

КАТАЛИЗАТОРЫ Pt/(Ga)Al₂O₃, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ

© О. Б. Бельская^{1,3}, А. И. Низовский^{2,3}, Т. И. Гуляева¹,
Н. Н. Леонтьева¹, В. И. Бухтияров²

¹ Центр новых химических технологий Института катализа им. Г. К. Борескова
Сибирского отделения РАН (Омский филиал),
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54

² Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

³ Омский государственный технический университет,
644050, г. Омск, пр. Мира, д. 11
E-mail: obelska@ihcp.ru

Поступила в Редакцию 2 декабря 2019 г.

После доработки 2 декабря 2019 г.

Принята к публикации 2 декабря 2019 г.

Продукты взаимодействия активированного алюминия с водой были использованы в качестве предшественника оксидного носителя катализаторов. Показана возможность изменять состав оксидной фазы посредством варьирования природы активатора (галлий и Ga–In-эвтектика). Установлено, что в процессе синтеза катионы галлия входят в структуру оксида алюминия посредством вытеснения алюминия из тетраэдрического положения. Продемонстрировано влияние содержания галлия в составе носителя на его текстурные и кислотно-основные свойства. Присутствие галлия в составе катализатора приводит к модифицированию каталитических свойств платины, которое заключается в подавлении реакций гидрогенолиза C–C-связей в реакции превращения пропана.

Ключевые слова: активированный алюминий; оксид алюминия; галлий; платиновый катализатор; дегидрирование пропана

DOI: 10.31857/S0044461820010132

Галлийсодержащие системы являются объектом интенсивных исследований как оксидные катализаторы дегидрирования легких алканов [1–4] и селективного восстановления NO_x углеводородами [5–7]. В отличие от массивных Ga₂O₃ нанесенные преимущественно на оксид алюминия оксиды галлия проявляют повышенную активность и стабильность в результате формирования твердого раствора между Ga₂O₃ и Al₂O₃ [1, 8]. Не менее важным направлением является использование галлийсодержащих оксидов в качестве носителей катализаторов. Известна способность галлия модифицировать свойства платины в составе катализаторов Pt/Ga₂O₃, Pt/Ga₂O₃–Al₂O₃ [9, 10], GaPt/Al₂O₃ [11] в реакциях алкилирования и гидрирования бензола, превращения алканов, паровом ри-

форминге метанола. Было показано, что в результате добавления галлия в алюмоплатиновый катализатор возрастает дисперсность нанесенного металла и стабильность каталитической системы в дегидроциклизации н-гексана [11]. В то же время при введении галлия наблюдали уменьшение удельной поверхности оксида алюминия, а также дисперсности нанесенной платины и ее гидрирующей активности [9]. Замена части атомов алюминия на галлий в составе смешанного оксида привела к росту активности платиновых катализаторов в превращении пропана при сохранении высокой селективности образования пропилена и подавлении реакции гидрогенолиза C–C-связей [12].

Для реализации модифицирующего эффекта галлия необходимо обеспечение высокой степени

его взаимодействия с другими компонентами катализатора, которая обеспечивается выбором метода синтеза. Так, для формирования твердого раствора Ga₂O₃–Al₂O₃ эффективными являются методы соосаждения [1, 12, 13], пиролиза аэрозоля [14], сольвотермический [15], золь-гель синтез [16, 17], в отдельных работах — пропиточный метод [18, 19]. В качестве принципиально другого подхода к синтезу алюмогаллиевых композиций можно рассматривать их получение из продуктов реакции алюминия, активированного галлием или галлиевой эвтектикой, с водой. Активирующую обработку алюминия для повышения его реакционной способности по отношению к воде используют с целью получения водорода в компактных водородных картриджах [20–22]. Для активации используется как чистый галлий, так и галламы различного состава. При этом актуальной задачей является рациональное использование побочных продуктов данной реакции — гидроксидов алюминия и галлия. Наряду с направлением, связанным с возвращением в качестве сырья в электрохимический цикл получения алюминия [23, 24], рассматривается возможность синтеза адсорбентов и катализаторов на их основе.

В отличие от традиционного механоактивирования алюминия в присутствии галлам или чистого галлия авторами [20–22, 25] была показана возможность активирования массивного алюминия или коммерческих сплавов на его основе Ga–In-эвтектикой без дополнительной механохимической обработки. В дальнейшем продукты реакции активированного таким образом алюминия с водой были использованы для получения носителя платинового катализатора [25]. Данный подход к синтезу алюмогаллиевых композиций является перспективным, поскольку позволяет в зависимости от состава эвтектического сплава, условий активации и реакции варьировать состав продуктов гидролиза и свойства соответствующих оксидных материалов.

В настоящей работе в качестве предшественников оксидных носителей были использованы продукты взаимодействия с водой массивного коммерческого алюминия, предварительно активированного как Ga–In-эвтектикой, так и галлием. Полученные на их основе Ga₂O₃–Al₂O₃ носители существенно различались содержанием галлия и были использованы для приготовления платиновых катализаторов.

Целью работы было показать возможность варьирования адсорбционных и кислотно-основных свойств алюмогаллиевых носителей в зависимости от состава, а также исследовать свойства платиновых катализаторов, полученных на их основе.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для получения носителя использовался литой коммерческий алюминиевый сплав А0 (ГОСТ 11069–74), из которого были механически вырезаны образцы для активации. Для активации использовались либо эвтектический Ga–In-сплав, содержащий 75 мас% Ga и 25 мас% In, либо жидкий галлий марки Гл-0. Обработка проводилась в соответствии с методикой, описанной ранее [21], посредством смачивания галламой поверхности среза при $T = 150^\circ\text{C}$ в сухой атмосфере в течение 100 и 300 ч для указанных активаторов соответственно. Реакцию активированного продукта с водой проводили при атмосферном давлении в 100 см³ реакторе из нержавеющей стали, внешняя поверхность которого была покрыта теплоизоляционным материалом. Количество дистиллированной воды для проведения реакции было взято с пятикратным избытком относительно стехиометрии реакции. Процесс гидролиза алюминия, активированного эвтектическим Ga–In-сплавом, проходил с интенсивным выделением водорода, повышением температуры реакционной среды от 25 до 90°C и скоростью, существенно превышающей скорость гидролиза алюминия, активированного галлием. После удаления индия центрифугированием (Centrifuge 5702 R, Eppendorf) из одного из продуктов реакции полученные гидроксиды прокаливали при температуре 550°C в течение 3 ч. Согласно данным химического анализа полученные оксиды содержали 2.2 мас% Ga и 0.17 мас% In [образец Al₂O₃(Ga-2)] и 25.4 мас% Ga [образец Al₂O₃(Ga-25)].

