

УДК 54-36:546.924:544.726:544.723.5

Формирование платиновых центров на основных носителях типа слоистых двойных гидроксидов

О. Б. БЕЛЬСКАЯ^{1,2}, Л. Н. СТЕПАНОВА¹, Н. Н. ЛЕОНТЬЕВА¹, М. О. КАЗАКОВ¹, Т. И. ГУЛЯЕВА¹, С. В. ЧЕРЕПАНОВА³, А. В. ЛАВРЕНОВ¹, В. А. ЛИХОЛОБОВ^{1,2}

¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: obelska@ihcp.oscsbras.ru

²Омский государственный технический университет, проспект Мира, 11, Омск 644050 (Россия)

³Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Изложены результаты исследования взаимодействия анионных хлоридных комплексов Pt(IV) с алюмомагниевыми слоистыми гидроксидными в процессе синтеза катализаторов Pt/MgAlO_x. В качестве предшественников оксидных носителей использованы слоистые гидроксиды с различной природой межслоевых анионов (CO₃²⁻ и OH⁻) и соотношением Mg/Al (2–4). Природа межслоевого аниона является важным параметром, влияющим на количество закрепленной платины, состав поверхностных форм и место их локализации в структуре слоистого материала. При использовании гидроксидного носителя с карбонатным противоионом закрепление платины происходит с участием OH-групп гидроксидных слоев с адсорбцией на поверхности гидролизированных форм комплексов. Их восстановление приводит к образованию изометрических частиц платины с размерами 2–4 нм. При закреплении платиновых комплексов на алюмомагниевоом гидроксиде с межслоевыми анионами OH⁻ предшественник активного компонента в основном локализуется в межслоевом пространстве с последующим формированием частиц плоской морфологии протяженностью 50 нм и толщиной, близкой к межслоевому расстоянию в слоистом носителе (0.75 нм). При варьировании соотношения Mg/Al увеличение доли трехзарядного катиона алюминия вызывает изменения в структурных характеристиках и адсорбционных свойствах алюмомагниевоых гидроксидов и приводит к формированию оксидной фазы с более развитой поверхностью и большим объемом пор. Рост плотности положительного заряда и усиление электростатического взаимодействия способствуют адсорбции большего количества анионных комплексов платины (IV) и более прочному их взаимодействию с гидроксидными слоями. При изменении соотношения Mg/Al от 4 до 2 наблюдается увеличение дисперсности частиц нанесенной платины и рост активности катализаторов Pt/MgAlO_x в реакции дегидрирования пропана.

Ключевые слова: алюмомагниевоые слоистые гидроксиды, платина, дегидрирование пропана

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы Pt(Pd)/MgAlO_x, полученные с использованием алюмомагниевоых слоистых двойных гидроксидов (MgAl-СДГ) в качестве предшественника носителя, активно исследуются [1–10], поскольку востребованы не только в основном катализе (реакции конденсации спиртов и карбонильных соединений) [3, 4], но и в превращении углеводородов [5–10]. В первую очередь это относится к реакциям

дегидрирования легких алканов. Растущий спрос на алкены C₂–C₄ для производства полимеров определяет интерес к каталитическому дегидрированию и инициирует работы по созданию новых каталитических систем. Известно, что платина служит активным катализатором дегидрирования, особенно в присутствии модификаторов, таких как Sn, Zn, Ge, Pb и Re [11–19]. Для уменьшения олигомеризации образующихся алкенов и предотвращения коксообразования в данных ката-

лизаторах используются носители некислотного типа. К ним относятся ряд цеолитов, оксид алюминия, модифицированный катионами щелочных и щелочноземельных металлов и оксидом хрома, шпинели [15–25], а также смешанные алюмомагниевого оксиды $MgAlO_x$, образующиеся при прокаливании $MgAl$ –СДГ [7–10]. В этом ряду особенно привлекательны оксиды $MgAlO_x$ ввиду умеренной и легко регулируемой основности, высокой стабильности при окислительной регенерации и способности обеспечивать высокую дисперсность нанесенной платины.

Свойства алюмомагниевого оксидов определяются составом и устройством их предшественников – слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Известно, что СДГ (или гидротальцитоподобные соединения) имеют общую формулу $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$ и состоят из бруситоподобных слоев, в которых двухвалентные катионы M^{2+} частично изоморфно замещены трехвалентными катионами M^{3+} с близкими ионными радиусами (в случае $MgAl$ –СДГ катионы магния замещены катионами алюминия). При этом избыточный положительный заряд слоев компенсируется гидратированными анионами A^{n-} , находящимися в межслоевых пространствах. Анионы удерживаются за счет электростатического взаимодействия, поэтому обладают хорошей подвижностью и вполне взаимозаменяемы при обмене в пределах эквивалентности по заряду. Коэффициент $x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$. При этом слоистая структура существует в определенном диапазоне значений x : $0.2 \leq x \leq 0.33$. Важно, что смешанные оксиды, полученные при прокаливании СДГ до определенной температуры, обладают “эффектом памяти”, т. е. при контакте с водными растворами могут восстанавливать слоистую структуру. Таким образом, при использовании водных растворов предшественников для синтеза катализаторов их взаимодействие будет осуществляться с материалом слоистой структуры независимо от природы носителя (СДГ или полученного из него смешанного оксида). Учитывая особенности строения и свойства носителей данного типа, очевидно, что закономерности их взаимодействия с раствором платинохлористоводородной кислоты, которую обычно

используют в качестве предшественника платины при синтезе катализаторов, будут принципиально иными, нежели в случае процессов сорбции металлокомплекса на традиционных оксидных носителях. Основное различие заключается в возможности осуществлять обмен между межслоевыми анионами СДГ и анионными комплексами платины. В то же время в большинстве опубликованных исследований введение соединений платиновых металлов проводят по влагоемкости, используя минимальные количества растворов и не контролируя происходящие при закреплении процессы [26–28]. Обмен межслоевых анионов рассматривается в единичных работах, посвященных изучению анионообменных свойств гидротальцитоподобных соединений [28, 29], а введение в виде анионных форм соединения предшественника активного компонента катализатора до сих пор практически не исследовано.

