

ПРОДУКТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ВОДОЙ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИК НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

© О. Б. Бельская^{1,3}, А. И. Низовский^{2,*}, Т. И. Гуляева¹,
И. В. Муромцев¹, В. И. Бухтияров²

¹ Центр новых химических технологий Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54

² Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

³ Омский государственный технический университет,
644050, г. Омск, пр. Мира, д. 11

* E-mail: niz@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 9 ноября 2021 г.

После доработки 10 марта 2022 г.

Принята к публикации 10 марта 2022 г.

Получены продукты взаимодействия активированных Ga-In эвтектикой технических алюминиевых сплавов с водой. Установлено, что основными примесями в образующемся гидроксиде алюминия являются Ga (5 мас%), In и Cu (0.6–0.7 мас%), также обнаружено присутствие Fe, Zn, Ca, Mg и Mn в количествах менее 0.1 мас%. Предложен метод очистки загрязненной Ga-In эвтектики, использованной при активации Al, для последующего применения. Оксидная фаза, полученная на основе синтезированного продукта, представлена γ -Al₂O₃, модифицированным Ga и In. Она характеризуется развитой поверхностью $\sim 300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, мезопористой структурой и может быть использована в качестве адсорбента и носителя катализаторов дегидрирования. Платиновый катализатор, полученный на основе полученного оксидного носителя, сравним по своим свойствам в дегидрировании пропана с модельными системами на основе алюминиевого сплава Al.

Ключевые слова: Ga-In эвтектика; активированный сплав алюминия; оксид алюминия; платиновый катализатор; дегидрирование пропана

DOI: 10.31857/S0044461822020086, EDN: DEGIQF

При использовании реакции взаимодействия воды с металлами для получения водорода в водородных картриджах возникает задача утилизации побочных продуктов. Выбор Al для использования в качестве реагента в реакции с водой для получения газообразного H₂ оптимален [1–3]. Известно [4–6], что высокодисперсные порошки алюминия интенсивно взаимодействуют с водой либо в сильнощелочной среде, либо при высоких температурах и давлении. Для повышения реакционной способности алюминия при нейтральном pH необходима предварительная его активация. С целью повышения активности алю-

миния по отношению к воде готовят специальные многокомпонентные алюминиевые сплавы с высоким содержанием Ga, In, Bi, Zn, Sn, Mg, что существенно удорожает полученный материал. Применение механохимической обработки алюминия также приводит к увеличению его реакционной способности [7, 8]. Особенностью развиваемого авторами метода приготовления активированного материала для получения водорода из воды является обработка массивных алюминиевых конструкционных сплавов Ga-In эвтектикой без дополнительного механохимического воздействия [9].

Ранее нами проводились исследования возможности использования продуктов взаимодействия активированного алюминия с водой для получения материалов с высокой добавочной стоимостью, а именно в качестве исходного сырья для производства носителей металлических нанесенных катализаторов. Были проведены исследования носителей и катализаторов, полученных на основе алюминиевого сплава А0, активированного чистым Ga или Ga-In эвтектикой [10, 11]. Также была показана возможность проведения реакции Al с водой при использовании активированных материалов не только на основе сплава А0, но и промышленных конструкционных алюминиевых сплавов, содержащих существенное количество легирующих компонентов [10].

Цель работы — получение носителей для нанесенных металлических Pt-катализаторов при использовании продуктов реакции активированных промышленных конструкционных алюминиевых сплавов типа Д16Т и Д1Т с водой.

Экспериментальная часть

Метод активации алюминия заключался в обработке поверхности массивных образцов из конструкционных алюминиевых сплавов Д1Т, Д16Т (ОАО «КУМЗ») Ga-In эвтектикой, содержащей 76 мас% Ga и 24 мас% In ($T_{пл} = 15.9^\circ\text{C}$), полученной путем сплавления Ga (Гл0, ОАО «Новосибирский завод редких металлов») и In (Ин00, ОАО «Челябинский цинковый завод»), в сушильном шкафу (ШС-80-01-СПУ, ОАО «Смоленское СКТБ СПУ») при $T = 180^\circ\text{C}$ в течение 10 ч и последующим охлаждением до $T = 20^\circ\text{C}$. Активацию проводили путем смачивания эвтектикой поверхности среза при $T = 150^\circ\text{C}$ в герметичной емкости с силикагелем (силикагель индикаторный, ООО «АКВАХИМ») в течение 300 ч по методике [9]. После охлаждения избыток эвтектики удаляли с поверхности образцов механическим способом. Реакцию активированного продукта с водой проводили при атмосферном давлении в 100 см^3 реакторе из нержавеющей стали, внешняя поверхность которого была покрыта теплоизоляционным материалом. Количество дистиллированной воды (аквадистиллятор медицинский электрический АЭ-5, ООО ПФ «ЛИВАМ») для проведения реакции было взято с пятикратным избытком относительно стехиометрии реакции. Реактор с водой предварительно термостатировали при $T = 20^\circ\text{C}$, затем происходил контакт с активированным материалом. Наблюдалось интенсивное выделение водорода практически без индукционного периода, которое завершалось в течение 5 мин.