Для приготовления катализаторов в качестве соединения предшественника платины использовали платинохлористоводородную кислоту (ОАО АУРАТ, ТУ 6-09-2026–87). Ее сорбцию на Al₂O₃(Ga-2), Al₂O₃(Ga-25) и образце сравнения γ -Al₂O₃ (CONDEA) выполняли из избытка водных растворов ($5.0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) при соотношении объемов раствора и носителя, равном 10:1. В течение 1 ч происходило полное извлечение металлокомплекса из пропиточного раствора. После стадий сушки при 25 и 120°C и прокалки при 550°C проводилось восстановление платины в токе водорода при 550°C.

Концентрацию платины в растворах, а также содержание платины, галлия и индия в образцах после их растворения в кислотах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Varian 710-ES, Agilent Technologies.

Фазовый состав оксидных образцов с различным содержанием галлия был исследован методом

рентгенофазового анализа (РФА) в интервале углов дифракции $2\theta = 5\text{--}80^\circ$ (дифрактометр D8 Advance Bruker с монохроматизированным $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучением) с шагом сканирования 0.05° и временем интегрирования сигнала 2 с на точку. Для уточнения параметров решетки были зарегистрированы дифрактограммы с добавлением внутреннего стандарта Si (SRM640b) в диапазоне углов дифракции $2\theta = 40\text{--}70^\circ$ с шагом сканирования 0.02° и временем интегрирования 4 с на точку. Для расшифровки дифрактограмм использовалась база данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2. Для уточнения параметров решетки применялась программа TOPAS 4.2. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали с использованием формулы Селякова–Шеррера по пику (440) для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Погрешность определения составляла ± 0.3 нм.

Морфологию прокаленного продукта взаимодействия активированного алюминия с водой исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6610LV, JEOL). Для проведения локального химического анализа применяли метод рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии с использованием приставки INCAx-act, Oxford Instruments.

Спектры ЯМР ^{27}Al образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-2})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-25})$ были получены на ЯМР-спектрометре (Avance-400, Bruker) с многоядерным датчиком SB4 в условиях простого одноимпульсного эксперимента при вращении образцов под магическим углом в роторах из диоксида циркония. Были использованы следующие параметры эксперимента: резонансная частота — 104 МГц, длительность импульсов — 2.5 мкс, интервал повторения импульсов — 0.5 с, ширина окна — 20 800 Гц, число точек на спектр — 4096, внешний стандарт — раствор AlCl_3 .

Изотермы адсорбции–десорбции азота при 77.4 К получали на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020M Micromeritics в интервале равновесных относительных давлений p/p_0 от 10^{-3} до 0.996. Образцы, прокаленные при 550°C , вакуумировали при 300°C в течение 6 ч. Расчеты удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) выполняли в интервале равновесных относительных значений паров азота $p/p_0 = 0.05\text{--}0.25$ по изотерме адсорбции с учетом значения молекулярной площади азота в заполненном монослое 0.162 нм². Значения адсорбционного объема пор ($V_{\text{адс}}$) определяли по величине адсорбции азота при $p/p_0 = 0.990$, принимая плотность адсорбата равной плотности нормальной жидкости 0.808 г·см⁻³. Для получения кривых распределения пор по размерам (КРПР) применяли метод ВЈН для адсорбцион-

ной ветви, в расчетах использовали цилиндрическую модель несвязанных пор.

Исследование процессов десорбции аммиака (ТПД- NH_3) и поглощения водорода при температурно-программируемом восстановлении платины (ТПВ- H_2) проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 Micromeritics с детектором по теплопроводности. При ТПД- NH_3 образцы, прокаленные при 550°C , дополнительно нагревали в токе 10% $\text{O}_2\text{--He}$ до 550°C и охлаждали в токе He до 100°C . Адсорбцию аммиака проводили при температуре 100°C в течение 30 мин, используя калиброванную смесь 10 об% NH_3 в гелии. Слабосвязанный аммиак убирали продувкой гелием при температуре 100°C в течение 60 мин. ТПД аммиака проводили в температурной области $100\text{--}550^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10 град·мин⁻¹. Скорость потока гелия через реактор с образцом составляла 30 см³·мин⁻¹. В экспериментах по ТПВ H_2 платины использовали смесь 10% $\text{H}_2\text{--Ar}$. Для последующего определения дисперсности нанесенного металла с помощью монооксида углерода $D(\text{CO})$ хемосорбцию молекул-тестов проводили после ТПВ и охлаждения катализатора в инертном газе до комнатной температуры. Дисперсность металла рассчитывали с учетом стехиометрии сорбции $\text{CO}:\text{Me} = 1:1$.

Реакцию дегидрирования пропана проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (загрузка 0.5 г) при 550°C , атмосферном давлении, мольном отношении $\text{H}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 0.25$ и массовой скорости подачи сырья 8 г·ч⁻¹. Длительность каждого эксперимента составляла 5 ч. Перед испытанием катализаторы были прокалены при 550°C и восстановлены в токе водорода непосредственно в каталитической установке при 550°C . Состав продуктов анализировали хроматографически (Цвет 500, колонка Rt-Alumina PLOT, 50 м, пламенно-ионизационный детектор) в режиме on-line. Параметр дезактивации катализаторов (ДП) [12] вычисляли по формуле $\text{ДП} = (X_{\text{нач}} - X_{\text{кон}})X_{\text{нач}}^{-1} \cdot 100\%$, где $X_{\text{нач}}$ и $X_{\text{кон}}$ — степени превращения пропана после проведения реакции в течение 1 и 5 ч.