Известно, что анионообменные свойства СДГ определяются двумя основными параметрами – составом гидроксидных слоев и устройством межслоевого пространства. Цель данной работы – исследование влияния природы межслоевого аниона СДГ (CO_3^{2-} и OH^-) и соотношения Mg/Al в гидроксидных слоях на взаимодействие металлокомплекс – носитель и свойства формирующихся платиновых центров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез СДГ с карбонатным противоионом ($MgAl-CO_3$) заключался в соосаждении гидроксидов магния и алюминия из разбавленных растворов нитратов при их взаимодействии с растворами, содержащими карбонат- и гидроксид-ионы. При изменении концентрации металлов получены СДГ с различным соотношением Mg/Al . Во время синтеза поддерживались постоянные значения кислотности растворов (рН 10) и температуры (60 °С). Полученный осадок промывали большим количеством дистиллированной воды, фильтровали и сушили в течение 16 ч при температуре 80 °С. Для получения образца, содержащего преимущественно межслоевые анионы OH^- ($MgAl-OH$), исходный носитель ($MgAl-CO_3$) прокаливали при 600 °С и снова гидратировали. Температура прокалывания выбрана

на основании данных термического анализа и соответствует завершению процесса формирования оксидной фазы. Для исследования с помощью физико-химических методов и сорбционных измерений образцы $MgAl-CO_3$ и $MgAl-OH$ предварительно высушивали при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч.

Сорбцию $H_2[PtCl_6]$ проводили из избытка водных растворов при комнатной температуре. Концентрацию растворов варьировали в зависимости от необходимого содержания металла в образце. В растворах после сорбции металлокомплекса контролировали содержание платины (спектрофотометрическим методом) и компонентов носителя Mg, Al (методы OES ICP, Varian 710-ES и атомно-абсорбционной спектроскопии, AA6300 SHIMADZU).

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматизированном CuK_α -излучении, интервал углов дифракции $2\theta = 5-80^\circ$. Шаг сканирования составлял 0.05° , время интегрирования сигнала 5 с/шаг.

Измерения изотерм адсорбции – десорбции азота при 77.4 K проводили на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020 Micromeritics. Диапазон равновесных относительных давлений составлял $P/P_0 = 10^{-3}-0.996$. Расчеты удельной поверхности по БЭТ ($S_{БЭТ}$) выполнялись в интервале равновесных относительных давлений паров азота $P/P_0 = 0.05-0.25$ по изотерме адсорбции. Для получения дифференциальных характеристик кривых распределения пор по размерам (КРПР) применяли метод ВЖН для адсорбционной ветви изотерм. В расчетах использовалась цилиндрическая модель несвязанных пор.

Для исследования процесса термического разложения образцов СДГ применяли метод ТГ–ДТА. Измерения выполняли на приборе STA-449C Jupiter (Netzsch) в динамическом режиме в среде воздуха при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Адсорбционные измерения диоксида углерода проводили на объемной вакуумной статической автоматизированной установке Sorptomatic-1900. Перед измерением образцы тренировали в вакууме (10^{-2} мм рт. ст.) при $300\text{ }^\circ\text{C}$. Для определения наличия в образце микропор изотермы адсорбции диоксида углерода получали при $0\text{ }^\circ\text{C}$ в области относительных давлений $P/P_0 = 4 \cdot 10^{-5}-0.030$. Дан-

ное измерение необходимо для корректного сравнения образцов при определении их емкости по CO_2 . Для оценки основных свойств носителя использована адсорбция CO_2 при повышенной температуре. Исходя из изотермы адсорбции диоксида углерода, полученной до $P = 1$ атм при температуре $30\text{ }^\circ\text{C}$, рассчитывали общую емкость образца по данному газу (физически и химически адсорбированный CO_2). Затем образец вакуумировали до 10^{-2} мм рт. ст. при этой же температуре в течение 1 ч (удаление физически адсорбированных молекул) и получали вторую изотерму. По разности количества адсорбированного CO_2 определяли ту его часть, которая удерживалась на поверхности благодаря ее химической природе. Далее для оценки силы основных центров стадию вакуумирования проводили при температурах 100, 200 и $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Спектры ^{195}Pt ЯМР ВМУ получены на ЯМР-спектрометре Avance-400 (Bruker) с применением многоядерного датчика SB4 (MAS). Исследуемые образцы помещали в 4-мм роторы из оксида циркония и раскручивали под “магическим” углом ($54^\circ44'$) с частотой 10^4 Гц. В качестве внешнего эталона использовался водный раствор $H_2[PtCl_6]$ с концентрацией 0.03 моль/л. Длительность импульса 13 мкс, время задержки перед началом оцифровки 16 мкс, время повторения импульсов 0.7 с, ширина “окна” 70 кГц, число точек на спектр 16 000, общее количество импульсов 4096.

Методом термопрограммируемого восстановления (ТПВ) исследовали динамику восстановления адсорбированных комплексов на приборе AutoChem-2920 (Micromeritics). Процесс ТПВ после установления базовой линии проводили в токе смеси 10 об. % H_2 –Ar до температуры $550\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. В восстановленных образцах определяли дисперсность платины методом импульсной хемосорбции молекул H_2 при комнатной температуре, исходя из стехиометрии $[Pt]/[H_2] = 1 : 1$.