В качестве способа разделения полученных продуктов была выбрана методика гравитационной седиментации. В прозрачную пластиковую емкость цилиндрической формы помещали десятикратно разбавленную взвесь продуктов реакции взаимодействия активированных алюминиевых сплавов с водой. По мере оседания осадка излишки воды удаляли. После прекращения седиментации визуально взвесь представляла собой слоистую систему, слои которой различались по цвету. Из средней части каждого слоя отбирали образцы, которые затем отдельно сушили. Образцы обозначены как N1, N2, N3, N4 (N1 — верхний слой, N4 — нижний слой, N2, N3 — промежуточные слои). На дне емкости собирался осадок непрореагировавших частиц и остатки эвтектики. Размер частиц оценивали методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе SALD-2101 (Shimadzu) с диапазоном измерений 0.03–1000 мкм. Определение проводили в водных суспензиях.

Концентрацию металлов в образцах продуктов взаимодействия алюминиевого сплава с водой определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (OPTIMA 4300 DV, Perkin Elmer).*

Для получения оксидных форм $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}(1-4)$ продукты взаимодействия активированных алюминиевых сплавов с водой прокаливали в токе воздуха при $T = 550^\circ\text{C}$. При приготовлении катализаторов в качестве соединения — прекурсора платины использовали $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (массовая доля платины не менее 37.5%, ОАО «АУРАТ»). Ее сорбцию на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ выполняли из водного раствора при отношении объема раствора к объему носителя, равном 10. Данное отношение было принято из расчета нанесения 1 мас% металла на носитель. В течение 1 ч происходило полное извлечение металлокомплекса из пропиточного раствора. После стадий сушки при 25 и 120°C и прокалки при 550°C проводили восстановление платины в токе водорода (сорт 2, 99.994 об%, ООО «НИИ КМ») при 550°C .

Фазовый состав полученных образцов оксидов был охарактеризован с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker) в CuK_α -излучении (длина волны 0.15406 нм, позиционно-чувствительный детектор Lynxeye). Режимы измерения: шаг сканирования 0.1° , время накопления сигнала 3 с, напряжение и ток эмиссии 40 кВ

* Томпсон М., Уолли Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой / Пер. с англ. под ред. В. Б. Беленко. М.: Недра, 1988. С. 153–160.

и 40 мА соответственно, область углов сканирования 5–80 2θ°. Расшифровка полученных дифрактограмм проведена с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2.

Спектры ЯМР ²⁷Al образцов γ-Al₂O₃ (Condea Chemia GmbH), Al₂O₃-N1 и Al₂O₃-N3 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 ZrO₂. 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 — 1 М раствор AlCl₃.

Текстульные характеристики исследуемых образцов были определены из анализа изотерм адсорбции–десорбции азота при 77.4 К, полученных на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020M (Micromeritics). Перед проведением адсорбционных измерений образцы, прокаленные при 550°C, вакуумировали при 300°C в течение 6 ч. Расчеты удельной поверхности выполняли в интервале равновесных относительных значений давления паров азота $P/P_0 = 0.05–0.25$ по изотерме адсорбции с учетом величины молекулярной площадки азота в заполненном монослое 0.162 нм². Адсорбционный объем пор определяли по величине адсорбции азота при $P/P_0 = 0.990$, принимая плотность адсорбата равной плотности нормальной жидкости для азота. Для получения кривых распределения пор по размерам применяли метод Баррета–Джойнера–Халенды.

Исследование процесса поглощения водорода при температурно-программируемом восстановлении Pt проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 (Micromeritics) с детектором по теплопроводности с использованием смеси 10% H₂–Ar. Для определения дисперсности нанесенного металла $D(H_2)$ хемосорбцию водорода проводили после температурно-программируемого восстановления и охлаждения катализатора в потоке Ar до комнатной температуры. Дисперсность металла рассчитывали с учетом стехиометрии сорбции H:Pt = 1:1.