Обсуждение результатов

Исследование оксидных носителей. Использование при обработке алюминия различных активирующих агентов — эвтектического Ga–In-сплава и жидкого галлия — позволило после взаимодействия данных образцов активированного алюминия с водой получить продукты, различающиеся химическим соста-

вом. Их дальнейшая термоокислительная обработка привела к формированию оксидной фазы, исследование которой было выполнено с точки зрения контроля параметров, важных для носителей катализаторов. Исследование структурных характеристик, текстурных параметров и кислотно-основных свойств алюмогаллиевых оксидных носителей с содержанием галлия 2.2 и 25.4 мас% было выполнено в сравнении с одним из наиболее химически чистых коммерческих гамма-оксидов алюминия (Condea).

Рентгенофазовый анализ оксидов (рис. 1) показал, что во всех образцах присутствует фаза γ -Al₂O₃, имеющая кубическую гранецентрированную решетку (пространственная группа *Fd3m*). На дифрактограммах присутствуют основные рефлексии этой фазы: 400 и 440. Однако для образца Al₂O₃(Ga-25) с высоким содержанием галлия наблюдаются дополнительные рефлексии, которые можно отнести к фазе чистого оксида галлия, вероятно, модификации β -Ga₂O₃, имеющей моноклинную кристаллическую решетку. Неоднородность фазового состава данного образца подтверждается данными сканирующей микроскопии. Представленное электронно-микроскопическое изображение (рис. 2) демонстрирует присутствие второй фазы, отличающейся морфологией (частицы в форме вытянутых шестигранников) и обогащенной галлием.

Следует отметить, что введение галлия приводит не только к уширению пиков, связанному с уменьшением размеров кристаллитов (табл. 1), но и смещению основных пиков γ -Al₂O₃ 400 и 440 в сторону меньших углов. Данный эффект связывают с увеличением параметра решетки гамма-оксида алюминия за счет вхождения в его структуру ионов галлия, имеющих большее значение ионного радиуса Ga³⁺ (0.062 нм) по сравнению с радиусом Al³⁺ (0.051 нм). В результате происходит образование твердого раствора шпинельного типа Ga_xAl_{10-x}O₁₅ (0 < x < 10) [1, 17, 19, 26]. С использованием рассчитанных значений параметра решетки *a* для образцов Al₂O₃, Al₂O₃(Ga-2) и Al₂O₃(Ga-25), а также установленной ранее [19] линейной зависимости параметра решетки от содер-

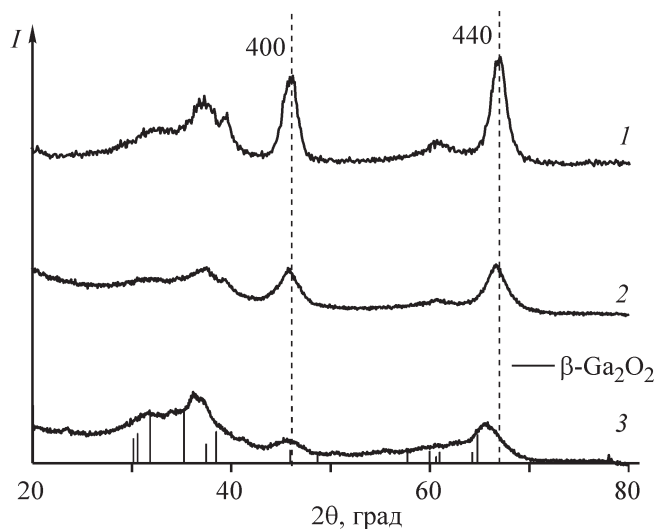


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ оксидов Al₂O₃ (1), Al₂O₃(Ga-2) (2), Al₂O₃(Ga-25) (3).

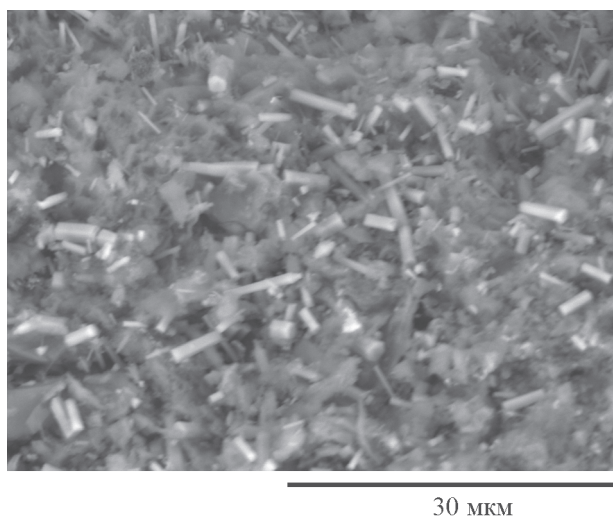


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности образца Al₂O₃(Ga-25).

жания галлия был рассчитан состав формирующихся смешанных оксидов (табл. 1).

