1.2	100/1	2	вакуум/190°C/2 ч	1.94	1.13	1:1	2.21		
12	Pt-CO ⁵	A	Э	2	0	20/1	24	вакуум/190°C/2 ч	1.98	0	-			
13	Pt-CO	A	Э	2	0	20/1	24	H ₂ /400°C/2 ч	1.98	0	-		5.6	3
14	Pt-Sn-CO	П	Ац	2	1.2	20/1	-	H ₂ /400°C/2 ч	3.46	1.33	1.6:1		0.35	80
15	Pt-Sn-CO	П	Э	2	1.2	20/1	-	H ₂ /400°C/2 ч	4.01	1.35	1.8:1			
16	Pt-Sn-CO	П	Т	2	1.2	20/1	-	H ₂ /400°C/2 ч	3.67	2.29	1:1	1.6		
17	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O SnCl ₂ ·2H ₂ O	ПП	Э	33	20	0.6/1	-	H ₂ /400°C/2 ч	2.16	1.05	1.3:1	1.47		
18	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O SnCl ₂ ·2H ₂ O	СП	Э	33	20	0.6/1	-	H ₂ /400°C/2 ч	2.16	0.95	1.4:1	1.84	3.3	85

¹Продолжительность адсорбции; ²Анализ выполнен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой;

³Средний размер частиц по данным просвечивающей электронной спектроскопии; ⁴H₂[Pt₃(CO)₃(SnCl₃)₂(SnCl₂H₂O)]_n; ⁵H₂[Pt₃(CO)₆]₆.

⁵А-адсорбция, П-пропитка, ПП-последовательная пропитка, СП-совместная пропитка, Э-этанол, Ац-ацетон, Т-тетрагидрофуран.