Реакцию дегидрирования пропана (UN 1978, «PBM GAS») проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (загрузка 0.5 г) при 550°C, атмосферном давлении, мольном отношении H₂:C₃H₈ = 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 хромато-

графически (газовый хроматограф «Цвет 500», ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК», колонка Rt-Alumina PLOT, 50 м, пламенно-ионизационный детектор) в режиме online.

При проведении всех экспериментов в работе использовались газы: аргон газообразный (ос.ч., АО «Сибтехгаз» им. Кима Ф. И.), водород газообразный (ос.ч., АО «Сибтехгаз» им. Кима Ф. И.). В качестве растворителя в работе использовался этиловый спирт (спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Сорт первый, не менее 96.0 об%, АО «Маринский ЛВЗ»).

Обсуждение результатов

Продукты, полученные при взаимодействии активированных материалов с водой и разделенные с использованием методики гравитационной седиментации, были исследованы методами лазерной дифракции и элементного анализа. Из данных распределения частиц по размерам (рис. 1) следует, что материал, находящийся в нижнем слое полученного осадка, характеризуется более широким распределением частиц по размерам и присутствием большей доли крупных частиц 20–60 мкм. В то же время продукт однороден по химическому составу независимо от размера частиц. Основным примесным металлом является Ga, его содержание составляет ~5 мас%, и ~1 мас% приходится на In и Cu (табл. 1). Также были обнаружены Fe, Zn, Ca, Mg, Mn в количествах, не превышающих 0.1 мас%.

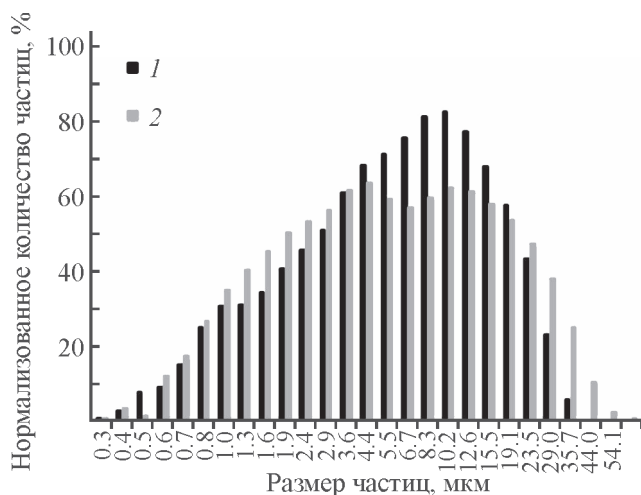


Рис. 1. Распределение частиц по размерам продуктов взаимодействия активированных алюминиевых сплавов с водой, полученных в процессе гравитационной седиментации, в зависимости от точки отбора образцов по слоям: образец N2 — второй слой от поверхности (1), образец N4 — нижний слой (2).

Таблица 1

Содержание примесных катионов в образцах гидроксидов алюминия — продуктов взаимодействия активированного алюминиевого сплава с водой в зависимости от точки отбора образцов (N1 — верхний слой, N4 — нижний слой).

Элемент	Содержание элемента, мас%			
	N1	N2	N3	N4
Cu	0.74	0.74	0.68	0.56
Ga	4.89	5.15	4.72	4.46
In	0.75	0.62	0.70	0.59

Оксидная фаза была получена из образцов смеси гидроксидов алюминия, отобранных из продуктов взаимодействия активированных алюминиевых сплавов с водой, при прокаливании при 550°C в течение 3 ч со ступенчатым подъемом температуры. Для исследования были выбраны образцы Al₂O₃-N1 (1) и Al₂O₃-N3 (2) из материала, отобранного в верхнем и среднем слоях продуктов, полученных в результате гравитационной седиментации (рис. 2).

Образцы имеют одинаковый фазовый состав, представленный γ -Al₂O₃ и In₂O₃ (рис. 2, табл. 2). Рефлексы, относящиеся к Ga₂O₃, не наблюдаются. Вероятно, Ga₂O₃ присутствует в составе твердого раствора с γ -Al₂O₃ и находится в кубической модификации. Это подтверждается некоторым увеличением параметра решетки *a* 7.941 и 7.943 Å по сравнению со значением *a* решетки γ -Al₂O₃ (7.903 Å).