Реакцию дегидрирования пропана проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (загрузка 1 г) при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$, атмосферном давлении, мольном соотношении $H_2/C_3H_8 = 0.25$ и массовой скорости подачи сырья $4\text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$. Условия предобработки катализаторов перед ре-

акцией включали прокалку в воздухе и восстановление в токе водорода при 550 °С. Длительность каждого эксперимента составляла 5 ч. Составы продуктов анализировали в режиме on line с использованием газового хроматографа Хромос ГХ-1000, снабженного колонкой Rt-Alumina PLOT (длина 50 м) и пламенно-ионизационным детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы межслоевого аниона на механизм закрепления металлокомплексного предшественника и свойства нанесенной платины

На сегодняшний день сложилось упрощенное представление о механизмах взаимодействия анионов со слоистыми гидроксидами металлов типа гидротальцита. Предполагается, что анионы участвуют в обмене с межслоевыми анионами и ОН-группами бруситоподобных гидроксидных слоев с образованием ионно-ковалентных связей с атомами металла [30]. Возможность реализации анионообменного механизма определяется природой межслоевого аниона СДГ. Как правило, в качестве исходного материала используют СДГ, близкие по составу к природному гидротальциту и содержащие в межслоевом пространстве карбонат-ионы. Их синтез методом соосаждения из соответствующих растворов солей с использованием в качестве осадителя карбоната натрия отличается простотой и хорошей воспроизводимостью [30, 31]. В то же время экспериментально обнаружена низкая подвижность анионов CO_3^{2-} : они легко вытесняются из межслоевых пространств другие анионы, но обладают низкой способностью к ионообменному замещению. Известны попытки объяснить данный факт образованием сетки водородных связей между ионами CO_3^{2-} и молекулами воды [32]. Однако образование водородных связей характерно для многих анионов и вряд ли может привести к полному их исключению из обменного процесса. Скорее всего, наблюдаемый результат может быть связан с взаимодействием карбонат-ионов с ОН-группами гидроксидных слоев с образованием связи $\text{M} - \text{OCO}_2^-$. При ее образовании сохраняется один из зарядов аниона, который участвует в компенсации избы-

точного положительного заряда слоев. Возможность моно- и бидентантной координации карбонатных групп также подтверждена в работе [33] при исследовании процессов дегидратации межслоевого пространства гидротальцитов.

Низкая обменная емкость карбонатной формы MgAl-СДГ с соотношением Mg/Al = 3 : 1 установлена и по отношению к двухзарядным анионным хлоридным комплексам платины [34]. При этом при взаимодействии с $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ структурные свойства СДГ, характеризующие слоистый материал, оставались без изменений. Однако хлорплатинат можно закрепить в межслоевом пространстве с помощью специальных приемов. Один из них заключается в том, что $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ вводят в процессе восстановления слоистой структуры при гидратации смешанного оксида в водном растворе металлокомплекса. Кроме того, возможно предварительное введение других анионов, обладающих хорошими обменными свойствами [35]. Так, ранее нами было показано, что при гидратации алюмомагниевого смешанного оксида в дистиллированной воде в межслоевом пространстве содержатся преимущественно ионы OH^- , а их последующий обмен на $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ близок к максимально возможному. Замена межслоевых анионов CO_3^{2-} на OH^- приводит к структурным изменениям СДГ: изменяется положение базального рефлекса d_{003} , типичного для данных систем и характеризующего слоистую структуру. Уменьшение значения d_{003} от 0.78 до 0.77 нм [34] подтверждает изменение состава межслоевого пространства, а именно уменьшение размера межслоевого аниона. Однако последующая сорбция анионного комплекса платины приводит к увеличению значения параметра d_{003} от 0.77 до 0.79 нм, что согласуется с представлением о закреплении $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в межслоевом пространстве посредством анионного обмена.

Целенаправленный синтез и использование слоистых носителей с различными анионообменными свойствами позволяют селективно реализовать различные механизмы закрепления платиновых комплексов. Так, авторами установлено [34], что при взаимодействии $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ с MgAl- CO_3 закрепление металлокомплекса с большей вероятностью будет осуществляться с участием ОН-групп гидроксидных слоев с формированием на поверхности

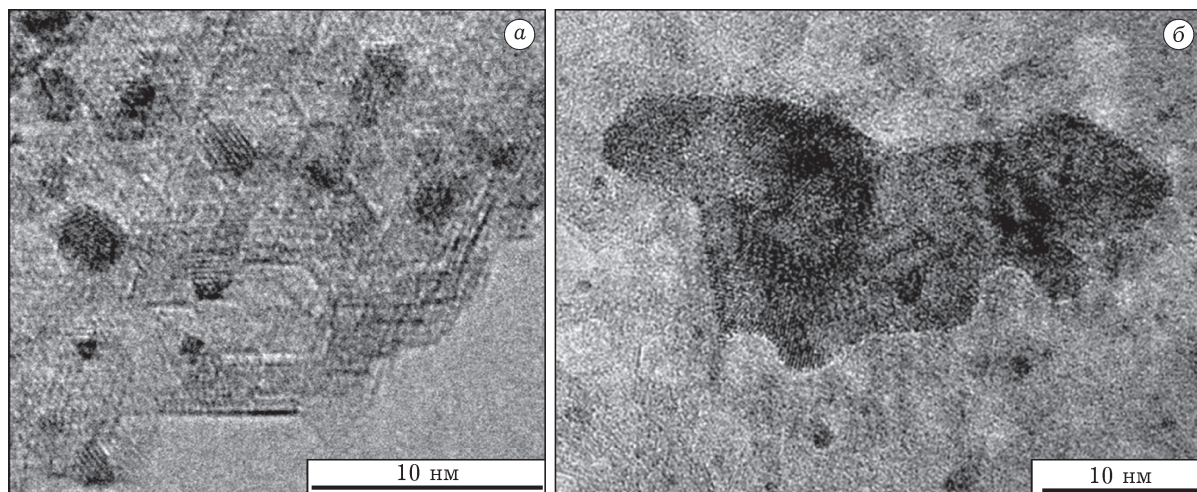


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов: а – Pt/MgAlO_x (предшественник MgAl-CO₃) после восстановительной обработки при 450 °С в течение 2 ч, содержание Pt 7.8 мас. %; б – Pt/MgAlO_x (предшественник MgAl-OH) то же, содержание Pt 10.2 мас. % [34].