Данные ²⁷Al ЯМР-спектроскопии для исследованных образцов, представленные на рис. 3, также

Таблица 1

Фазовый состав и микроструктурные характеристики исследованных образцов

Образец	Фазовый состав	<i>a</i> , Å	Область когерентного рассеяния, Å	Рассчитанный состав смешанного оксида Ga _x Al _{10-x} O ₁₅
γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	7.903	53	—
Al ₂ O ₃ (Ga-2)	γ -Al ₂ O ₃	7.925	42	Ga _{0,5} Al _{9,5} O ₁₅
Al ₂ O ₃ (Ga-25)	γ -Al ₂ O ₃ , β -Ga ₂ O ₃	8.005	34	Ga _{2,5} Al _{7,5} O ₁₅

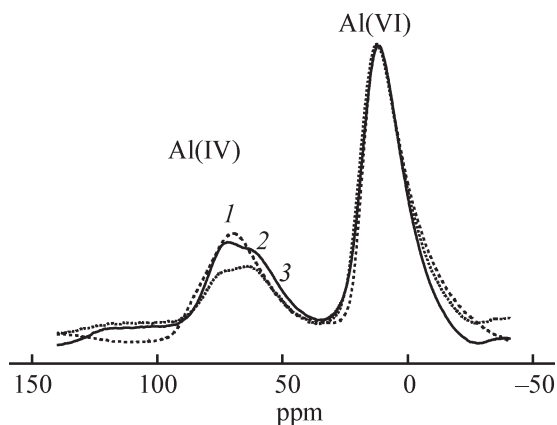


Рис. 3. Спектры ^{27}Al ЯМР образцов Al_2O_3 (1), $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-2})$ (2) и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-25})$ (3).

подтверждают факт взаимодействия оксидов галлия и алюминия в процессе получения оксидного носителя. В спектре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют два характерных асимметричных пика с химическими сдвигами 10 и 75 ppm, которые, согласно [27, 28], можно отнести к атомам алюминия, находящимся в октаэдрическом Al(VI) и в тетраэдрическом Al(IV) окружении атомов кислорода соответственно. По мере увеличения в составе образцов содержания галлия наблюдается уменьшение интенсивности пика тетраэдрического

Al. Данный эффект является подтверждением взаимодействия оксидов, в результате которого галлий входит в структуру Al_2O_3 посредством вытеснения алюминия из тетраэдрического положения [19].

Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для исследуемых образцов приведены на рис. 4. Форма изотерм для образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-2})$ одинакова и соответствует IV типу с петлей гистерезиса, подобной H2a по номенклатуре IUPAC [29]. Данный вид петли характеризует материалы, содержащие как взаимосвязанные поры, так и мезопоры, различающиеся размерами полостей и горл, например бутылкообразной формы [30]. Изотерма адсорбции–десорбции для образца $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-25})$ имеет другой вид, без области насыщения при высоких p/p_0 и с формой петли гистерезиса, позволяющей отнести ее к типу H3. Отсутствие насыщения при p/p_0 , стремящемся к 1, может свидетельствовать о наличии макропор, не полностью заполненных конденсатом. Наблюдаемые особенности пористого пространства $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-25})$ могут быть следствием неоднородности фазового состава, установленной для данного образца.

Анализ основных текстурных характеристик исследуемых образцов (табл. 2) показал, что присутствие галлия не приводит к ухудшению параметров

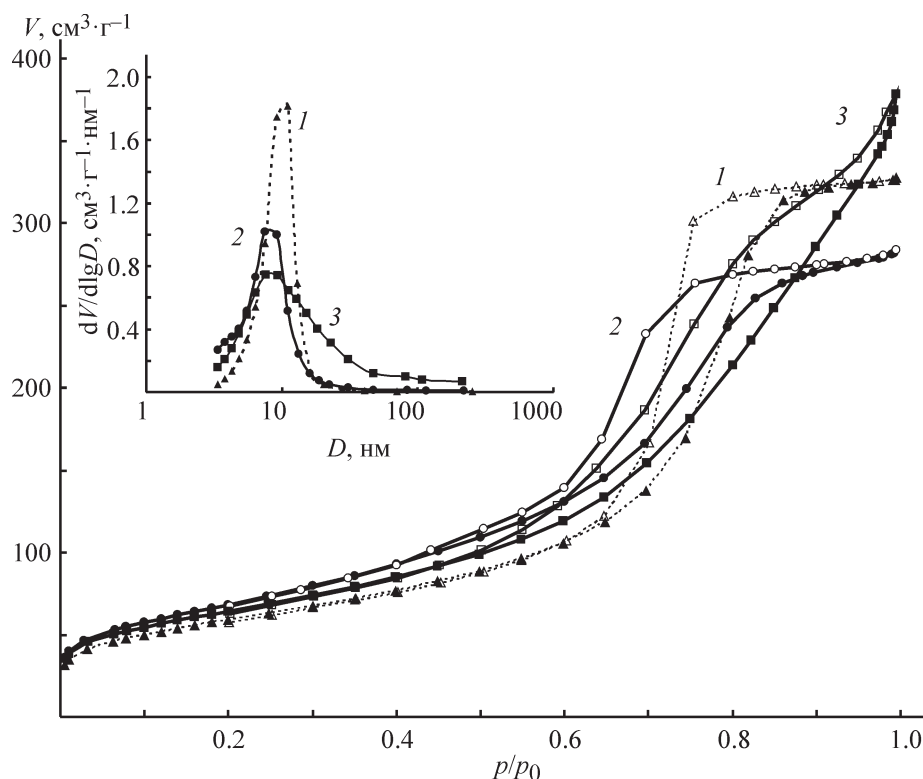


Рис. 4. Изотермы адсорбции–десорбции и кривые распределения объема пор по размерам (вставка) для образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1), $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-2})$ (2), $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-25})$ (3).

Таблица 2

Основные текстурные характеристики оксидов Al₂O₃(Ga) по данным адсорбции азота (при 77 К) и результаты температурно-программируемой десорбции аммиака

Образец	Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹	Адсорбционный объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Средний диаметр пор, ** нм	Объем пор,* см ³ ·г ⁻¹ (%)			Количество десорбированного NH ₃ , мкмоль·м ⁻² (мкмоль·г ⁻¹)
				3–10 нм	10–20 нм	>20 нм	
Al ₂ O ₃	213	0.504	10.1	0.330 (64)	0.178 (34)	0.008 (2)	1.9 (413)
Al ₂ O ₃ (Ga-2)	249	0.435	8.2	0.321 (77)	0.074 (18)	0.022 (5)	2.0 (487)
Al ₂ O ₃ (Ga-25)	232	0.560	8.2	0.258 (47)	0.147 (26)	0.148 (27)	2.3 (532)

* Оценен из данных расчета кривых распределения пор по размерам (методом ВЖН).