Обнаруженные структурные изменения, связанные с образованием твердого раствора Ga₂O₃-Al₂O₃, хорошо согласуются с данными, полученными методом ЯМР (рис. 3). В спектре ЯМР γ -Al₂O₃ наблюдаются два пика в области 10 и 75 ppm, характеризующие состояние атомов Al в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении атомов кислорода соответственно [12, 13]. В присутствии Ga при образовании Ga₂O₃-Al₂O₃ наблюдается уменьшение интенсивности пика, соответствующего тетраэдрическому окружению при взаимодействии оксидов, в

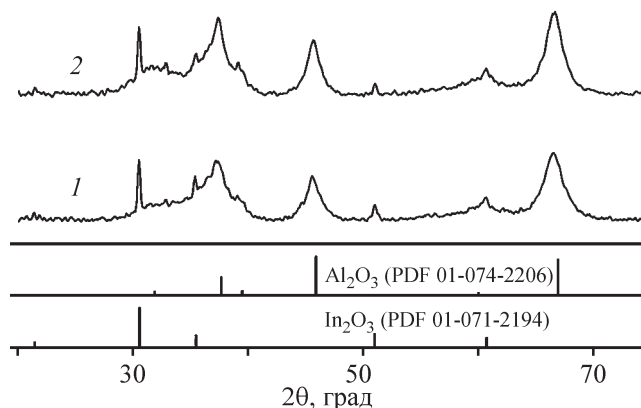


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных в процессе гравитационной седиментации продуктов реакции.

Al₂O₃-N1 (1) — верхний слой, Al₂O₃-N3 (2) — третий из четырех от поверхности слой продуктов седиментации.

результате которого Ga включается в структуру Al₂O₃, вытесняя Al из тетраэдрического положения [13].

Несмотря на близкое массовое содержание In и Cu, фаз, относящихся к соединениям Cu, обнаружено не было. Вероятно, оксидные формы Cu присутствуют в исследованных образцах в высокодисперсном состоянии.

Полученные образцы оксидов имеют развитую текстуру с величиной удельной поверхности ~300 м²·г⁻¹. По сравнению с образцом Al₂O₃(Ga-2),

Таблица 2

Фазовый состав образцов оксидов, полученных в процессе гравитационной седиментации из слоев осадков N1 и N3 после прокаливании при 550°C

Образец	Фазовый состав	Параметр ячейки <i>a</i> , Å
Al ₂ O ₃ -N1	Al ₂ O ₃ (PDF 01-074-2206)	7.941
	In ₂ O ₃ (PDF 01-071-2194)	10.129
Al ₂ O ₃ -N3	Al ₂ O ₃ (PDF 01-074-2206)	7.943
	In ₂ O ₃ (PDF 01-071-2194)	10.125

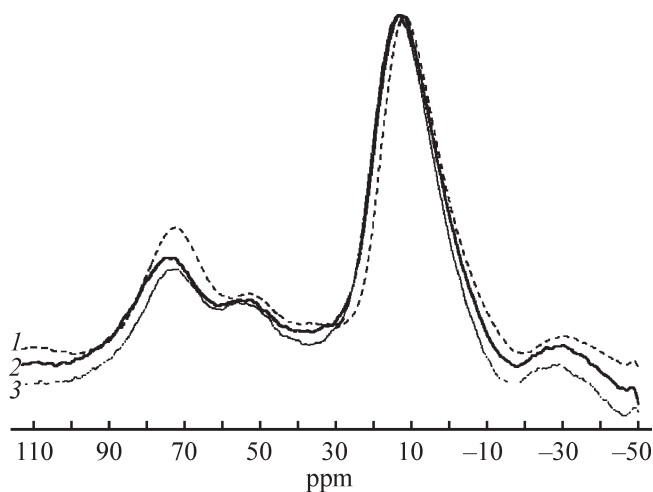


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{27}Al образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ (2) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N3}$ (3).

полученным из активированного сплава А0 [11], образцы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ (N3) характеризуются несколько меньшим объемом порового пространства при меньшем среднем значении диаметра пор (табл. 3). Хотя основное поровое пространство всех исследованных образцов формируется за счет мезопор размером до 10 нм, в случае $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N3}$ распределение

пор по размерам менее однородно (табл. 3, рис. 4). Заметно увеличивается доля пор меньшего диаметра, и на кривой распределения фиксируются пики, максимумы которых соответствуют размерам пор 3.8 и 3.0 нм. Кроме того, большой вклад вносят крупные мезопоры диаметром >20 нм. Вероятно, наблюдаемые различия связаны с химическим составом полученных оксидных фаз. Ранее было показано [11, 12], что присутствие более узких пор может быть результатом формирования агломератов частиц твердого раствора $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Увеличение содержания Ga в образце способствует образованию твердого раствора. Наличие в составе образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ (N3) оксидов In и Cu также может влиять на морфологию оксидов.