гидролизированных форм платиновых комплексов. В результате после восстановительной обработки происходит формирование изометричных частиц платины с размерами 2–4 нм (рис. 1, а), расположенных на поверхности алюмомагниевого оксида.

При взаимодействии хлорплатината с MgAl-OH межслоевые ионы OH⁻ легко замещаются двухзарядными комплексными анионами [PtCl₆]²⁻, а в восстановленных образцах при незначительной доле мелких изометричных частиц платина преимущественно присутствует в составе более крупных частиц плоской морфологии (см. рис. 1, б). Этот факт указывает на то, что формирование платиновых частиц происходит в стесненных условиях слоистой структуры. Протяженность таких плоских частиц достигает 50 нм, а толщина по величине близка к межслоевому расстоянию ($d_{003} = 0.75$ нм) в исходном алюмомагниевоом гидроксиде MgAl-OH.

Выявление различий в механизмах закрепления металлокомплексов на MgAl-СДГ в гидроксидной и карбонатной формах выполнено с использованием метода ¹⁹⁵Pt ЯМР ВМУ. Известно, что данный метод позволяет получать информацию о составе адсорбированных комплексов и о характере их взаимодействия с поверхностью [36, 37]. При исследовании комплексов [PtCl₆]²⁻, адсорбированных на поверхности носителя, установлено, что сигналы

¹⁹⁵Pt ЯМР наблюдаются лишь в том случае, если октаэдрическая симметрия комплексов при адсорбции сохраняется или искажается слабо. Так, при координационном закреплении комплекса на оксиде алюминия, когда один или несколько хлоридных лигандов аниона [PtCl₆]²⁻ заменяются на гидроксильные группы носителя, наблюдается либо значительное уменьшение интенсивности и уширение пиков либо ЯМР-сигналы не детектируются. Именно такая ситуация имеет место при адсорбции комплексов на MgAl-СДГ с карбонатными противоионами. На поверхности присутствуют гидролизированные формы платиновых комплексов (согласно данным ЭСДО [34]), а сигналы ¹⁹⁵Pt ЯМР данных комплексов получить не удалось. Данный результат подтверждает предположение о координационном закреплении платиновых комплексов с участием OH-групп гидроксидных слоев.

В то же время при использовании в качестве носителя MgAl-OH в спектре имеется интенсивный пик, соответствующий хлоридному комплексу [PtCl₆]²⁻, и сигнал с низкой интенсивностью, положение которого характерно для монозамещенных хлорогидроксиокомплексов [PtCl₅(OH)]²⁻ [36, 37] (рис. 2). Следовательно, реализуемый тип связи комплексов платины (IV) с поверхностью данного носителя не вызывает заметных изменений в химическом составе комплекса и искажений в его гео-

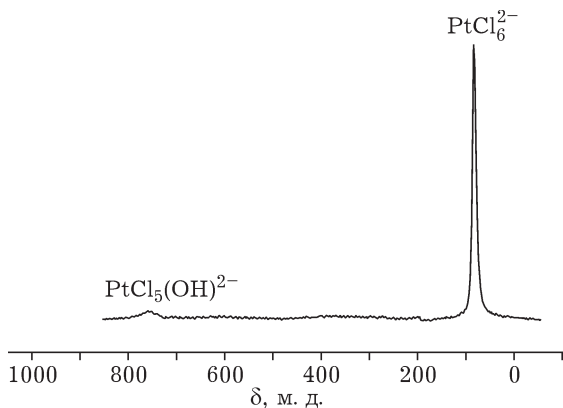


Рис. 2. Спектр ^{195}Pt ВМУ ЯМР комплексов платины (IV), адсорбированных на MgAl-OH . Образец высушен при 25°C в течение 48 ч, содержание платины 10 мас. %.

метрии и может быть отнесен к слабому электростатическому взаимодействию.

Необходимо отметить, что в результате различий в механизме закрепления и локализации предшественника на MgAl-СДГ с межслоевыми анионами OH^- и CO_3^{2-} формируются платиновые центры, различающиеся дисперсным состоянием платины и каталитическими свойствами. Дисперсность нанесенной платины определена для образцов $0.3\text{Pt}/\text{MgAlO}_x$ (содержание Pt 0.3 мас. %) с одинаковым химическим составом и различающиеся только устройством гидроксидного предшественника носителя. Образцы предварительно прокаливали при 550°C и восстанавливали в водороде при 550°C . Из данных хемосорбции молекул водорода следует, что дисперсность платиновых частиц составляет 73 % для образца $0.3\text{Pt}/\text{MgAlO}_x(\text{CO}_3^{2-})$, полученного с использованием MgAl-CO_3 , и уменьшается до 23 % в случае преимущественного закрепления хлорплатината в межслоевом пространстве носителя при использовании MgAl-OH . При этом при меньшей дисперсности платины образец $0.3\text{Pt}/\text{MgAlO}_x(\text{OH}^-)$ обладает более высокой дегидрирующей активностью (рис. 3). Кроме того, данный катализатор более стабилен. Так, в присутствии образца $0.3\text{Pt}/\text{MgAlO}_x(\text{OH}^-)$ степень превращения пропана в течение 5 ч работы снижается на 20.5 отн. %, в то время как для образца $0.3\text{Pt}/\text{MgAlO}_x(\text{CO}_3^{2-})$ она уменьшается на 33.2 отн. %.

Таким образом, выбор межслоевого аниона позволяет реализовать необходимый механизм взаимодействия металлокомплекс – носитель и изменять область локализации предшественника активного компонента при его адсорбции. В результате при одинаковом химическом составе образцов Pt/MgAlO_x можно получать частицы нанесенной платины, принципиально отличающиеся размером, морфологией и каталитическими свойствами в условиях модельной реакции.