** Соответствует максимуму на ВЖН-кривой распределения пор по размерам.

пористой структуры оксидного носителя. Все образцы имеют развитую 200–250 м²·г⁻¹ удельную поверхность и адсорбционный объем пор 0.4–0.6 см³·г⁻¹. Наблюдаемые различия связаны с изменениями в соотношении пор различного размера. Согласно кривым распределения пор по размерам (рис. 4, вставка), образцы γ-Al₂O₃ и Al₂O₃(Ga-2) имеют мономодальное распределение мезопор в области до 20 нм. Некоторое перераспределение мезопор в сторону увеличения вклада более мелких пор диаметром ≤10 практически до 80% для Al₂O₃(Ga-2) приводит к смещению максимума кривой с 10 до 8.2 нм. В [19] аналогичное образование пор, более узких, чем у исходного оксида алюминия, связывали с формированием агломератов частиц твердого раствора Ga₂O₃–Al₂O₃. В образце Al₂O₃(Ga-25) в результате формирования крупных мезопор и макропор (доля пор диаметром >20 нм увеличилась от 2–5 до 27%) наблюдается широкое распределение пор по размерам в области 4–100 нм с сохранением максимума 8.2 нм, характерного для Al₂O₃(Ga-2). Вероятно, увеличение доли пор большего размера обусловлено вкладом фазы оксида галлия, присутствующей в данном образце.

Для сопоставления кислотных свойств исследованных образцов был использован метод температурно-программируемой десорбции аммиака, который позволяет по размеру десорбционных пиков и их положению получить информацию о количестве и силе кислотных центров на поверхности носителя. Из анализа полученных профилей (рис. 5) следует, что все образцы обладают близкой кислотностью: ТПД-профили имеют одинаковую форму, а основной десорбционный пик имеет широкий максимум в интервале температур 180–190°С. Данную область связывают с присутствием слабых кислотных центров [1]. Введение галлия приводит к некоторому увеличению кислотности, выраженному в монотонном увеличении количества десорбированного аммиака

от 1.9 до 2.3 мкмоль·м⁻² (табл. 2). Рост концентрации слабых кислотных центров в алюмогаллиевых оксидах, как правило, связывают с присутствием катионов Ga³⁺ в тетраэдрической координации [1, 31, 32].

Свойства платинового катализатора на основе алюмогаллиевых оксидов. Согласно данным элементного анализа содержание платины в образцах соответствует расчетному и составляет 1.0 мас%. Процесс формирования частиц платины при восстановлении ее оксидных форм, полученных при окислительной обработке (550°С) адсорбированных хлоридных комплексов, был исследован методом температурно-программируемого восстановления. Анализ полученных профилей (рис. 6) показал, что введение Ga в состав катализатора приводит к появлению дополнительной высокотемпературной области поглощения водорода, связанной с восстановлением галлия [12]. При этом,

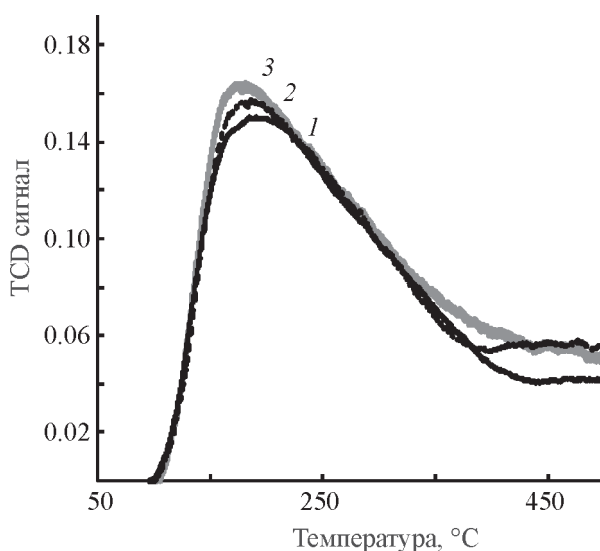


Рис. 5. Профили температурно-программируемой десорбции аммиака для образцов Al₂O₃ (1), Al₂O₃(Ga-2) (2) и Al₂O₃(Ga-25) (3).

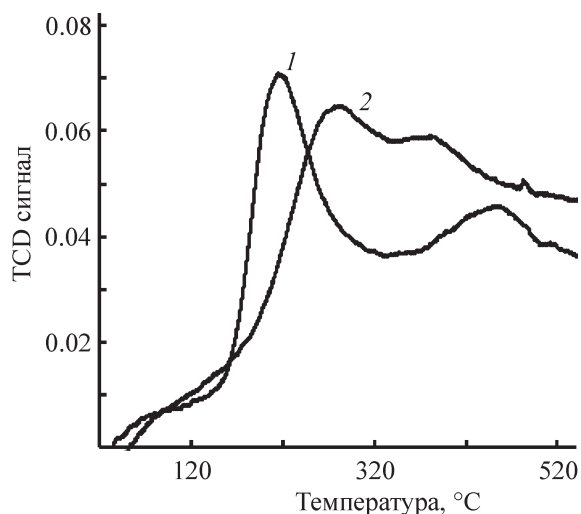


Рис. 6. Профили ТПВ образцов $PtO_x/Al_2O_3(Ga-2)$ (1) и $PtO_x/Al_2O_3(Ga-25)$ (2).

Содержание платины в образцах 1.0 мас%, перед восстановлением образцы $[PtCl_6]/Al_2O_3(Ga)$ прокалены при $550^\circ C$.