При получении платинового катализатора с использованием в качестве носителя прокаленного продукта взаимодействия активированного технического алюминийевого сплава с водой нанесение Pt проводили из раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После высушивания и прокаливания при 550°C процесс восстановления Pt на примере образца $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ был исследован методом температурно-программируемого восстановления. На профиле температурно-программируемого восстановления наблюдается четкий максимум погло-

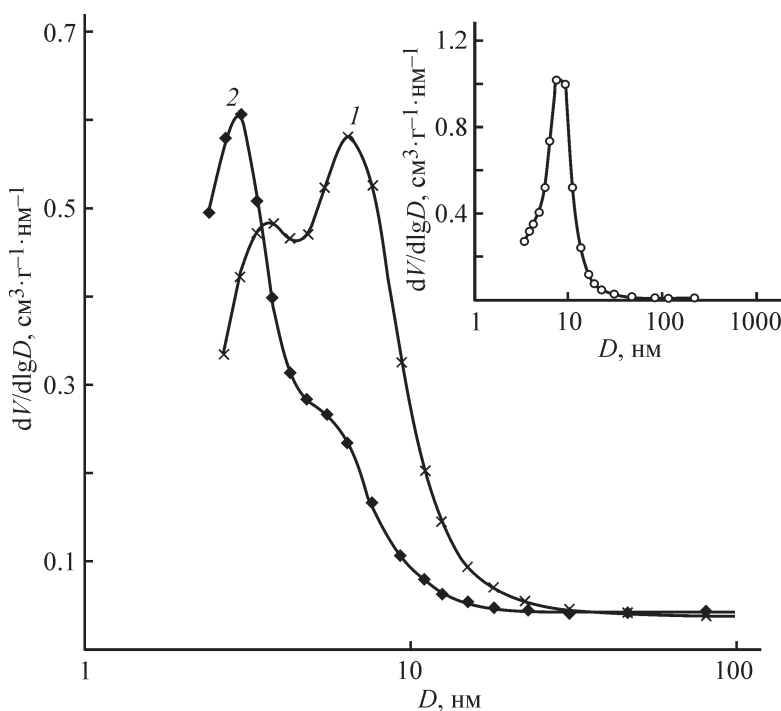


Рис. 4. Кривые распределения объема пор по размерам для образцов, полученных из осадков в процессе гравитационной седиментации продуктов реакции.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ (1) — верхний слой и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N3}$ (2) — третий из четырех от поверхности слой продуктов седиментации. На вставке — данные для образца $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-2})$, полученного из активированного сплава А0 с содержанием Ga 2.2 мас% и In 0.17 мас% [12].

Таблица 3
Основные текстурные характеристики оксидов алюминия

Образец	Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹	Адсорбционный объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, * см ³ ·г ⁻¹ (%)		
				3–10 нм	10–20 нм	> 20 нм
Al ₂ O ₃ (Ga-2) [22]	249	0.435	7.0	0.321 (77)	0.074 (18)	0.022 (5)
Al ₂ O ₃ -N1	280	0.381	5.4	0.279 (79)	0.030 (9)	0.044 (12)
Al ₂ O ₃ -N3	312	0.312	4.0	0.211 (76)	0.016 (6)	0.050 (18)

* Оценен из данных расчета кривых распределения пор по размерам (методом Баррета–Джойнера–Халенды).

щения H₂ при 230°C, характерный для восстановления оксидных форм Pt на поверхности Al₂O₃ (рис. 5). Однако положение данного максимума смещено в область более высоких температур по сравнению с ранее опубликованными данными для Pt, нанесенной на γ-Al₂O₃ и оксиды на основе сплава A0 [10, 11]. Это может быть результатом взаимодействия Pt с Al₂O₃ и (или) присутствующими в составе носителя металлами. При проведении температурно-программируемого восстановления наблюдается поглощение H₂ во всей высокотемпературной области (до 550°C). Заметное превышение количества поглощенного H₂ (460 мкмоль·г⁻¹) относительно стехиометрии реакции восстановления Pt (100 мкмоль·г⁻¹) является подтверждением того, что помимо восстановления Pt происходит восстановление катионов других металлов, присутствующих в составе носителя.