Влияние соотношения Mg/Al в двойных слоистых гидроксидах на формирование платиновых центров катализатора Pt/MgAlO_x

Соотношение двух- и трехзарядных катионов в гидроксидных слоях определяет емкость межслоевого пространства и прочность взаимодействия гидроксидных слоев с межслоевыми анионами. Для исследования адсорбции платиновых комплексов приготовлены алюмомагниево-гидроксиды в карбонатной форме MgAl-CO_3 с последующим переводом их в MgAl-OH через стадию гидратации смешанного оксида в воде. Соотношение метал-

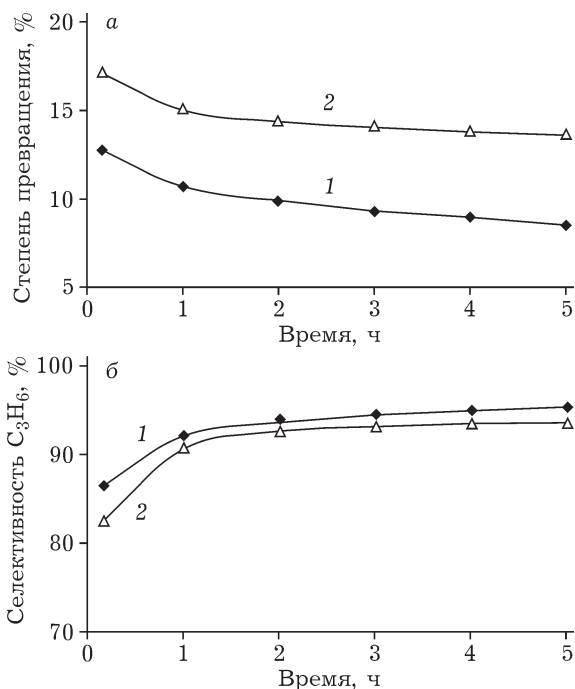


Рис. 3. Степень превращения пропана (а) и селективность образования пропилена (б) на образцах $0.3\text{Pt}/\text{MgAlO}_x(\text{CO}_3^{2-})$ (1) и $0.3\text{Pt}/\text{MgAlO}_x(\text{OH}^-)$ (2). Содержание платины 0.3 мас. %.

ТАБЛИЦА 1

Структурные характеристики образцов MgAl-СДГ, содержащих различные противоионы, при варьировании соотношения катионов

Образцы	Mg/Al	d_{003} , нм	a , нм	c , нм	L_a , нм	L_c , нм
MgAl-CO ₃	2.2	0.76	0.304	2.28	19.8	13.4
MgAl-CO ₃	3.1	0.783	0.306	2.35	16.7	12.1
MgAl-CO ₃	4.0	0.789	0.307	2.38	11.9	8.1
MgAl-OH	2.2	0.756	0.305	2.28	13.2	8.0
MgAl-OH	3.1	0.759	0.308	2.32	8.4	6.5
MgAl-OH	4.0	0.779	0.308	2.36	7.8	5.7
[PtCl ₆]/MgAl-OH*	2.2	0.766	0.305	2.29	15.0	9.0
[PtCl ₆]/MgAl-OH*	3.1	0.778	0.307	2.33	11.0	2.0
[PtCl ₆]/MgAl-OH*	4.0	0.798	0.310	2.38	-	-

*Содержание Pt в образцах [PtCl₆]/MgAl-OH 12 мас. % в пересчете на прокаленный при 600 °С образец.

лов M^{2+}/M^{3+} варьировали в диапазоне 2–4. Изменение соотношения Mg^{2+}/Al^{3+} привело к заметным изменениям структурных характеристик СДГ. Из данных табл. 1 следует, что при увеличении доли Mg наблюдается смещение базальных рефлексов d_{003} и d_{006} в сторону меньших углов и, как следствие, увеличение параметра c . Это связано с уменьшением электростатического взаимодействия между положительно заряженными бруситоподобными слоями и межслоевыми пространствами [30]. Кроме того, рефлекс d_{110} смещается в сторону меньших углов, что выражается в увеличении параметра решетки a вследствие различий в размерах ионных радиусов магния (0.078 нм) и алюминия (0.057 нм). Увеличение содержания магния также способствует уменьшению размеров кристаллитов во всех направлениях, что выражается в увеличении полуширины как базальных

рефлексов d_{003} и d_{006} , так и рефлексов d_{110} и d_{113} . Данная тенденция характерна для СДГ как в карбонатной, так и в гидроксидной формах (см. табл. 1).

Соотношение M^{2+}/M^{3+} (заряд гидроксидных слоев) в СДГ во многом определяет процесс формирования порового пространства оксидной фазы, образующийся после высокотемпературной обработки, а также ее кислотно-основные свойства. По мере уменьшения прочности взаимодействия гидроксидных слоев с межслоевыми анионами при увеличе-

ТАБЛИЦА 2

Основные текстурные характеристики исследуемых образцов алломагниевого оксидов по данным адсорбции азота. Предварительная прокалка образцов при 600 °С

Образцы	Mg/Al	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{адс}$, см ³ /г	D , нм
MgAlO _x (CO ₃)	2.2	264	1.02	15.4
MgAlO _x (CO ₃)	3.1	242	0.63	10.4
MgAlO _x (CO ₃)	4.0	171	0.38	8.9
MgAlO _x (OH)	2.2	270	0.51	7.5
MgAlO _x (OH)	3.1	220	0.29	5.3
MgAlO _x (OH)	4.0	149	0.30	8.0