несмотря на существенные различия в содержании галлия, наблюдаемое избыточное количество поглощенного водорода примерно одинаково (поглощается в 1.4–1.5 раза больше по сравнению со стехиометрическим, необходимым для восстановления платины). Вероятно, в результате активации водорода на платине, которая восстанавливается при более низкой температуре, происходит восстановление части галлия, расположенной вблизи платины [12, 33]. При этом присутствие восстановленного галлия, способного к образованию сплавов с платиной, может оказывать существенное влияние на свойства получающегося катализатора. Следует отметить, что при большем содержании галлия температурный максимум его восстановления смещается в область более низких температур (от 450 до $380^\circ C$), что, вероятно, связано с ослаблением его взаимодействия с оксидом алюминия. В то же время наблюдается существенное уве-

личение температуры восстановления платины при увеличении содержания галлия в носителе. Данный эффект, как правило, связывают с более прочным взаимодействием предшественника активного компонента с носителем. Можно полагать, что в данном случае также правомерно подобное объяснение, поскольку происходит заметный рост дисперсности нанесенной платины (измеренной по хемосорбции CO) от 47 до 74% для образцов 1% $Pt/Al_2O_3(Ga-2)$ и 1% $Pt/Al_2O_3(Ga-25)$ соответственно.

Результаты каталитических испытаний образцов 1% $Pt/Al_2O_3(Ga-2)$ и 1% $Pt/Al_2O_3(Ga-25)$ в сравнении с 1% Pt/Al_2O_3 в реакции дегидрирования пропана приведены в табл. 3. В начале эксперимента катализатор 1% Pt/Al_2O_3 демонстрирует наиболее высокую активность, однако достигаемую в результате большого вклада реакций гидронолиза C–C-связей, происходящих на высокодисперсных (дисперсность, близкая к 100%) частицах нанесенной платины. После 5 ч реакции конверсия пропана уменьшается с 22 до 17%, вследствие чего катализатор характеризуется относительно высоким значением параметра дезактивации (табл. 3). При этом уменьшается выход продуктов C_1-C_2 (с 9 до 3 мас%), в результате чего наблюдается рост селективности образования целевого пропилена с 70 до 80%. Галлийсодержащие образцы изначально обладают более высокой селективностью в образовании пропилена при значениях конверсии в стационарных условиях (после 5 ч эксперимента), близких к алюмоплатиновой системе, и более низких значениях показателя дезактивации. Выход продуктов гидронолиза даже в начале эксперимента не превышает 1 мас% и далее снижается до 0.3 мас%. И хотя взгляды на природу модифицирующего действия галлия различны и являются предметом обсуждения [34–36], установлено, что действие как геометрического, так и электронного факторов способно влиять на адсорбционные свойства металлической фазы и приводить к уменьшению вклада реакций гидронолиза. Следует

Таблица 3

Каталитические характеристики образцов 1% $Pt/Al_2O_3(Ga)$ в реакции дегидрирования пропана

Образец	Конверсия C_3H_8 ,* %	Селективность образования,* %			Параметр дезактивации,** %
		C_1-C_3	C_3H_6	C_5+	
1% Pt/Al_2O_3	22.3	20.8	73.0	6.3	20.5
1% $Pt/Al_2O_3(Ga-2)$	19.2	2.2	89.3	8.5	12.5
1% $Pt/Al_2O_3(Ga-25)$	20.3	2.7	79.4	17.9	15.0

* После 1 часа эксперимента.

** Изменение активности в течение 5 ч работы катализатора.

отметить, что обнаруженное увеличение кислотности носителя по мере увеличения содержания галлия (рис. 5) отражается в росте вклада реакций образования продуктов с более высокой молекулярной массой, идущих на кислотных центрах. Вследствие заметной доли соединений C₅₊ в продуктах реакции селективность образования целевого продукта пропилена имеет более низкие значения при использовании катализатора 1% Pt/Al₂O₃(Ga-25).

Выводы

Продукты взаимодействия активированного алюминия с водой были использованы в качестве предшественника оксидного носителя катализаторов. Использование различных активаторов — галлия и Ga–In-эвтектики позволило существенно изменить содержание галлия в составе оксидной фазы и как следствие повлиять на текстурные и кислотно-основные свойства носителя. Было показано, что в процессе синтеза катионы галлия входят в структуру оксида алюминия посредством вытеснения алюминия из тетраэдрического положения. В присутствии значительного количества галлия (25 мас%) часть галлия содержится в составе отдельной фазы Ga₂O₃, что приводит к изменению пористого пространства оксидного носителя в сторону увеличения пор большего диаметра, а также росту концентрации кислотных центров слабой силы. Присутствие галлия в составе катализатора приводит к модифицированию каталитических свойств платины, которое заключается в подавлении реакций гидрогенолиза C–C-связей в реакции превращения пропана.

Таким образом, побочный продукт, образующийся при взаимодействии активированного алюминия с водой в реакции получения водорода, может быть использован в качестве предшественника носителя катализаторов, поскольку обеспечивает формирование необходимых структурных и текстурных свойств оксидной фазы. Галлий, присутствующий в составе данного продукта, способен модифицировать свойства как носителя, так и нанесенной платины, и необходимы дополнительные исследования для оптимизации количества данного модификатора и регулирования свойств алюмогаллиевого носителя.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Л. Н. Степановой, В. П. Талзи, О. В. Маевской, И. В. Муромцеву, А. В. Шиловой, Р. Р. Измайлову за участие в исследовании образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект № АААА-А17-117041110045-9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Бельская Ольга Борисовна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7650-880X>

Низовский Александр Иванович, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2687-1678>

Гуляева Татьяна Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2319-499>

Леонтьева Наталья Николаевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5887-5860>

Бухтияров Валерий Иванович, д.х.н., проф., акад. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4382-1207>