Дисперсность нанесенной Pt в образце 1%Pt/Al₂O₃-N1, определенная методом хемосорбции H₂ после обработки образца в режиме температурно-программируемого восстановления, составляла 50%,

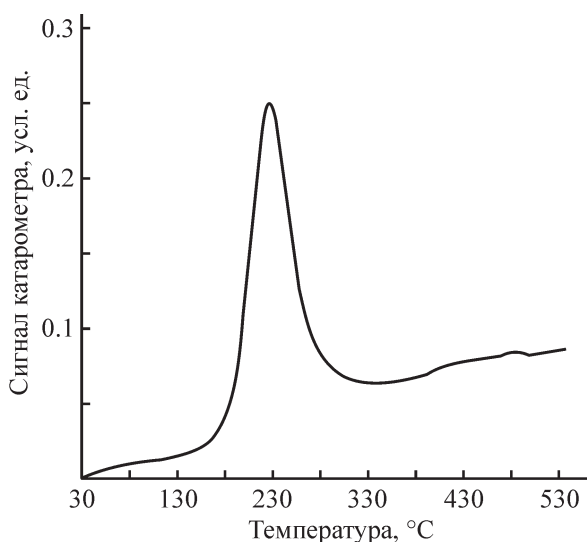


Рис. 5. Профиль температурно-программируемого восстановления образца PtO_x/Al₂O₃-N1, прокаленного при 550°C.

что близко к значению, определенному ранее для Al₂O₃(Ga-2) (56%) [11]. Следовательно, присутствие заметного количества примесных металлов (Ga, In, Cu) не оказывает влияния на доступность частиц Pt.

Перед тестированием полученного катализатора в модельной реакции дегидрирования пропана проводили восстановление Pt в токе H₂ при температуре 550°C, соответствующей температуре проведения реакции дегидрирования пропана. Несколько более высокая начальная конверсия при пониженной селективности образования пропилена (рис. 6, а), вероятно, связана с протеканием побочных реакций (рис. 6, б). Однако после проведения тестовой реакции в течение 1 ч селективность образования пропилена составляет 90–94% и соответствует данному параметру реакции дегидрирования пропана с использованием катализатора 1%Pt/Al₂O₃(Ga-2) с меньшим содержанием Ga и In [10]. При этом выходы продуктов C₃+ и гидрогенолиза C—C-связей для катализатора 1% Pt/Al₂O₃-N1 ниже и составляют 1.2–0.5 и 0.2–0.15 мас% соответственно.

Селективность образования пропилена на монометаллических платиновых катализаторах в данных условиях реакции не превышает 60 мас% вследствие интенсивного протекания гидрогенолиза C—C-связей [10, 14]. Модифицирование Pt компонентами носителя приводит к увеличению селективности. Важно подчеркнуть, что все основные примесные катионы — Ga, In и Cu, присутствующие в продукте взаимодействия активированного технического сплава с водой, модифицируют платиновые центры в реакциях дегидрирования алканов [15–18]. Данные модификаторы вводятся либо при формировании носителя, либо совместно с предшественником Pt. В условиях восстановительной предобработки (550–650°C) соединения металлов частично или полностью восстанавливаются с образованием с Pt либо твердых растворов (в случае Cu), либо сплавов (в случае Ga и In). При этом лишь интерметаллиды определенного состава обладают высокой дегидрирующей активностью [15, 16].

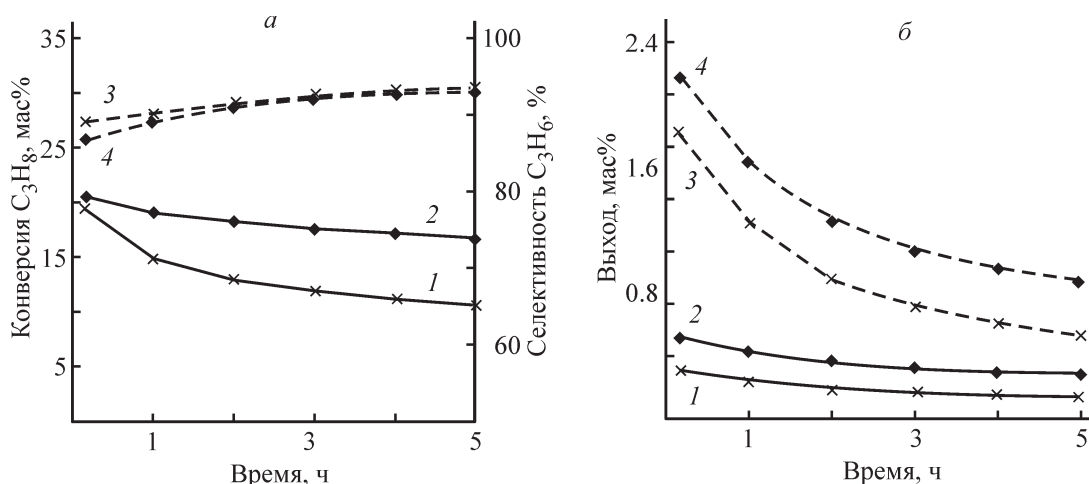


Рис. 6. Каталитические характеристики образцов 1% Pt/ Al_2O_3 (Ga-2) (2, 4) и 1% Pt/ Al_2O_3 -N1 (1, 3) в реакции дегидрирования пропана.