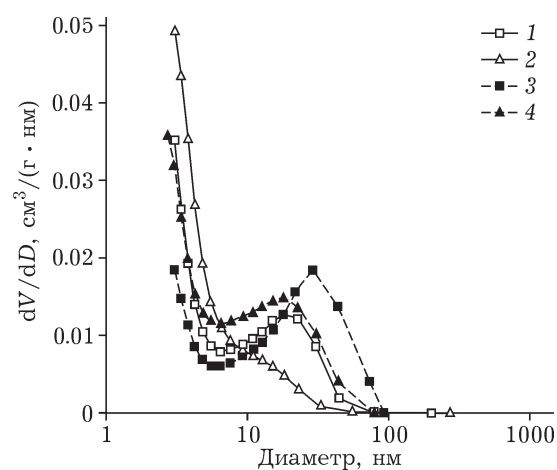


Рис. 4. Кривые распределения пор по размерам, построенные по адсорбционной ветви для образцов MgAlO_x с соотношением Mg/Al = 2 : 1 (1, 3) и 3 : 1 (2, 4), полученных из предшественников MgAl-СДГ с противоионами OH⁻ (1, 2) и CO₃²⁻ (3, 4). Образцы прокалены при 600 °С; размеры диаметров пор приведены в логарифмических координатах.

нии содержания магния происходит уменьшение удельной поверхности и суммарного объема пор алюмомагниевого оксидов (табл. 2), а максимумы кривых распределения пор по размерам смещаются в область меньших значений (рис. 4).

Так, при прокаливании образца $\text{MgAl}-\text{CO}_3$ с соотношением $\text{Mg}/\text{Al} = 2 : 1$ формируется оксидная фаза, характеризующаяся широким распределением пор по размерам в области 10–100 нм (доля мезопор в этой области составляет 90 %) с выраженным максимумом при 29 нм (см. рис. 4). Увеличение соотношения Mg/Al до 3 : 1 приводит к снижению доли крупных мезопор: основная доля пор приходится на область 6–40 нм (около 70 %) с максимумом 18 нм. При $\text{Mg}/\text{Al} = 4 : 1$ наблюдается более однородная КРПР: доля мезопор в области до 30 нм составляет 70–80 % с максимумами около 13 и 4 нм. В случае преобладания в межслоевом пространстве анионов OH^- , обладающих меньшим размером по сравнению с анионами CO_3^{2-} , уменьшаются значения ряда текстурных параметров (см. табл. 2). Однако тенденция влияния на них соотношения M^{2+}/M^{3+} сохраняется (см. рис. 4).

Влияние соотношения Mg/Al на основные свойства алюмомагниевого оксидов исследовано с использованием метода адсорбции CO_2 [38, 39]. Из данных рис. 5 следует, что более

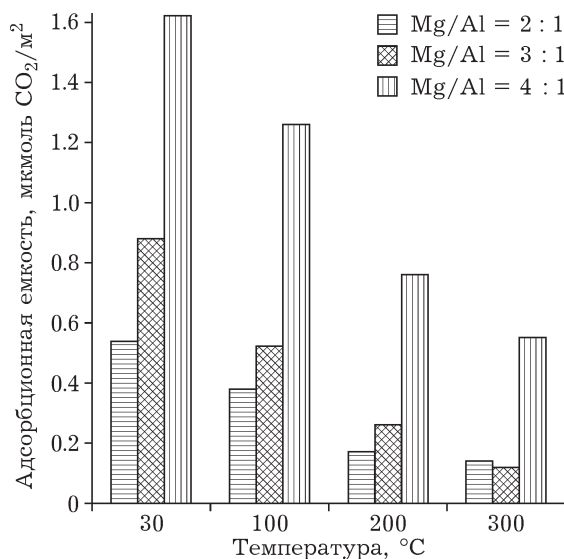


Рис. 5. Адсорбционная емкость по CO_2 для образцов MgAlO_x с различным соотношением Mg/Al . Температура адсорбции 30 °C, температура десорбции 30, 100, 200, 300 °C.

высокой емкостью по диоксиду углерода характеризуется образец с максимальным содержанием магния ($\text{Mg}/\text{Al} = 4 : 1$). Хотя при увеличении температуры вакуумирования общее количество поверхностных центров, способных удерживать CO_2 , уменьшается, даже в наиболее жестких условиях вакуумирования (300 °C) присутствуют центры прочной хемосорбции. Если для образцов с соотношением $\text{Mg}/\text{Al} = 2 : 1$ и 3 : 1 количество таких центров почти одинаково, то для образца с $\text{Mg}/\text{Al} = 4 : 1$ оно в четыре раза выше. Сопоставление данных ТПД CO_2 и ИКС показало [40], что при температуре обработки ниже 100 °C полностью удаляются бикарбонатные формы, адсорбированные на слабоосновных центрах. При 300 °C удаляются прочно адсорбированные бидентатные формы молекулы CO_2 .

Введение платиновых комплексов в структуру СДГ осуществлялось при использовании $\text{MgAl}-\text{OH}$ с различным соотношением Mg/Al . Показано, что обмен с межслоевыми анионами OH^- способствует заметному увеличению межплоскостного расстояния СДГ (см. табл. 1). Увеличение межплоскостного расстояния при уменьшении доли алюминия (и, следовательно, избыточного положительного заряда) и близком содержании металлокомплекса в слоях может указывать на уменьшение прочности взаимодействия металлокомплекс – носитель. Данный эффект в дальнейшем способен влиять на процесс формирования частиц нанесенной платины.