Список литературы

- [1] *Chen M., Xu J., Su F.-Z., Liu Y.-M., Cao Y., He He-Y., Fan K.-N.* Dehydrogenation of propane over spinel-type gallia–alumina solid solution catalysts // *J. Catal.* 2008. V. 256. P. 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.03.021>
- [2] *Saito M., Watanabe S., Takahara I., Inaba M., Murata K.* Dehydrogenation of propane over a silica-supported gallium oxide catalyst // *Catal. Lett.* 2003. V. 89. P. 213–217. <https://doi.org/10.1023/A:1025754413131>
- [3] *Michorczyk P., Gora-Marek K., Ogonowski J.* Dehydrogenation of propane in the presence and absence of CO₂ over β-Ga₂O₃ supported chromium oxide catalysts // *Catal. Lett.* 2006. V. 109. P. 195–198. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0077-z>
- [4] *Nakagawa K., Kajita C., Okumura K., Ikenaga N.-O., Nishitani-Gamo M., Ando T., Kobayashi T., Suzuki T.* Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts // *J. Catal.* 2001. V. 203. P. 87–93. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3306>
- [5] *Haneda M., Kintaichi Y., Hamada H.* Effect of SO₂ on the catalytic activity of Ga₂O₃–Al₂O₃ for the selective reduction of NO with propene in the presence of oxygen // *Appl. Catal. B.* 2001. V. 31. P. 251–261. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00286-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00286-1)
- [6] *Takahashi M., Nakatani T., Iwamoto S., Watanabe T., Inoue M.* Performance of solvothermally prepared Ga₂O₃–Al₂O₃ catalysts for SCR of NO with methane // *Appl. Catal. B.* 2007. V. 70. P. 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.01.018>

- [7] Shimizu K., Takamatsu M., Nishi K., Yoshida H., Satsuma A., Tanaka T., Yoshida S., Hattori T. Alumina-supported gallium oxide catalysts for NO selective reduction: Influence of the local structure of surface gallium oxide species on the catalytic activity // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. P. 1542–1549. <https://doi.org/10.1021/jp983790w>
- [8] Xu B. J., Zheng B., Hua W. M., Yue Y. H., Gao Z. Support effect in dehydrogenation of propane in the presence of CO₂ over supported gallium oxide catalysts // *J. Catal.* 2006. V. 239. P. 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.02.017>
- [9] Domínguez F., Sánchez J., Arteaga G., Choren E. Gallia as support of Pt in benzene hydrogenation reaction // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2005. V. 228. P. 319–324. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.09.031>
- [10] Iwasa N., Mayanagi T., Ogawa N., Sakata K., Takezawa N. New catalytic functions of Pd–Zn, Pd–Ga, Pd–In, Pt–Zn and Pt–In alloys in the conversion of methanol // *Catal. Lett.* 1998. V. 54. P. 119–123. <https://doi.org/10.1023/A:1019056728333>
- [11] Ryndin Yu. A., Gobelos S., Zaikovskii V. I., Margitfalvi J., Yermakov Yu. I. Conversion of hydrocarbons on supported catalysts prepared via decomposition of surface complexes. Preparation and properties of (Ga + Pt)/SiO₂ and (Ga + Pt)/Al₂O₃ catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1982. V. 21. N 1–2. P. 91–95. <https://doi.org/10.1007/BF02064779>
- [12] Бельская О. Б., Степанова Л. Н., Гуляева Т. И., Леонтьева Н. Н., Зайковский В. И., Саланов А. Н., Лихолобов В. А. Синтез слоистых гидроксидов, содержащих катионы Mg²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, и платиновых катализаторов на их основе // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 4. С. 554–565. <https://doi.org/10.7868/S0453881116040031>
[Belskaya O. B., Stepanova L. N., Gulyaeva T. I., Leont'eva N. N., Likholobov V. A., Zaikovskii V. I., Salanov A. N. Synthesis of Mg²⁺-, Al³⁺-, and Ga³⁺-containing layered hydroxides and supported platinum catalysts based thereon // *Kinet. Catal.* 2016. V. 57. N 4. P. 546–556. <https://doi.org/10.7868/S0453881116040031>].
- [13] Masuda T., Watanabe T., Miyahara Y., Kanai H., Inoue M. Synthesis of Ga₂O₃–Al₂O₃ catalysts by a coprecipitation method for CH₄–SCR of NO // *Top. Catal.* 2009. V. 52. P. 699. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9211-7>
- [14] Watanabe T., Miki Y., Masuda T., Kanai H., Hosokawa S., Wada K., Inoue M. Pore structure of γ-Ga₂O₃–Al₂O₃ particles prepared by spray pyrolysis // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011. V. 145. P. 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.002>
- [15] Takahashi M., Inoue N., Nakatani T., Takeguchi T., Iwamoto S., Watanabe T., Inoue M. Selective catalytic reduction of NO with methane on γ-Ga₂O₃–Al₂O₃ solid solutions prepared by the glycothermal method // *Appl. Catal. B*. 2006. V. 65. P. 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.01.007>
- [16] Maunula T., Kintaichi Y., Inaba M. Enhanced activity of in and Ga-supported sol-gel alumina catalysts for NO reduction by hydrocarbons in lean conditions // *Appl. Catal. B*. 1998. V. 15. P. 291–304. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00056-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00056-8)
- [17] Haneda M., Kintaichi Y., Mizushima T., Kakuta N., Hamada H. Structure of Ga₂O₃–Al₂O₃ prepared by sol-gel method and its catalytic performance for NO reduction by propene in the presence of oxygen // *Appl. Catal. B*. 2001. V. 31. P. 81–92. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00271-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00271-X)
- [18] Haneda M., Kintaichi Y., Hamada H. Effect of SO₂ on the catalytic activity of Ga₂O₃–Al₂O₃ for the selective reduction of NO with propene in the presence of oxygen // *Appl. Catal. B*. 2001. V. 31. P. 251–261. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00286-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00286-1)
- [19] Афонасенко Т. Н., Леонтьева Н. Н., Талзи В. П., Смирнова Н. С., Савельева Г. Г., Шилова А. В., Цырульников П. Г. Синтез и свойства твердого раствора γ-Ga₂O₃–Al₂O₃ // *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 10. С. 1712–1718. <https://doi.org/10.7868/S004445371710003X>
[Afonasenko T. N., Leont'eva N. N., Talzi V. P., Savel'eva G. G., Shilova A. V., Tsyruľnikov P. G., Smirnova N. S. Synthesis and properties of γ-Ga₂O₃–Al₂O₃ solid solution // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 10. P. 1939–1945. <https://doi.org/10.1134/S003602441710003X>].
- [20] Тренихин М. В., Бубнов А. В., Козлов А. Г., Низовский А. И., Дуплякин В. К. Проникновение компонентов индий-галлиевого сплава в алюминий // *ЖФХ*. 2006. Т. 80. № 7. С. 1262–1267 [Trenikhin M. V., Bubnov A. V., Kozlov A. G., Nizovskii A. I., Duplyakin V. K. The penetration of indium-gallium melt components into aluminum // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2006. V. 80. N 7. P. 1110–1114. <https://doi.org/10.1134/S0036024406070193>].
- [21] Тренихин М. В., Бубнов А. В., Низовский А. И., Дуплякин В. К. Взаимодействие эвтектики системы In–Ga с алюминием и его сплавами // *Неорган. материалы*. 2006. Т. 42. № 3. С. 298–303 [Trenikhin M. V., Bubnov A. V., Nizovskii A. I., Duplyakin V. K. Chemical interaction of the In–Ga eutectic with Al and Al-base alloys // *Inorg. Mater.* V. 42. N 3. P. 256–260. <https://doi.org/10.1134/S0020168506030083>].
- [22] Nizovskii A. I., Kulikov A. V., Trenikhin M. V., Bukhtiyarov V. I. Material for compact hydrogen cartridges based on commercial aluminium alloys activated by Ga–In eutectics // *Catal. Sustain. Energy*. 2017. V. 4. P. 62–66. <https://doi.org/10.1515/cse-2017-0010>
- [23] Шейндлин А. Е., Жук А. З. Концепция алюмоводородной энергетики // *Рос. хим. журн*. 2006. Т. L.