$T = 550^\circ C$, атмосферное давление, $H_2:C_3H_8 = 0.25$, массовая скорость подачи сырья $8 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Катализатор, полученный с использованием технического алюминиевого сплава, является менее активным и менее стабильным в выбранных реакционных условиях по сравнению катализатором на основе сплава А0, также модифицированного Ga-In эвтектикой (рис. 6). Как было показано выше, алюмооксидный носитель катализатора 1%Pt/ Al_2O_3 -N1 содержит большее количество модифицирующих металлов, и, возможно, в данном случае соотношение модификатор/платина и (или) условия предобработки являются неоптимальными. Для уточнения данных о максимально допустимом содержании компонентов-модификаторов при их совместном присутствии необходимо выяснение индивидуального влияния каждого из них на характеристики носителя и нанесенной Pt.

Важной задачей при создании водородных картриджей является регенерация загрязненной в процессе активирования алюминиевых сплавов Ga-In эвтектики, являющейся активирующим агентом. После проведения реакции активированных материалов с водой остатки эвтектики, загрязненные непрореагировавшими частицами, собираются на дне емкости. Для регенерации эвтектики образовавшийся осадок непрореагировавших частиц алюминия с эвтектикой объединяли с эвтектикой, которую удаляли с поверхности образцов после их активации как избыточную. Затем полученную смесь заливали дистиллированной водой при $T = 50-70^\circ C$. После выдержки в стеклянной емкости в течение нескольких суток происходило расслоение системы, а на поверхности формировался пористый слой смеси гидроксидов алюминия. Эвтектику отделяли и подвергали дополнительной

доочистке при $60^\circ C$ в стеклянной емкости дистиллированной водой при постоянном перемешивании. Критерием завершения очистки эвтектики от примесей, затрудняющих ее дальнейшее использование для активирования, было прекращение выделения газовых пузырьков. Затем полученную эвтектику отделяли от осадка и многократно промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, после чего высушивали при $T = 25^\circ C$. Регенерированная таким методом Ga-In эвтектика имела характерный зеркальный блеск, сохранявшийся в течение продолжительного времени.

Выводы

Побочный продукт, образующийся при взаимодействии активированных технических сплавов алюминия с водой в реакции получения H_2 , может быть использован (наряду с чистым алюминиевым сплавом) в качестве предшественника носителя катализаторов, поскольку обеспечивает формирование необходимых структурных и текстурных свойств оксидной фазы. Свойства платинового катализатора данной серии (на основе образца N1) близки к описанным в предыдущих работах авторов. Основными примесями в составе алюмооксидного носителя, полученного на основе активированных технических алюминиевых сплавов, являются металлы (Ga, In, Cu), способные взаимодействовать с Pt и изменять ее каталитические свойства в реакции дегидрирования пропана, обеспечивая высокую селективность образования пропилена. В то же время обнаруженный эффект дезактивации катализатора в данной реакции тре-

бует проведения дополнительных исследований для выяснения его причины и установления диапазона концентраций примесных металлов, при котором не происходит ухудшения текстурных и каталитических свойств катализатора.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Е. Н. Кудре за определение размера частиц методом лазерной дифракции, О. В. Маевской за участие в синтезе катализаторов, к.х.н. Л. Н. Степановой за их тестирование в каталитической реакции.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (проекты АААА-А21-12101139 0009-1, АААА-А21-12101149 0008-3).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

О. Б. Бельская — обобщение результатов экспериментальных исследований; А. И. Низовский — приготовление активированного алюминия, получение продукта его взаимодействия с водой; Т. И. Гуляева — выполнение экспериментов по низкотемпературной адсорбции азота, температурно-программируемого восстановления, хемосорбции водорода; И. В. Муромцев — выполнение экспериментов по рентгенофазовому анализу; В. И. Бухтияров — концепция работы.