Так, с использованием метода ТПВ установлено, что с увеличением доли алюминия от 0.2 ($\text{Mg}/\text{Al} = 4 : 1$) до 0.33 ($\text{Mg}/\text{Al} = 2 : 1$) и величины положительного заряда слоя процесс восстановления платины затрудняется: максимум ТПВ-пика смещается от 205 до 240 °C. При этом, несмотря на более высокую температуру восстановления, усиление взаимодействия

ТАБЛИЦА 3

Дисперсность платины (D) по данным хемосорбции H_2 для образцов Pt/MgAlO_x с различным соотношением Mg/Al . Содержание платины 0.3 мас. %

Образцы	Mg/Al	D , %
0.3Pt/MgAlO _x (OH)	2 : 1	44
0.3Pt/MgAlO _x (OH)	3 : 1	33
0.3Pt/MgAlO _x (OH)	4 : 1	21

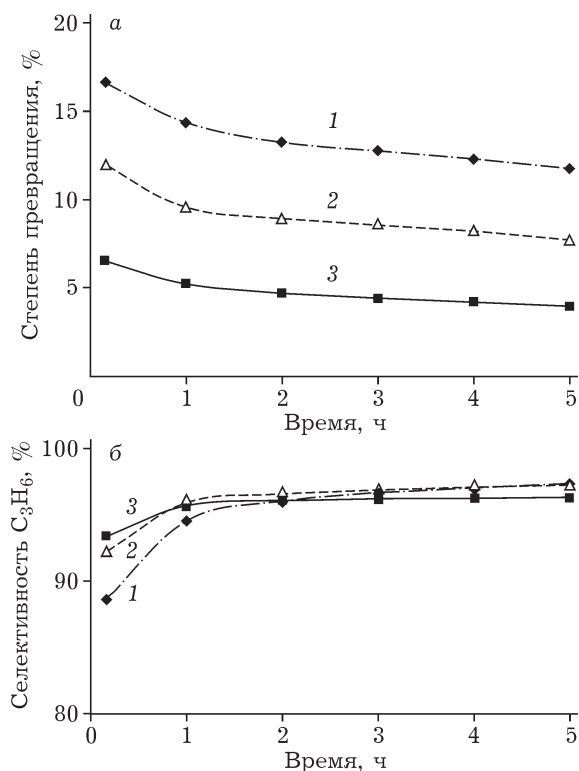


Рис. 6. Степень превращения пропана (а) и селективность образования пропилена (б) на образцах $0.3Pt/MgAlO_x$ с различным соотношением Mg/Al: 2 : 1 (1), 3 : 1 (2), 4 : 1 (3).

металлокомплекс – носитель приводит к формированию более дисперсных частиц платины (табл. 3). Различие в дисперсности определило и различие в активности полученных образцов. Из данных рис. 6 следует, что наибольшие значения степени конверсии в течение всего времени эксперимента наблюдаются для образца с максимальным содержанием алюминия с $D = 44\%$ (см. рис. 6, а). По мере уменьшения дисперсности и количества реакционных центров активность образцов снижается.

По селективности в образовании различных продуктов реакции исследованные образцы различаются лишь в начальный период эксперимента (в течение первого часа проведения реакции). При этом образец с соотношением Mg/Al = 2 : 1, обладающий менее основными свойствами, характеризуется повышенной активностью в нецелевых реакциях гидрогенолиза связей C–C с образованием метана, этана и этилена. Однако в стационарных условиях значения селективности исследованных образцов для образования целевого продукта (пропилена) выравниваются и составляют 96–97 % (см. рис. 6, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен синтез алюмомагниевого слоистых гидроксидов с различным соотношением Mg/Al и природой межслоевого аниона. Установленные различия в основных структурных параметрах СДГ связаны как с природой противоиона, так и с соотношением двух- и трехзарядных катионов в гидроксидных слоях. При переходе от СДГ в карбонатной форме ($MgAl-CO_3$) к СДГ в гидроксидной форме ($MgAl-OH$) при одинаковом соотношении Mg/Al = 3 : 1 основным результатом является уменьшение размера межслоевого аниона, что приводит к уменьшению межслоевого расстояния. Хорошие обменные свойства OH^- -противоиона способствуют закреплению хлоридных комплексов платины (IV) в межслоевом пространстве СДГ посредством электростатического взаимодействия с бруситоподобными слоями. Последующее восстановление платины в стесненных условиях слоистой структуры приводит к формированию платиновых центров, характеризующихся более высокой активностью и стабильностью в условиях модельной реакции дегидрирования пропана.

Увеличение доли алюминия в гидроксидных слоях способствует повышению плотности положительного заряда и усилению электростатического взаимодействия. Вследствие этого наблюдается уменьшение межслоевого расстояния в присутствии межслоевых анионов одной природы. Из образцов MgAl–СДГ с повышенным содержанием алюминия и большим содержанием анионов в межслоевом пространстве формируется оксидная фаза с наиболее развитой поверхностью и объемом пор. Кроме того, увеличение доли алюминия в составе MgAl–OH способствует анионному обмену межслоевых анионов носителя на анионные комплексы платины (IV). При этом происходит не только адсорбция большего количества комплексов, но и более прочное их взаимодействие со слоистым носителем. Как следствие, в ходе последующей восстановительной обработки формируются более дисперсные частицы платины. В результате катализаторы $0.3Pt/MgAlO_x$ с соотношением Mg/Al ~ 2 : 1 демонстрируют наиболее высокую дегидрирующую активность в ряду исследованных образцов.