- № 6. С. 105–108 [Sheindlin A. E., Zhuk A. Z. Concept of aluminium hydrogen energy industry // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. N 4. P. 778–782. <https://doi.org/10.1134/S107036320704038X>].
- [24] Шейндлин А. Е., Жук А. З. Алюмоводородная энергетика: принципы и технологии // Вестн. РАН. 2010. Т. 80. № 2. С. 143–148 [Sheindlin A. E., Zhuk A. Z. Alumino-hydrogen energy: principles and technologies // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2010. V. 80. N 2. P. 143–148].
- [25] Бельская О. Б., Низовский А. И., Гуляева Т. И., Бухтияров В. И. Оксид алюминия, полученный с использованием активированного алюминия, как носитель платиновых катализаторов // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 11. С. 1602–1609. <https://doi.org/10.1134/S0044461818110105> [Belskaya O. B., Nizovskii A. I., Gulyaeva T. I., Bukhtiyarov V. I. Aluminum oxide produced with the use of activated aluminum as support for platinum catalysts // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 11. P. 1814–1820. <https://doi.org/10.1134/s1070427218110113>].
- [26] Arian C. O., Delgado M. R., Montouillout V., Massiot D. Synthesis and characterization of spinel-type gallia-alumina solid solutions // Z. anorg. allgem. Chem. 2005. V. 631. P. 2121–2126. <https://doi.org/10.1002/zaac.200570027>
- [27] Kwak J. H., Hu J. Z., Kim D. H., Szanyi J., Peden C. H. F. Penta-coordinated Al^{3+} ions as preferential nucleation sites for BaO on $\gamma-Al_2O_3$: An ultra-high-magnetic field ^{27}Al MAS NMR study // J. Catal. 2007. V. 251. P. 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.06.029>
- [28] Paglia G., Buckley C. E., Rohl A. L., Hart R. D., Winter K., Studer A. J., Hunter B. A., Hanna J. V. Boehmite derived γ -alumina system. 1. Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γ -alumina // Chem. Mater. 2004. V. 16. N 2. P. 220–236. <https://doi.org/10.1021/cm034917j>
- [29] Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. N 9–10. P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [30] Hakim S. H., Shanks B. H. Manipulation of mesoporous structure and crystallinity in spontaneously self-assembled hierarchical metal oxides // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. V. 135. P. 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.06.017>
- [31] Vimont A., Lavalley J. C., Sahibed-Dine A., Arian C. O., Delgado M. R., Daturi M. Infrared spectroscopic study on the surface properties of γ -gallium oxide as compared to those of γ -alumina // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 9656–9664. <https://doi.org/10.1021/jp050103+>.
- [32] Gonzalez E. A., Jasen P. V., Juan A., Collins S. E., Baltanas M. A., Bonivardi A. L. Hydrogen adsorption on β - Ga_2O_3 surface containing oxygen vacancies // Surf. Sci. 2005. V. 575. P. 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.11.018>
- [33] Todorova S., Su B.-L. Effects of acidity and combination of Ga and Pt on catalytic behavior of Ga-Pt modified ZSM-5 catalysts in benzene alkylation with pure propane // Catal. Today. 2004. V. 93–95. P. 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.051>
- [34] Sun P., Siddiqi G., Chi M., Bell A. T. Synthesis and characterization of a new catalyst Pt/Mg(Ga)(Al)O for alkane dehydrogenation // J. Catal. 2010. V. 274. P. 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.06.017>
- [35] Redekop E., Galvita V., Poelman H., Bliznuk V., Detavernier C., Marin G. Delivering a modifying element to metal nanoparticles via support: Pt–Ga alloying during the reduction of Pt/Mg(Al,Ga) O_x catalysts and its effects on propane dehydrogenation // ACS Catal. 2014. V. 4(6). P. 1812–1824. <https://doi.org/10.1021/cs500415e>
- [36] Bednarova L., Lyman C.E., Rytter E., Holmen A. Effect of support on the size and composition of highly dispersed Pt–Sn particles // J. Catal. 2002. V. 211. P. 335–346. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3699>