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/0000-0002-2319-4990>
Муромцев Иван Владимирович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2210-0160>

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

Список литературы

- [1] Deng Z-Y., Ferreira J. M. F., Sakka Y. Hydrogen generation materials for portable applications // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. N 12. P. 3825–3834. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02800>
- [2] Ouyang L., Jiang J., Chen Zhu K. M., Liu Z. Hydrogen production via hydrolysis and alcoholysis of light metal-based materials: A Review // Nano-Micro Lett. 2021. V. 13. P. 134–164. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00657-9>
- [3] Wang H. Z., Leung D. Y. C., Leung M. K. H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys // Renew. Sust. Energ. Rev. 2009. V. 13. N 4. P. 845–853. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.02.009>
- [4] Parmuzina A. V., Kravchenko O. V. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 3073–3076. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.025>
- [5] Razavi-Tousi S. S., Szpunar J. A. Effect of addition of water-soluble salts on the hydrogen generation of aluminum in reaction with hot water // J. Alloys Compd. 2016. V. 679. P. 364–374. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.038>
- [6] 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 aluminum hydrogen energy industry // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. P. 778–782. <https://doi.org/10.1134/S107036320704038X>].
- [7] Trowell K. A., Goroshin S., Frost D. L., Bergthorson J. M. The use of supercritical water for the catalyst-free oxidation of coarse aluminum for hydrogen production // Sust. Energy Fuels. 2020. V. 4. N 11. P. 5628–5635. <https://doi.org/10.1039/d0se00996b>
- [8] Macanás J., Soler L., Candela A. M., Muñoz M., Casado J. Hydrogen generation by aluminum corrosion in aqueous alkaline solutions of inorganic promoters: The AlHidro process // Energy. 2011. V. 36. N 5. P. 2493–2501. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.01.041>
- [9] Тренихин М. В., Бубнов А. В., Низовский А. И., Дуплякин В. К. Взаимодействие эвтектики системы In-Ga с алюминием и его сплавами // Неорганические 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. 2006. V. 42. N 3. P. 256–260. <https://doi.org/10.1134/S0020168506030083>].

- [10] 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>].
- [11] Бельская О. Б., Низовский А. И., Гуляева Т. И., Леонтьева Н. Н., Бухтияров В. И. Катализаторы Pt/(Ga)Al₂O₃, полученные с использованием металлического алюминия, активированного галлием // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 1. С. 132–141.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820010132>
[Belskaya O. B., Nizovskii A. I., Gulyaeva T. I., Leont'eva N. N., Bukhtiyarov V. I. Catalysts Pt/(Ga)Al₂O₃ obtained using aluminum metal activated with gallium // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 1. P. 118–126.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220010139>].
- [12] 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., Tsyrul'nikov 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>].
- [13] Kwak J. H., Hu J. Z., Kim D. H., Szanyi J., Peden C. H. F. Penta-coordinated Al³⁺ ions as preferential nucleation sites for BaO on γ -Al₂O₃: An ultra-high-magnetic field ²⁷Al MAS NMR study // J. Catal. 2007. V. 251. P. 189–194.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.06.029>
- [14] Ma Z., Wu Z., Miller J. T. Effect of Cu content on the bimetallic Pt–Cu catalysts for propane dehydrogenation. Catalysis // Structure & Reactivity. 2017. V. 3. N 1–2. P. 43–53.
<http://dx.doi.org/10.1080/2055074X.2016.1263177>
- [15] Filez M., Redekop E. A., Poelman H., Galvita V. V., Meledina M., Turner S., Van Tendeloo G., Detavernier C., Marina G. B. One-pot synthesis of Pt catalysts based on layered double hydroxides: An application in propane dehydrogenation // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 1863–1869.
<https://doi.org/10.1039/c5cy01274k>
- [16] Wegener E. C., Wu Z., Tseng H-T., Gallagher J. R., Ren Y., Diaz R. E., Ribeiro F. H., Miller J. T. Structure and reactivity of Pt–In intermetallic alloy nanoparticles: Highly selective catalysts for ethane dehydrogenation // Catal. Today. 2018. V. 299. P. 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.054>
- [17] Tolek W., Suriye K., Praserthdam P., Panpranot J. Effect of preparation method on the Pt–In modified Mg(Al)O catalysts over dehydrogenation of propane // Catal. Today. 2020. V. 358. P. 100–108.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.047>
- [18] Passos F. B., Lopes I. S., Silva P. R. J., Saitovitch H. Hyperfine interactions studies on Pt–In/Nb₂O₅ catalysts // Catal. Today. 2003. V. 78. P. 411–417.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00308-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00308-5)
-