Авторы выражают благодарность О. В. Маевской за участие в синтезе образцов, Г. Г. Савельевой за проведение адсорбционных измерений, В. П. Талзи за исследование образцов методом ^{195}Pt ВМУ ЯМР, Н. В. Антоничевой за выполнение термического анализа, а также Т. В. Киреевой и А. В. Шиловой за элементный анализ синтезированных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Beaudot P., De Roy M. E., Besse J. P. // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177. P. 2691–2698.
- 2 Basile F., Fornasari G., Gazzano M., Vaccari A. // *Appl. Clay Sci.* 2000. Vol. 16. P. 185–200.
- 3 Narayanan S., Krishna K. // *Appl. Catal. A.* 1998. Vol. 174, No. 1–2. P. 221–229.
- 4 Lorret O., Morandi S., Prinetto F., Ghiotti G., Tichit D., Durand R., Coq B. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. Vol. 103. P. 48–56.
- 5 Kazansky V. B., Borovkov V. Yu., Derouane E. G. // *Catal. Lett.* 1993. Vol. 19. P. 327–331.
- 6 Albertazzi S., Busca G., Finocchio E., Glockler R., Vaccari A. // *J. Catal.* 2004. Vol. 223. P. 372–381.
- 7 Galvita V., Siddiqi G., Sun P., Bell A. T. // *J. Catal.* 2010. Vol. 271. P. 209–219.
- 8 Sun P., Siddiqi G., Chi M., Bell A. T. // *J. Catal.* 2010. Vol. 274. P. 192–199.
- 9 Siddiqi G., Sun P., Galvita V., Bell A. T. // *J. Catal.* 2010. Vol. 274. P. 200–206.
- 10 Armendáriz H., Guzmán A., Toledo J. A., Llanos M. E., Vázquez A., Aguilar-Ríos G. // *Appl. Catal. A.* 2001. Vol. 211. P. 69–80.
- 11 Buyanov R. A., Pakhomov N. A. // *Kinet. Catal.* 2001. Vol. 42, No. 1. P. 64–75.
- 12 Bocanegra S. A., de Miguel S. R., Borbath I., Margitfalvi J. L., Scelza O. A. // *J. Mol. Catal. A.* 2009. Vol. 301. P. 52–60.
- 13 Yu C., Xu H., Ge Q., Li W. // *J. Mol. Catal. A.* 2007. Vol. 266. P. 80–87.
- 14 Yu C., Ge Q., Xu H., Li W. // *Appl. Catal. A.* 2006. Vol. 315. P. 58–67.
- 15 Silvestre-Albero J., Sanchez-Castillo M. A., He R., Sepulveda-Escribano A., Rodriguez-Reinoso F., Dumesic J. A. // *Catal. Lett.* 2001. Vol. 74, No. 1–2. P. 17–25.
- 16 Nawaz Z., Tang X., Zhang Q., Wang D., Fei W. // *Catal. Comm.* 2009. Vol. 10. P. 1925–1930.
- 17 Katranas T. K., Triantafyllidis K. S., Vlessidis A. G., Evmiridis N. P. // *Catal Lett.* 2007. Vol. 118. P. 79–85.
- 18 Zhang S., Zhou Y., Zhan Y., Huang L. // *Catal. Lett.* 2010. Vol. 135. P. 76–82.
- 19 Casella M. L., Siri G. J., Santori G. F., Ferretti O. A. // *Langmuir.* 2000. Vol. 16. P. 5639–5643.
- 20 Gascon J., Tellez C., Herguido J., Menendez M. // *Appl. Catal. A.* 2003. Vol. 248. P. 105–116.
- 21 Rombi E., Cutrufello M. G., Solinas V., De Rossi S., Ferraris G., Pistone A. // *Appl. Catal. A.* 2003. Vol. 251. P. 255–266.
- 22 Lobera M. P., Tellez C., Herguido J., Menerndez M. // *Appl. Catal. A.* 2008. Vol. 349. P. 156–164.
- 23 Bocanegra S. A., Castro A. A., Guerrero-Ruiz A., Scelza O. A., de Miguel S. R. // *Chem. Eng. J.* 2006. Vol. 118. P. 161–166.
- 24 Bocanegra S. A., Guerrero-Ruiz A., de Miguel S. R., Scelza O. A. // *Appl. Catal. A.* 2004. Vol. 277. P. 11–22.
- 25 Bocanegra S. A., Ballarini A. D., Scelza O. A., de Miguel S. R. // *Materials Chem. and Phys.* 2008. Vol. 111. P. 534–541.
- 26 Fornasari G., Glockler R., Vaccari A. // *Appl. Clay Sci.* 2005. Vol. 29. P. 258–266.
- 27 Gandao Z., Coq B., Menorval L. C., Tichit D. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. Vol. 147. P. 395–406.
- 28 Лукашин А. В., Чернышева М. В., Вертегель А. А., Третьяков Ю. Д. // *Докл. РАН.* 2003. Т. 388, № 2. С. 200–204.
- 29 Miyata S. // *Clays Clay Min.* 1983. Vol. 31, No. 4. P. 305–311.
- 30 Cavani F., Trifiro Fr., Vaccari A. // *Catal. Today.* 1991. Vol. 11. P. 173–301.
- 31 He J., Wei M., Li B., Kang Y., Evans D.G., Duan X. // *Struct. Bond.* 2006. Vol. 119. P. 89–119.
- 32 Gutmann N., Muller B. // *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 122, No. 1. P. 214–220.
- 33 Costa D. G., Rocha A. B., Souza W. F., X. Chiaro S. S., Leitão A. A. // *J. Phys. Chem.* 2012. Vol. 116. P. 13679–13687.
- 34 Бельская О. Б., Гуляева Т. И., Леонтьева Н. Н., Зайковский В. И., Ларина Т. В., Киреева Т. В., Доронин В. П., Лихолобов В. А. // *Кинетика и катализ.* 2011. Т. 52, № 6. С. 899–909.
- 35 Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Guého C. // *Handbook of Clay Science.* Chapter 13.1. P. 1021–2095.
- 36 Shelimov B. N., Lambert J.-F., Che M., Didillon B. // *J. Catal.* 1999. Vol. 185, No. 2. P. 462–478.
- 37 Shelimov B. N., Lambert J.-F., Che M., Didillon B. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. Vol. 158, No. 1. P. 91–99.
- 38 Nam S. S., Kim H. K., Ishan G., Choiane M. J., Lee K. W. // *Appl. Catal. A.* 1999. Vol. 179. P. 155–163.
- 39 Salvador R., Casal B., Yates M., Martín-Luengo M. A., Ruiz-Hitzky E. // *Appl. Clay Sci.* 2002. Vol. 22. P. 103–113.
- 40 Di Cosimo J. I., Diez V. K., Xu M., Iglesia E., Apesteguía C. R. // *J. Catal.* 1998. Vol. 178. P. 499–510.